

# ТЕХНОЛОГІЧНІ ТА КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ УТВОРЕННЯ СУСПЕНЗІЇ ТА ЇЇ ВЗАЄМОДІЯ З НІТРАТНОЮ КИСЛОТОЮ ПРИ ОДЕРЖАННІ КАЛЬЦІЄВОЇ СЕЛІТРИ

**М. А. Олійник**

Старший викладач\*

E-mail: olmyk@ua.fm

**А. Б. Шестозуб**

Кандидат технічних наук, доцент\*

E-mail: absh@ua.fm

**В. І. Супрунчук**

Кандидат технічних наук, доцент

Кафедра технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

E-mail: olenaiivanyuk@ukr.net

\*Кафедра хімічної технології неорганічних речовин  
Дніпродзержинський державний технічний університет  
вул. Дніпробудівська, 2,  
м. Дніпродзержинськ, Україна, 51918

*Розроблено технологію одержання кальцієвої селітри підвищеної концентрації. Встановлено граничні концентрації вапна в розчинах кальцієвої селітри, теоретично розраховано процес гідратації оксиду кальцію в цих розчинах. Досліджено механізм загустіння приготованої суспензії (суспензія  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в розчині  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), яка утворюється на виробництвах кальцієвої селітри. Встановлено залежності концентрації  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в розчині після нейтралізації від концентрації  $\text{HNO}_3$  та вмісту вапна в транспортному розчині. Запропоновано технологічну схему одержання кальцієвої селітри збагачену додатковими живильними компонентами*

**Ключові слова:** кальцій нітрат, вапно, гідратація, концентрація, суспензія, нейтралізація, нітратна кислота, технологія

*Разработана технология получения кальциевой селитры повышенной концентрации. Установлены предельные концентрации извести в растворах кальциевой селитры, теоретически рассчитан процесс гидратации оксида кальция в этих растворах. Исследован механизм загустения приготовленной суспензии (суспензия  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в растворе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), которая образуется на производствах кальциевой селитры. Установлены зависимости концентрации  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в растворе после нейтрализации от концентрации  $\text{HNO}_3$  и содержания извести в транспортном растворе. Предложена технологическая схема получения кальциевой селитры обогащенной дополнительными питательными компонентами*

**Ключевые слова:** кальций нитрат, известь, гидратация, концентрация, суспензия, нейтрализация, азотная кислота, технология

## 1. Вступ

За масштабами застосування та економічними результатами мінеральні добрива є одним з важливих факторів інтенсифікації сільського господарства і збільшення кількості продуктів харчування. Кількості виробництва та внутрішнього споживання мінеральних добрив в Україні свідчать про те, що тільки використання азотних добрив наближається до необхідної науково обґрунтованої кількості. Тобто через дороговизну сировини фосфатні та калійні добрива використовують менше.

Сфера використання кальцієвої селітри в інших, крім аграрної, галузях весь час розширюється, зокрема, як основи антиожеледних сумішей та інгібіторів корозії, добавки в будівельні суміші, як одного із компонентів емульсійних вибухових речовин, акумулюючих розчинів у холодильній техніці та ін.

Хімічна промисловість, зокрема виробництва мінеральних добрив, – галузь, яка потребує великих матеріальних та паливно-енергетичних затрат, а чи не головною тенденцією її розвитку зараз є ресурсозбереження. Актуальною є розробка енергоощадної технології виробництва кальцієвої селітри зі вмістом додаткових поживних елементів, перш за все, через вдосконалення процесів, попередньої підготовки та кислотної обробки кальцієвмісної сировини.

## 2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Окрім внесення в ґрунт основних живильних компонентів (NPK) важливим є внесення кальційвмісних сполук [1, 2]. Використання розчинів кальцієвої селітри як компоненту емульсійних вибухових речовин 15–30 % від їх сумарної маси [2]. Широка сфера засто-

сування висуває ряд вимог до цього продукту: зменшення вмісту нерозчинних речовин, збагачення розчинів кальцієвої селітри та гранульованого продукту додатковими живильними із застосуванням такого добрива в тепличних господарствах та народному господарстві не засолюючи ґрунт [3].

Для розвитку технологій та розширення асортименту добрив авторами вивчається кінетика розчинення та переробки борацитової муки нітратною кислотою в нітрати кальцію та магнію [4]. Отримані нітрати є побічними продуктами, а результати неможливо використовувати у виробництві нітрату кальцію. У роботі [5] для зменшення втрат азоту та попередження злежування нітрату амонію авторами запропоновано обробку речовинами на основі кальцію та кремнієвої кислот. У випадку з виробництвом кальцієвої селітри необхідно отримувати безводну сіль, яка може зберігатися без злежування протягом тривалого часу. Отримання нітрату кальцію з малим вмістом нерозчинних домішок можливе обробкою флокулянтами [6]. Цей прийом дозволяє отримати розчин кальцієвої селітри високої якості, але процес флокації та використання флокулянту призводить до ускладнення технології та дорожчання продукту. При одержанні вапняково-аміачної селітри утворюється кислий конденсат, який потрібно нейтралізовувати та переробляти, що призводить до додаткових затрат та технологічного обладнання [7].

Опубліковані дані стосовно отримання рідкого добрива на основі кальцій нітрату [8]. При цьому у якості кальцієвмісної сировини використовують карбонат кальцію, однак відсутні дані кінетики розчинення та природи взаємодії. Пропонується отримувати кальцієву селітру збагачену мікроелементами шляхом додавання їх перед гранулюванням [9]. Однак концентрація загального азоту не перевищує 15 %, тобто внесені мікроелементи не перетворюють у відповідні нітрати, тим самим погіршуючи їх засвоєність. У достатній мірі вивчений процес гранулювання кальцієвої селітри зокрема [10].

В сучасних виробництвах кальцієвої селітри різні види кальцієвмісної сировини обробляються водними розчинами нітратної кислоти в суспендованій реакційній системі. При використанні негашеного вапна відбувається утворення різних проміжних кальцієвмісних сполук, які будуть впливати, а при критичних концентраціях призводити до загущення суспензії.

В існуючих схемах виробництва отримують розчини з низьким вмістом нітрату кальцію близько 40 %  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , наступною стадією є стадія випарювання отриманого розчину, після чого упарений розчин (плав) гранулюють.

Хімічна промисловість, зокрема виробництва мінеральних добрив використовує процеси, які потребують великих паливо-енергетичних затрат. У виробництві кальцієвої селітри це пов'язане в першу чергу з упарюванням розчинів після нейтралізації. Існуючі технології одержання кальцієвої селітри розроблялися в 40–50-х роках минулого століття, вони є неефективними на сьогодні та потребують удосконалення. Мало вивчені процеси та відсутні дані утворення транспортних суспензій гідроксиду кальцію та їх нейтралізація нітратною кислотою у виробництві кальцієвої селітри. Саме вони є основоположними у даному виробництві і від яких залежать усі наступні стадії.

### 3. Ціль та задачі дослідження

Метою роботи є дослідження процесів утворення транспортних суспензій гідроксиду кальцію, їх нейтралізація нітратною кислотою та розробка технологічної схеми одержання кальцієвої селітри.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- обґрунтувати процес гідратації оксиду кальцію в розчинах кальцій нітрату та виявити причини загущення суспензії при приготуванні транспортного розчину (суспензія  $\text{CaO}$  в розчині  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ );
- встановити кінетичні закономірності ступеню перетворення  $\text{CaO}$  в розчині кальцій нітрату.

### 4. Методи та матеріали досліджень гідратації $\text{CaO}$ в розчині кальцій нітрату, ступеню перетворення, нейтралізації суспензії нітратною кислотою та властивостей отриманого продукту

#### 4.1. Досліджувані матеріали та обладнання, що використовувалися в експериментах

В роботі використано технічний оксид кальцію (негашене вапно) ДСТУ БВ. 2.7-90-99, розчини кальцієвої селітри концентрацій 15, 20, 25, 30, 35 та 40 %  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Вміст вапна при приготуванні суспензії у розчині змінювали (в перерахунку на  $\text{CaO}$ ) від 150 г/дм<sup>3</sup> (до максимумально можливого). Для нейтралізації кальцієвмісних суспензій використовували технічну неконцентровану нітратну кислоту ( $\text{HNO}_3$ , за ТУ:ТУУ 24.1-33968601-001:2008) та технічну концентровану нітратну кислоту ( $\text{HNO}_3$  за ГОСТ 701-89). Лабораторні дослідження проводили на установці, яка складається із термоізолюваного реактора (робочий об'єм 1,75 дм<sup>3</sup>), виготовленого з нержавіючої сталі марки 12Х18Н10Т, електродвигуна з лопатевою мішалкою і можливістю регулювання числа оборотів, закріпленого на штативі, електричної печі для підтримки температури в реакторі.

Визначення концентрацій компонентів солей використовували титриметричні методи. Фіксацію температури здійснювали за допомогою ртутних термометрів з ціною поділки 0,5 °С. Значення рН розчинів визначали за допомогою електронного рН-метра (рН-150МІ).

Дослідження фазового складу і структури отриманих солей проводили з використанням рентгенофазового аналізу (дифрактометр ДРОН-2). Диференціальний термічний аналіз (термографічні дослідження) зразків проводили на дериватографі «МОН» Q-1500D системи F. Paulik, I. Paulik, L. Erdey.

#### 4.2. Методика дослідження гідратації та ступеня перетворення $\text{CaO}$

Дослідження проводили на лабораторній установці (рис. 1) наступним чином. У реактор 2 завантажували 1 дм<sup>3</sup> розчину кальцієвої селітри з концентрацією 15, 20, 25, 30, 35 та 40 %  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  кальцій нітрату, кожний із цих розчинів насичували при 40 °С вапном до максимумально можливої концентрації.

Придатними для використання в наступних експериментах та технології отримання кальцієвої селітри вважалися ті розчини (суспензії), які протягом 12 годин не втрачали своєї рухливості (транспортабель-

ності). Отримані суспензії нейтралізували нітратною кислотою з отриманням розчину нітрату кальцію.

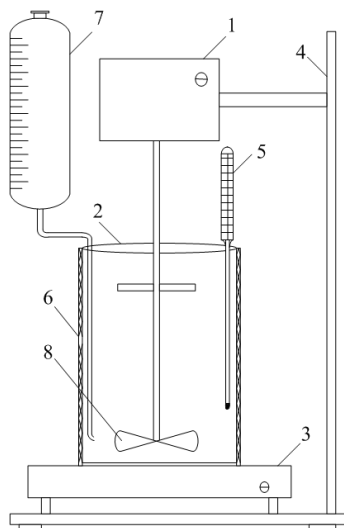


Рис. 1. Схема лабораторної установки для приготування суспензій гідроксиду; 1 – електродвигун; 2 – реактор; 3 – електроплита; 4 – штатив; 5 – термометр; 6 – термоізоляція; 7 – градуйована ємність для нітратної кислоти; 8 – мішалка

### 5. Результати досліджень гідратації та ступеню перетворення CaO в розчинах кальцій нітрату з наступною нейтралізацією нітратною кислотою

Результати експериментів (рис. 2) показують, що при збільшенні концентрації у розчині в діапазоні 15–40 %  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  кількість вапна, яку можна ввести в цей розчин, без втрати ним транспортабельності, зменшується. Для 15 %-вого розчину КС максимальна можлива концентрація вапна в перерахунку на CaO становить 350 г/дм<sup>3</sup>, для 20 % – 320 г/дм<sup>3</sup>, для 25 % – 295 г/дм<sup>3</sup>, для 30 % – 275 г/дм<sup>3</sup>, для 35 % – 240 г/дм<sup>3</sup> та для 40 % – 200 г/дм<sup>3</sup> відповідно.

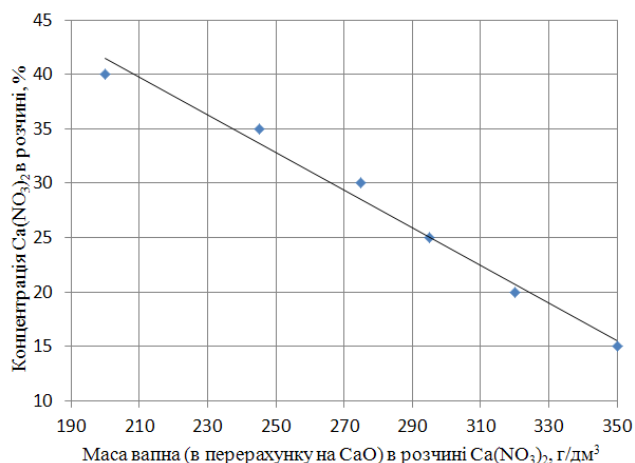


Рис. 2. Залежність концентрації вапна у транспортному розчині від концентрації  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Подальше збільшення вище вказаної кількості вапна в розчинах зазначеної концентрації призводить

до його загуснення, втрати рухливості (транспортабельності). Утворюється в'язка, гелеподібна маса, яка не піддається транспортуванню трубопроводами. Експериментально було встановлено, що динамічна в'язкість отриманих суспензій не повинна перевищувати 1,0–1,1 Па·с. Збільшення в'язкості суспензій призводить до труднощів, а в деяких випадках унеможливорює перекачування і транспортування їх трубопроводами.

У подальших дослідженнях використано розчин 35 %  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  та визначено ступінь перетворення (гідратації) CaO у ньому. Особливе значення для стадії приготування суспензії при експериментальних дослідженнях є час взаємодії реагентів, який визначає ступінь гашення CaO, продуктивність виробництва та розміри обладнання. Значний вплив на ступінь перетворення CaO має інтенсивність перемішування. Залежність ступеню перетворення від (критерію Рейнольдса) Re та часу взаємодії показано на (рис. 3).

Загуснення суспензії, що утворюється при додаванні CaO в розчин  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  змінної концентрації, відбувається при різній кількості CaO в розчині.

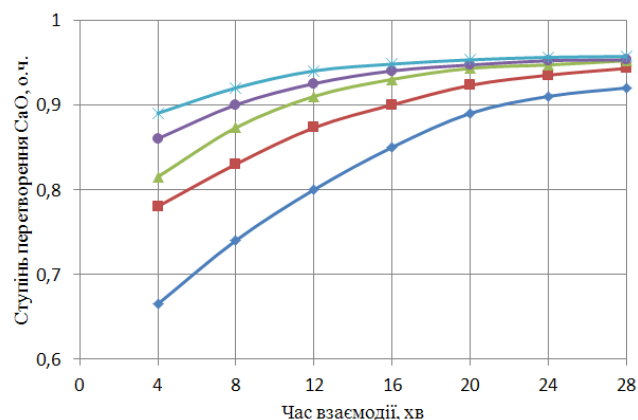


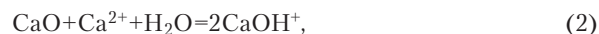
Рис. 3. Залежність ступеню перетворення CaO від інтенсивності перемішування та часу взаємодії; 1 ♦ – Re=1000; 2 ■ – Re=4000; 3 ▲ – Re=7000; 4 ● – Re=10000; 5 × – Re=13000

Причому збільшення концентрації розчину  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  призводить до зменшення кількості CaO, при якій відбувається загуснення суспензії. Експериментальні результати наведено в табл. 1.

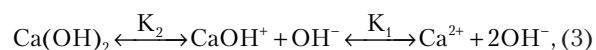
З результатів табл. 1 видно, що маса води, необхідна для повної гідратації CaO за реакціями:



або



суттєво менша маси води, яка присутня в суспензії. Тобто пояснити процес загуснення витратами води за реакціями (1) і (2) неможливо. При цьому відбуваються інші процеси, які вірогідно протікають за нижче наведеною схемою:



$$K_2 = \frac{[\text{CaOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Ca}(\text{OH})_2]} = 1 \text{ (сильний луг)}, \quad (4)$$

$$K_1 = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [OH^-]}{[CaOH^+]} \approx 5 \cdot 10^{-2}. \quad (5)$$

У відповідності за наведеною схемою, матеріальний баланс за кальцієвмісними сполуками можна представити, позначивши  $S$  як загальну концентрацію їх в розчині наступним чином:

$$C = [Ca(OH)_2] + [CaOH^+] + [Ca^{2+}].$$

Для обчислення рівноважної концентрації  $[CaOH^+]$  в розчині скористаємось виразами для  $K_1$  і  $K_2$  прийнявши  $K_2=1$ . Тоді  $[Ca(OH)_2]$  та  $[Ca^{2+}]$  можна виразити через  $[CaOH^+]$  і матеріальний баланс набуде наступного вигляду:

$$C = \frac{[CaOH^+] \cdot [OH^-]}{K_2} + [CaOH^+] + \frac{K_1 [CaOH^+]}{[OH^-]}. \quad (6)$$

Вирішивши рівняння відносно  $[CaOH^+]$ , одержимо вираз

$$\frac{[CaOH^+]}{S} = \frac{K_1 [OH^-]}{[OH^-]^2 + K_1 [OH^-] + K_1 K_2}, \quad (7)$$

де  $S$  – значення розчинності.

Вираз (7) дозволяє обчислити в одиницях частки відносну концентрацію  $[CaOH^+]$  при зміні концентрації  $[OH^-]$  (тобто відповідно рН середовища).

Аналогічно рівняння для обчислення рівноважної концентрації  $[Ca(OH)_2]$  та  $[Ca^{2+}]$  можна представити в наступному вигляді:

$$\frac{[Ca(OH)_2]}{S} = \frac{[OH^-]^2}{[OH^-]^2 + K_1 [OH^-] + K_1 K_2}, \quad (8)$$

$$\frac{[Ca^{2+}]}{S} = \frac{K_1 K_2}{[OH^-]^2 + K_1 [OH^-] + K_1 K_2}. \quad (9)$$

Розподілення форм існування кальцієвмісних сполук наведено на рис. 4.

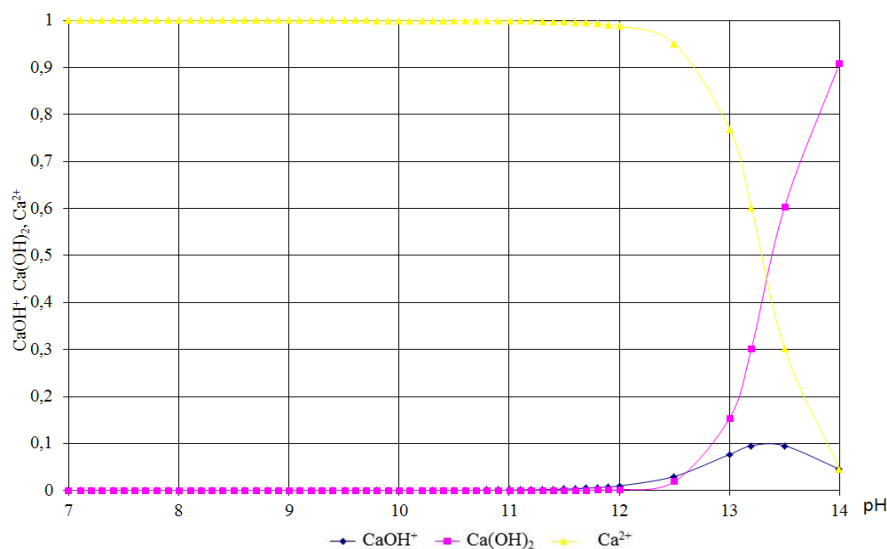


Рис. 4. Розподілення форм кальцієвмісних сполук від рН розчину при досягненні загущення

Як видно з рис. 4, гідратація  $CaO$  частково відбувається за реакцією:



При цьому утворюється іон  $CaOH^+$ , в якому Оксиген знаходиться в стані з незаповненими орбіталями. Це повинно сприяти утворенню водневих зв'язків і появи кластерів (рис. 5), які капсулюють розчин призводячи до загущення суспензії.

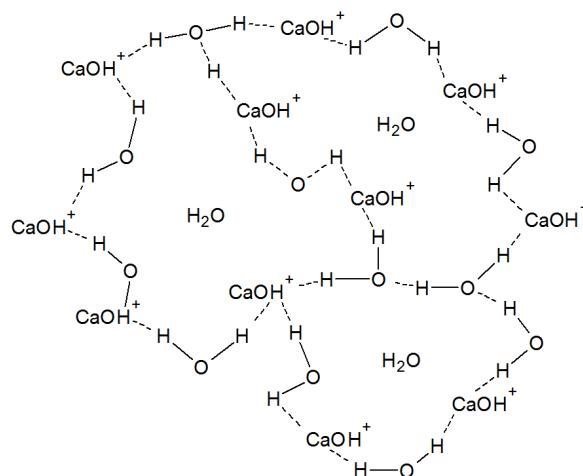


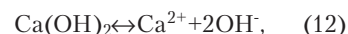
Рис. 5. Утворення кластерів за допомогою водневих зв'язків

При розрахунках значення коефіцієнтів основності не враховувались, оскільки при великих значеннях іонної сили для грубого наближення можна прийняти постійне їх значення.

Значення розчинності ( $S$ ), необхідне для обчислень, визначимо використавши добуток розчинності  $DP[Ca(OH)_2] = 5,47 \cdot 10^{-6}$ . Обчислення виконаємо без врахування ступеня гідратації  $CaO$  та коефіцієнтів активності, прийнявши додаткову концентрацію ( $C$ ) як молярну концентрацію  $Ca(NO_3)_2$  в розчині.

$$DP = [Ca^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 5,47 \cdot 10^{-6}. \quad (11)$$

Матеріальний баланс розчинення  $Ca(OH)_2$ :



$$[OH^-] = 2S; [Ca^{2+}] = S + C, \quad (13)$$

$$DP = (S + C) \cdot (2S)^2. \quad (14)$$

Використовуючи значення  $S$ , наведене в табл. 1, обчислимо значення  $S$ , яке придатне для визначення відносної концентрації за допомогою рівнянь (10)–(12).

Розрахунки показали, що за присутності кальцієвої селітри, тобто іонів кальцію, розчинність  $Ca(OH)_2$  зменшується приблизно на порядок, що може формувати на поверхні часточки  $CaO$  тверду

фазу  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , яка також може утворювати водневі зв'язки з компонентами розчину.

Але за значенням розчинності ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) в присутності  $\text{Ca}^{2+}$  на поверхні часточки  $\text{CaO}$  може формуватися  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Оскільки в розчині велика ймовірність утворення водневих зв'язків, то існує можливість утворення кластерів типу, показаного на рис. 6.

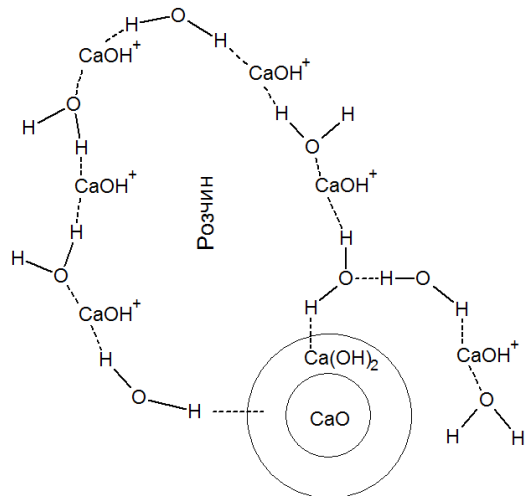


Рис. 6. Утворення оболонки  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  навколо зерна  $\text{CaO}$  та кластерів за допомогою водневих зв'язків

Результати досліджень залежності концентрації  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в розчині після нейтралізації від концентрації  $\text{HNO}_3$  та вмісту вапна в транспортному розчині (рис. 7).

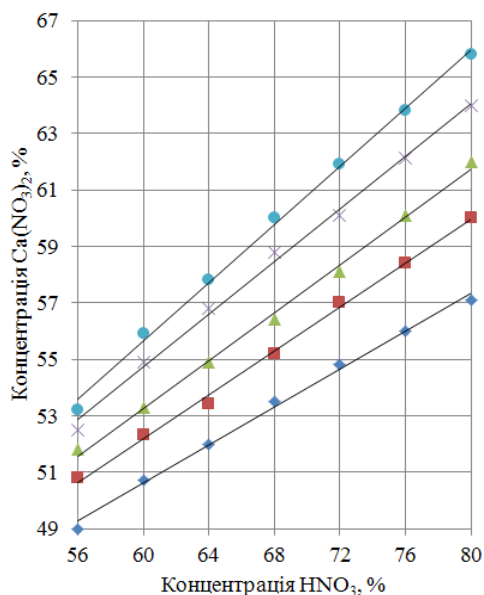


Рис. 7. Залежність  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  концентрації в розчині після нейтралізації від концентрації  $\text{HNO}_3$  та вмісту вапна вміст вапна в розчині, г/дм<sup>3</sup>: ● – 450; × – 400; ▲ – 350; ■ – 317; ◆ – 250

Склад отриманих розчинів з використанням циркулюючого 35 %-го розчину кальцієвої селітри та різними концентраціями вапна у відповідності з введенням добавками після нейтралізації нітратною кислотою встановили за допомогою титриметричних аналізів. Дані табл. 2, 3 показують, що отримане добриво з ви-

користанням як добавок нітрату амонію та карбонату калію має вищу концентрацію основного компоненту в порівнянні розчином нітрату кальцію, отриманого на діючому виробництві.

Таблиця 1

Властивості суспензії з критичною концентрацією  $\text{CaO}$  загущення суспензії

Компоненти та деякі показники суспензії	Значення величин					
Концентрація вихідного розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , %	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40
Концентрація вихідного розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,998	1,418	1,845	2,302	2,796	3,330
Густина вихідного розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , г/дм <sup>3</sup>	1119,3	1163,6	1211,0	1259,0	1311,0	1366,0
Критичний вміст вапна в перерахунку на $\text{CaO}$ при загущенні суспензії, г/дм <sup>3</sup>	350,0	300,0	295,0	275,0	243,0	200,0
Критичний вміст вапна в перерахунку на $\text{CaO}$ при загущенні суспензії, моль/дм <sup>3</sup>	6,24	5,35	5,26	4,90	4,33	3,57
Маса води в вихідному розчині $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , г	951,4	930,9	908,3	881,3	852,2	819,6
Маса $\text{H}_2\text{O}$ , необхідна для повної гідратації $\text{CaO}$ до $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , г	112,5	96,4	94,8	88,4	78,1	64,3
Маса води, що залишилась після гідратації $\text{CaO}$ , г	838,9	834,5	813,5	792,9	774,1	755,3

Таблиця 2

Склад отриманих розчинів з використанням  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

№ зразка	Концентрація кальцієвої селітри $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , %	Концентрація $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , %	Нерозчинні домішки, г/дм <sup>3</sup>
1	39,3	3,1	0,089
2	49,72	12,4	0,011
3	49,84	12,7	0,010

Таблиця 3

Склад отриманих розчинів з використанням  $\text{K}_2\text{CO}_3$

№ зразка	Концентрація кальцієвої селітри $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , %	Концентрація $\text{KNO}_3$ , %	Нерозчинні домішки, г/дм <sup>3</sup>
1	39,3	відсутній	0,089
2	49,72	13,1	0,011
3	49,84	13,4	0,010

В табл. 2, 3: 1 – 39,3 %-вий розчин КС з ПрАТ «Хім-дивізіон» (м. Дніпродзержинськ, Україна) після фільтрації; 2, 3 – зразки отримані після фільтрації.

Для розробки технології отримання розчинів модифікованої КС відібрані нітрат амонію та карбонат калію як речовини, що не тільки збільшують вміст вапна в суспензії, а й збагачують продукт додатковими живильними компонентами.



Використання  $K_2CO_3$  у якості добавки з метою збільшення в ТР вмісту вапна вигідно відрізняє його серед інших добавок. В результаті нейтралізації кислот в суспензії, яка містить  $K_2CO_3$ , весь він перетворюється в  $KNO_3$ , що дає змогу підвищити вміст вапна в ТР до  $380 \text{ г/дм}^3$  та отримувати в продукційному розчині додаткові поживні компоненти. Крім цього не перевищується регламентований вміст нерозчинних речовин  $0,02 \text{ г/кг}$ .

Для підтвердження фазового складу отриманих добрив проведено рентгеноструктурний аналіз, що дозволив встановити, з яких компонентів складається кожен з отриманих зразків. Результати рентгеноструктурних досліджень наведені на рис. 8.

Підтверджено наявність кальцій нітрату, калій нітрату в отриманих зразках. Отримана суміш солей не поступається аналогу – кальцевій селітрі виробництва ПрАТ «Хімдивізіон» (м. Дніпродзержинськ, Україна) і вигідно відрізняється за наявністю нітрату калію.

Проведений дериватографічний аналіз зразка отриманого добрива в порівнянні з аналогами рис. 9. Встановлено, що отримане добриво на поступається продукції ПрАТ «Хімдивізіон» (м. Дніпродзержинськ) і краще за закордонний продукт Буйського заводу (Росія) у якого весь кальцій нітрат знаходиться у вигляді тетрагідрату.

На основі експериментальних досліджень та теоретичних розрахунків розроблено технологічну схему одержання кальцевій селітри з негашеного вапна та нітратної кислоти, яка представлена на рис. 10.

Дану технологію рекомендовано за умови використання  $K_2CO_3$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $NaHCO_3$ ,  $KCl$ ,  $KNO_3$ ,  $NaNO_3$  у якості добавок з врахуванням специфіки кожної із добавок.

Частина розчину, як циркулюючий із збірної ємності 12, трубопроводом надходить у ємність 16 для накопичення, після чого поступає в апарат 1, сюди ж подають воду з розрахунку отримання 35 %-го розчину  $Ca(NO_3)_2$ .

Негашене вапно стрічковим транспортером 3 завантажується в живильний бункер 2, звідки у потрібній кількості надходить у подрібнювач (кульовий млин) 4. Після чого одночасно у вапно-гасник 5 подається циркулюючий 35 % розчин КС з апарату 1, та подрібнене негашене вапно. У апараті 5 відбувається гасіння вапна з утворенням його суспензії в 35 % розчині КС.

Нітратна кислота масовою часткою не менш ніж 54,6–56 % подається в напірну ємність 6, звідки самотпливом надходить у нейтралізатор 7 куди також подається транспортний розчин. У нейтралізаторі взаємодія нітратної кислоти з суспендованим вапном в транспортному розчині здійснюється з підвищенням температури реакційної суміші до  $102\text{--}108^\circ\text{C}$ . На фільтрпресі 8 розчин фільтрується від нерозчинних і механічних домішок. Після фільтрації розчин кальцевій селітри, подається в апарат 9, де відбувається введення нітратної кислоти, що забезпечує (донеітралізацію)  $CaO$ . Далі підкислений розчин накопичується в збірнику 10 та направляється в реактор 11, де вільна кислота нейтралізується введенням добавки до рН 6,5–7,0.

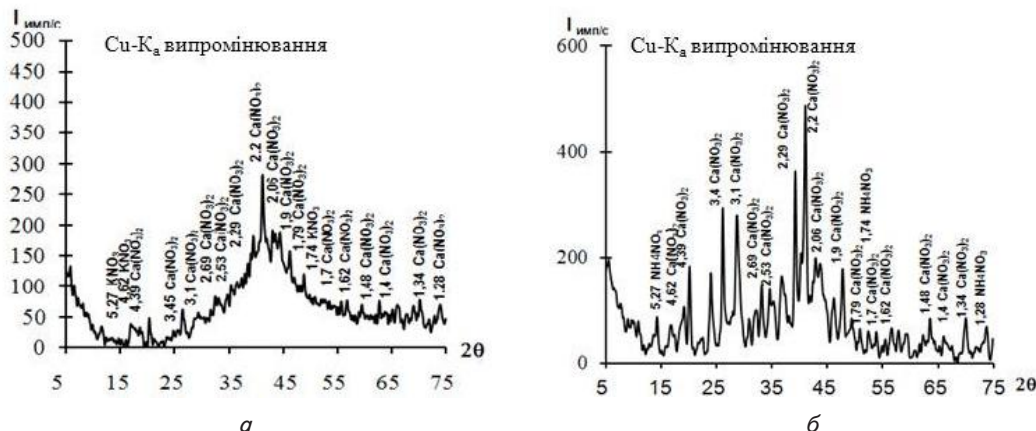


Рис. 8. Фазовий склад добрив: а – КС модифікована  $Ca(NO_3)_2$  – 94,5 %;  $KNO_3$  – 5,2 %; б – КС гранульована ПрАТ «Хімдивізіон»  $Ca(NO_3)_2$  – 96 %;  $NH_4NO_3$  – 3,1 %

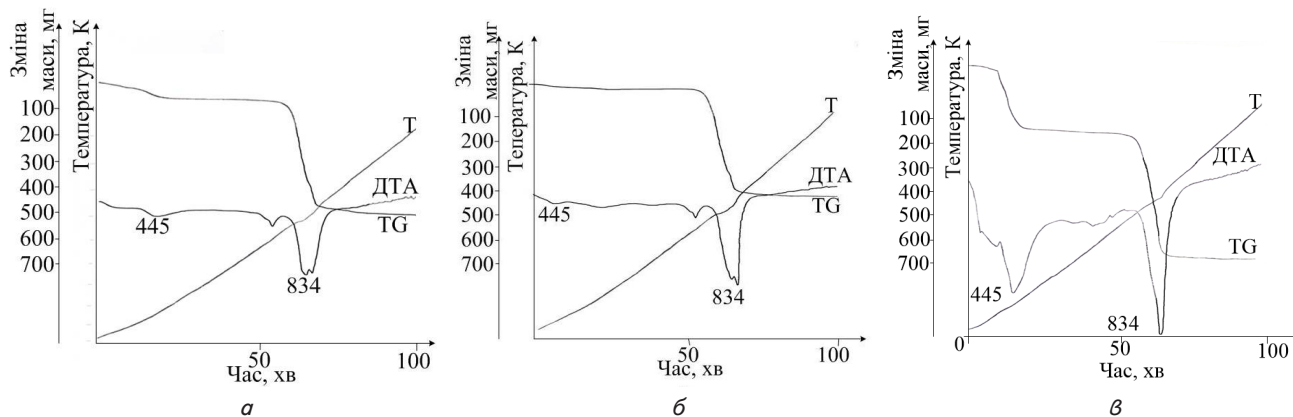


Рис. 9. Термограми: а – отриманого добрива; б – кальцевій селітри виробництва ПрАТ «Хімдивізіон»; в – кальцевій селітри Буйського заводу (Росія)

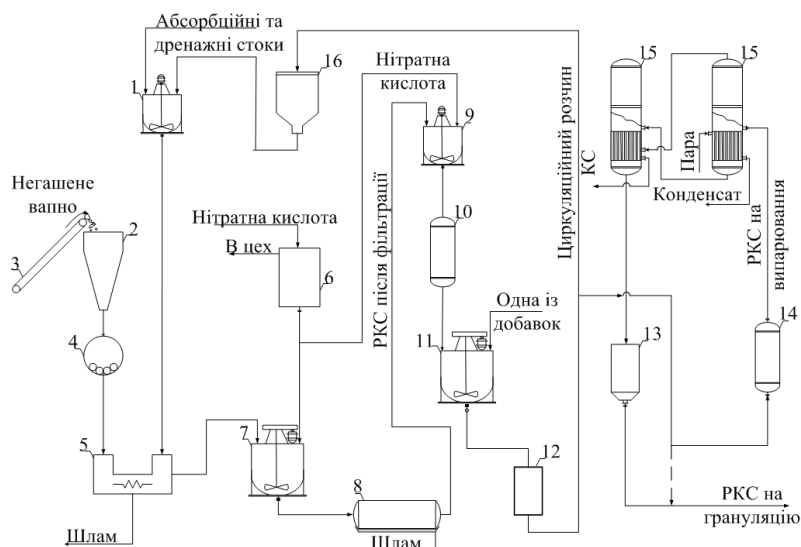


Рис. 10. Принципова технологічна схема виробництва кальцієвої селітри

Нейтралізований розчин збирається в збірнику 12, після чого частина його направляє на початок процесу для приготування транспортного розчину, а інша частина відвантажується як готовий продукт. За необхідності розчин упарюють до потрібної концентрації на випарній установці.

3. Розроблено технологічну схему для отримання кальцієвої селітри, характерною особливістю її є отримання розчинів кальцієвої селітри підвищеної концентрації з вмістом додаткових поживних елементів.

## 6. Висновки

1. Обґрунтовано процес гідратації оксиду кальцію в розчинах кальцій нітрату. Запропоновано механізм загустіння суспензії (суспензія  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в розчині  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), в основі якого лежить утворення водневих зв'язків за рахунок присутності Оксигену з незаповненими орбіталами.

2. Визначено ступінь перетворення (кінетику гідратації)  $\text{CaO}$  від часу та інтенсивності перемішування в 35 % розчині нітрату кальцію, який зростає від 0,67 до 0,89 о. ч. при збільшенні інтенсивності перемішування  $\text{Re}=1000\div13000$ . Встановлено також граничний вміст вапна для різних концентрацій  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ : для 15 %-вого розчину кальцієвої селітри максимально можлива концентрація вапна в перерахунок на  $\text{CaO}$  становить 350 г/дм<sup>3</sup>, для 20 % – 320 г/дм<sup>3</sup>, для 25 % – 295 г/дм<sup>3</sup>, для 30 % – 275 г/дм<sup>3</sup>, для 35 % – 240 г/дм<sup>3</sup> та для 40 % – 200 г/дм<sup>3</sup> відповідно.

## Література

- Harty, M. A. Reducing nitrous oxide emissions by changing N fertiliser use from calcium ammonium nitrate (CAN) to urea based formulations [Text] / M. A. Harty, P. J. Forrestal, C. J. Watson, K. L. McGeough, R. Carolan, C. Elliot et. al. // Science of The Total Environment. – 2016. – Vol. 563-564. – P. 576–586. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.04.120
- Пат. 41672. Емульсійна вибухова речовина „УКРАЇНІТ-ПП-2Б” [Текст] / Купрін О. В., Іщенко М. І., Савченко М. В., Купрін В. П. – № u200902994; Заявл. 30.03.2009; Опубл. 25.05.2009, Бюл. № 10. – 2 с.
- Murillo-Amador, B. Effects of foliar application of calcium nitrate on growth and physiological attributes of cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp.) grown under salt stress [Text] / B. Murillo-Amador, H. G. Jones, C. Kaya, R. L. Aguilar, J. L. García-Hernández, E. Troyo-Diéguez et. al. // Environmental and Experimental Botany. – 2006. – Vol. 58, Issues 1-3. – P. 188–196. doi: 10.1016/j.envexpbot.2005.08.003
- Morales, G. V. Modelado Cinitico de la Disolucion de Hidroboracita en Soluciones de Acido Nitrico [Text] / G. V. Morales, O. D. Quiroga // Información tecnologica. – 2012. – Vol. 23, Issue 5. – P. 109–114. doi: 10.4067/s0718-07642012000500011
- Gezerman, A. O. Effects of Calcium Lignosulfonate and Silicic Acid on Ammonium Nitrate Degradation [Text] / A. O. Gezerman // Journal of Chemistry. – 2014. – Vol. 2014. – P. 1–6. doi: 10.1155/2014/426014
- Pat. 220612 PL. Method for purification of solutions or calcium nitrate alloys and the solution/alloy of calcium nitrate [Text] / Obrestad T., Mutsaers P., Wallestad I. – № 20090416, published: 30.11.2015.
- Kumpovic, S. Redobrada procesnog kondenzata otplinjavanjem amonijaka u proizvodnji gnojiva KAN [Text] / S. Kumpovic, S. Leakovic // Kemija u Industriji. – 2011. – Vol. 60, Issue 10. – P. 505–510.
- Rodriguez, M. Evaluation of a synthesis process for the production of calcium nitrate liquid fertilizer [Text] / M. Rodriguez, H. Zea // International Journal of ChemTech Research. – 2015. – Vol. 7, Issue 4. – P. 1960–1965.
- Pat. WO2006031139 A1. Method of calcium nitrate production [Text] / Nawrocki A., Olszewski R. – № PCT/PL2005/000054, declared: 22.08.2005; published: 23.03.2006.
- Pat. US7029504 B2. Method for producing calcium nitrate granules [Text] / Rabie D. R. H., Morris W. R., Eygelaar J. P. G. – № US 10/275,062, declared: 02.05.2001; published: 18.04.2006.