
ТЕХНОЛОГИЯ фосфорных и комплексных УДОБРЕНИЙ

Под редакцией
С.Д. ЭВЕНЧИКА
А.А. БРОДСКОГО



МОСКВА
«ХИМИЯ»
1987

6П7.2

Т 381

УДК (631.85+631.893):66.011

АВТОРЫ: М. В. АНДРЕЕВ, А. А. БРОДСКИЙ,
Ю. А. ЗАБЕЛЕШИНСКИЙ, Е. А. ЗОРИНА, А. И. КЛЕНИЦКИЙ,
В. Н. КОЧЕТКОВ, В. И. РОДИН, С. Д. ЭВЕНЧИК

Рецензенты: *Н. Н. Кулебякин* (ВПО «Союзосновхим» Мин-
удобрений), *В. Ф. Нещерет* (НПО «Минудобре-
ния»)

УДК (631.85+631.893):66.011

Технология фосфорных и комплексных удобрений/Под
ред. С. Д. Эвенчика и А. А. Бродского. М.: Химия,
1987. 464 с.

Рассмотрены состояние и перспективы развития технологии фосфорной кислоты, простого суперфосфата, концентрированных фосфорных и комплексных (сложных и смешанных) удобрений, а также общие принципы организации производств, технологические схемы и аппаратное оформление процессов. Дан сравнительный технико-экономический анализ способов и схем производств, а также качества получаемых удобрений. Предложена классификация процессов по различным признакам, указаны их физико-химические особенности, описаны свойства сырья, промежуточных соединений и готовых продуктов. Приведены методики важнейших расчетов.

Рассчитана на инженерно-технических и научных работников предприятий, исследовательских и проектных организаций промышленности минеральных удобрений. Может быть полезна преподавателям и студентам химико-технологических вузов и факультетов.

Табл. 181. Ил. 229. Библиограф. список 318 назв.

Т 2802020000-185
050(01)-87 73-88

© Издательство «Химия», 1987 г.

3.1.6. Основные направления совершенствования производства	139	Способы, основанные на переработке пластов	210
3.2. Двойной и обогащенный суперфосфаты	139	Способы, основанные на переработке растворов	211
3.2.1. Виды и свойства продуктов	139	4.2.4. Основные аппараты и автоматизация производства	215
3.2.2. Физико-химические основы производства	139	4.2.5. Технологические расчеты	216
3.2.3. Способы и параметры производства	147	4.2.6. Основные направления совершенствования производства	217
3.2.4. Технологические расчеты	160	4.3. Нитрофосфаты (нитрофоска и азофоска)	218
3.3. Фосфорные удобрения медленного действия	162	4.3.1. Виды и свойства продуктов	219
3.4. Преципитат	162	4.3.2. Физико-химические основы процессов азотнокислотной переработки фосфатов	219
3.4.1. Свойства удобрительного и кормового продуктов	162	Разложение фосфатов азотной кислотой	219
3.4.2. Физико-химические основы производства	163	Выделение из азотнокислого раствора ионов кальция	227
3.4.3. Способы и параметры производства	166	Фазовое распределение фтора на различных стадиях производства	232
3.5. Полифосфаты кальция	166	Переработка азотнокислой вытяжки	232
3.6. Термические фосфаты	169	4.3.3. Способы и параметры производства	236
3.6.1. Виды и свойства продуктов	169	Производство нитрофоски с применением серной кислоты	236
3.6.2. Физико-химические основы производства	170	Производство нитрофоски с применением сульфатов аммония или калия	240
3.6.3. Способы и параметры производства	172	Азотно-фосфорнокислотный способ производства нитрофоски	242
3.6.4. Основные аппараты	176	Карбонатный способ производства нитрофоски	244
3.6.5. Основные направления совершенствования производства	176	Производство нитрофоски с выделением части кальция в виде гипса и его конверсией	248
<i>Глава 4</i>		Производство азофоски с вымораживанием нитрата кальция и его переработкой в аммиачную селитру	249
<i>Производство сложных удобрений</i>		4.3.4. Основное оборудование и автоматизация производства	254
4.1. Фосфаты и полифосфаты аммония	177	Реакторы для кислотного разложения фосфатов	257
4.1.1. Виды и свойства продуктов	177	Кристаллизаторы	258
4.1.2. Физико-химические основы производства	182	Грануляционные аппараты	259
4.1.3. Способы и параметры производства	188	Автоматизация производства	260
Производство ортофосфатов аммония	190	4.4. Кондиционирование сложных удобрений	260
Производство полифосфатов аммония	198	4.5. Жидкие и суспендированные комплексные удобрения	261
4.1.4. Основные аппараты и автоматизация производства	200	4.5.1. Виды продуктов	262
4.1.5. Технологические расчеты	205		
4.2. Нитроаммофосфаты и карбоаммофосфаты	206		
4.2.1. Виды и свойства продуктов	206		
4.2.2. Физико-химические основы производства	208		
4.2.3. Способы и параметры производства	209		

4.5.2. Физико-химические основы производства	262	6.1.1. Производство экстракционной фосфорной кислоты	306
Растворимость солей и содержание питательных веществ в раст- ворах ЖКУ	262	6.1.2. Производство простого супер- фосфата	309
Коэффициенты конверсии P_2O_5 и секвестрации	268	6.1.3. Производство двойного супер- фосфата	310
Образование и осаждение нераст- воримых примесей	268	6.1.4. Производство аммофоса	312
Гидролиз конденсированных форм P_2O_5 при хранении и аммо- низации ЖКУ	268	6.1.5. Производство других сложных удобрений	312
Свойства ЖКУ и СЖКУ	269	6.1.6. Производство обесфторенных фосфатов	312
4.5.3. Способы и параметры произ- водства	274	6.1.7. Переработка фосфогипса	313
Производство ЖКУ на основе термической и экстракционной фосфорных кислот	274	6.1.8. Методы повышения степени из- влечения фтора из фосфатного сырья	313
Производство ЖКУ на основе орто- и полифосфорной экстрак- ционных кислот	274	6.1.9. Съём фтора в производствах удобрений	317
Производство суспендированных ЖКУ	281	6.2. Улавливание соединений фтора	318
4.5.4. Основные аппараты	284	6.3. Абсорбционные аппараты и схемы	322
Подогреватели ЭПФК и NH_3	285	6.3.1. Механические абсорберы	323
Реакторы	285	6.3.2. Распыливающие полые скорост- ные скрубберы	324
Компоновка оборудования	286	6.3.3. Скрубберы Дойля	327
4.5.5. Основные направления совер- шенствования производства	287	6.3.4. Абсорберы Вентури	328
4.6. Новые виды удобрений	288	6.3.5. Пенные аппараты	331
		6.4. Направления переработки крем- нефтористоводородной кислоты во фторсодержащие продукты	337
		6.5. Основные направления совер- шенствования улавливания и пе- реработки соединений фтора	338

Глава 5

Производство смешанных удобрений

5.1. Сухое смешивание гранулиро- ванных удобрений	293
5.1.1. Виды и свойства исходных компо- нентов и тукосмесей	294
5.1.2. Физико-химические основы туко- смешения	299
5.1.3. Технологические схемы сухого смешивания	301
5.2. Производство сложно-смешан- ных удобрений	303

Глава 6

Улавливание и переработка соединений фтора

6.1. Количество и характеристика вы- деляющихся соединений фтора	306
---	-----

Глава 7

Хранение и транспортирование фосфорсодержащих удобрений

7.1. Твердые удобрения	341
7.2. Жидкие комплексные удобрения	356

Глава 8

Основные принципы проектирования и характеристика предприятий фосфорсодержащих удобрений

8.1. Принципы географического раз- мещения предприятий	358
8.2. Определение максимальной мощ- ности предприятия	360

8.3. Порядок проектирования и состав предприятия	362	9.2.2. Очистка экстракционной фосфорной кислоты	401
8.4. Примерный состав производств условного предприятия, его потребность в сырье и энергетических средствах	364	9.2.3. Фосфор и термическая фосфорная кислота	402
8.4.1. Состав производств условного предприятия	364	9.2.4. Сравнение кислотной и термической переработки фосфатного сырья	404
8.4.2. Потребление энергетических средств	364	9.2.5. Экстракционно-термическая фосфорная кислота	406
8.5. Условия, предъявляемые требованиями охраны природы к составу предприятия и его размещению в выбранном микрорайоне	365	9.2.6. Суперфосфорная кислота и продукты на ее основе	407
8.5.1. Охрана воздушного бассейна	366	9.3. Производство фосфорных удобрений	411
8.5.2. Охрана водного бассейна	370	9.3.1. Суперфосфат простой и двойной	411
8.6. Размещение основных производств на площадке предприятия	371	9.3.2. Сравнение производства двойного суперфосфата и аммофоса	413
8.7. Водоснабжение и канализация предприятия	371	9.3.3. Преципитат	415
8.7.1. Водоснабжение	371	9.3.4. Фосфоритная мука	416
8.7.2. Канализация	375	9.3.5. Кормовые фосфаты	417
8.8. Теплоснабжение предприятия	378	9.3.6. Обесфторенные фосфаты	419
8.9. Газоснабжение предприятия	382	9.4. Производство комплексных удобрений	420
8.10. Электроснабжение предприятия	383	9.4.1. Аммофос	423
8.11. Ремонтная служба предприятия	384	9.4.2. Азотсодержащие компоненты в сложных удобрениях	424
8.12. Другие объекты и службы предприятия	384	9.4.3. Диазмонийные формы	426
8.13. Управление предприятием	387	9.4.4. Сравнение сернокислотного и азотнокислотного методов производства сложных удобрений	427
8.14. Экономика строительства и производства	388	9.4.5. Жидкие комплексные удобрения	432
8.15. Общие вопросы проектирования предприятий	396		

Глава 9

Экономика производства фосфорсодержащих удобрений

9.1. Основные положения	397
9.2. Производство фосфорной кислоты	398
9.2.1. Экстракционная фосфорная кислота	398

Приложения

I. Данные о металлических конструкционных материалах	434
II. Основные обозначения приборов на схемах автоматизации	437
III. Оптовые цены фосфорсодержащих удобрений	439
IV. Некоторые из основных правил и норм, используемых при проектировании предприятий	441

Библиографический список

Дополнения

Предметный указатель

ПРЕДИСЛОВИЕ

Реализация задач, поставленных решениями XXVII съезда ~~КС~~, требует всемерной интенсификации и повышения эффективности производства на базе научно-технического прогресса [1]. Это определяет и тенденции дальнейшего развития промышленности минеральных удобрений, в том числе и фосфорсодержащих.

Производство минеральных удобрений в расчете на питательные вещества должно составить в 1990 г. 41,7, а в 2000 г. 56—58 млн. т, т. е. возрасти по сравнению с 1985 г. соответственно на 15,8 и 55,6—61,1 %.

Еще более быстрыми темпами будет развиваться производство фосфорсодержащих удобрений, которых в 1990 г. должно быть выработано (включая фосфоритную муку и кормовые фосфаты) 11,9 млн. т, т. е. на 32 %, а в 2000 г. — 17—17,5 млн. т, т. е. на 88,5—94,4 % больше, чем в 1985 г. [16].

Такой рост должен быть обеспечен в первую очередь за счет реконструкции и технического перевооружения действующих производств, а также их расширения и нового строительства в соответствии с задачами, рассмотренными на совещании в ЦК КПСС 11 июня 1985 г. по вопросам ускорения научно-технического прогресса [17].

Для разработки и реализации наиболее рациональных и экономических технических решений должны быть использованы последние отечественные и зарубежные достижения в технологии процессов и их аппаратном оформлении, обеспечивающие максимальную степень использования сырья, исключение отходов или обеспечение возможности их использования, сведение к минимуму или исключение выбросов в атмосферу вредных газов и пыли,

сбросов в водоемы загрязненных стоков (с организацией замкнутых схем водопользования), снижение расходов энергетических ресурсов и материалоемкости, а также максимальную механизацию и автоматизацию производств.

Особое внимание должно быть обращено на расширение ассортимента и улучшение качества фосфорсодержащих удобрений, на вовлечение в производство фосфатного сырья новых месторождений. Должно быть экономически обосновано размещение новых предприятий и отдельных производств на действующих предприятиях. Желанием помочь в решении этих задач и руководствовались авторы при написании данной книги. В книге использованы результаты работ, выполненных Гипрохимом, НИУИФом и другими институтами, а также наиболее интересные публикации отечественных и зарубежных авторов.

Основное внимание в книге обращено на аппаратно-технологическое оформление, оптимальные условия эксплуатации и анализ деятельности современных производств фосфорсодержащих удобрений и экстракционной фосфорной кислоты, рассмотрены основные принципы проектирования предприятий подотрасли, показаны перспективы ее развития на базе достижений науки и техники.

В связи с необходимостью осветить весьма широкий круг вопросов, связанных с разнообразными проблемами технологии, с конкретными технологическими решениями по различным вариантам схем производства многочисленных форм фосфорных и комплексных удобрений, авторы стремились как можно более четко разграничить материал книги по его влажности; наиболее важные разделы изложены достаточно под-

робно, остальные, естественно, кратко.

Книга рассчитана на инженерно-технических и научных работников предприятий, научно-исследовательских и проектных организаций промышленности фосфорсодержащих удобрений. Авторы надеются, что она может оказаться полезной преподавателям и студентам химико-технологических вузов и факультетов.

Введение в книге написано С. Д. Эвенчиком с участием М. В. Андреева, глава 1 — С. Д. Эвенчиком с участием М. В. Андреева (разд. 1.1.4), глава 2 — С. Д. Эвенчиком и А. А. Бродским (разд. 2.3), глава 3 — В. Н. Кочетковым с участием А. И. Кленицкого (разд. 3.6), глава 4 — А. А. Бродским (разд. 4.1, 4.2 и 4.6) и В. М. Кочетковым (разд. 4.3 и 4.5) с участием Е. А. Зориной (разд. 4.1.4, 4.1.5, 4.2.4 и 4.2.5 часть разд. 4.1.3, 4.2.3, 4.3.3 и 4.3.4), разд. 4.4 — С. Д. Эвенчиком, гла-

ва 5 — В. Н. Кочетковым, глава 6 — В. И. Родиным, глава 7 — С. Д. Эвенчиком, глава 8 — С. Д. Эвенчиком с участием М. В. Андреева (разд. 8.1 и 8.2), глава 9 — Ю. А. Забелешинским, приложения и дополнения составлены С. Д. Эвенчиком.

Авторы признательны рецензентам В. Ф. Нешерету и Н. Н. Кулебякину за просмотр рукописи книги и сделанные при этом ценные замечания и рекомендации, выражают благодарность сотрудникам Гипрохима и НИУИФа за помощь в подборе материалов и их обсуждение, в частности Б. И. Золотову, Ю. Н. Киселеву, И. М. Кувшинникову, В. С. Кунину, Р. Т. Красильниковой, О. Ю. Лукониной, Е. С. Полонскому, В. А. Ракову, С. А. Соловьеву, Д. П. Страховой, Н. И. Терехову, Г. Н. Татарниковой.

Замечания и пожелания читателей будут приняты авторами с благодарностью.

ВВЕДЕНИЕ

В вводном разделе показаны необходимость внесения минеральных удобрений в почву, экономическая эффективность их применения, рассмотрены классификация, ассортимент и характеристика фосфорсодержащих удобрений, производимых в СССР, требования, предъявляемые к ним сельским хозяйством. Приведены данные о состоянии и перспективах производства этих удобрений в СССР и за рубежом, изложены в общей форме основные задачи науки и промышленности в области разработки и внедрения прогрессивных технических решений в промышленность фосфорсодержащих удобрений.

✓ Необходимость внесения в почву минеральных удобрений

Для нормального роста и развития растений необходимо обеспечение их достаточным количеством питательных веществ.

Основными питательными веществами являются азот, фосфор, калий, кальций, магний, сера и железо. Эти элементы, содержание которых в растениях колеблется от сотых долей процента до нескольких процентов, называют макроэлементами. Кроме них растениям необходимы также бор, молибден, медь, марганец, цинк и ряд других, содержание которых в растениях и почве составляет тысячные доли процента. Их называют микроэлементами.

Наибольшее значение для жизнедеятельности растений после углерода, кислорода и водорода имеют азот, фосфор и калий. Удобрения, содержащие эти элементы, являются основными минеральными удобрениями в сельском хозяйстве.

Основную массу углерода, кислорода и водорода растения получают из воздуха и воды. Остальные элементы они извлекают из почвен-

ного раствора [2, 3]. В результате этого из почвы с урожаями сельскохозяйственных культур выносятся большое количество питательных веществ. Средние количества основных питательных веществ, выносимых из почвы с урожаем различными сельскохозяйственными культурами, показаны в табл. 1 (для СССР). Подсчитано, что при мировом валовом сборе только зерновых культур, равном около 1 млрд т в год, из почвы выносятся 33 млн. т N, 12 млн. т P_2O_5 и 25 млн. т K_2O [4]. Почва непрерывно теряет питательные вещества также вследствие вымывания содержащихся в ней солей, процесса денитрификации, связанного с образованием элементарного азота, ретроградации фосфорных удобрений.

Если потери питательных веществ не компенсировать внесением соответствующих количеств удобрений, почва истощается и урожайность падает. Поэтому одним из условий обеспечения высокого и устойчивого плодородия почвы является систематическое внесение в нее минеральных удобрений в необходимых объеме и ассортименте.

Классификация, ассортимент и характеристика фосфорсодержащих удобрений [3, 20]

Классификация фосфорсодержащих удобрений. По содержанию основных питательных элементов фосфорсодержащие удобрения подразделяются на простые и комплексные. Простые (однокомпонентные) удобрения содержат один элемент питания растений — фосфор. Комплексные удобрения содержат два и более элементов питания растений в различных соотношениях. Соответственно этому их называют двойными или тройными (полными) удобрениями. В состав тройных удобрений входят азот, фосфор и калий; в состав двойных удобрений азот и фосфор или азот и калий, или фосфор и калий. Фосфорсодержащие удобрения могут содержать не только основные питательные вещества, но и магний, серу, кальций, а также микроэлементы, ростовые вещества, добавки пестицидов и другие.

По степени растворимости и усвояемости растениями фосфорсодержащие удобрения подразделяются на следующие три группы:

1) воднорастворимые удобрения, в которых большая часть фосфорных соединений растворима в воде и, следовательно, легко усваивается растениями, — суперфосфат, двойной суперфосфат, фосфорсодержащие сложные удобрения — аммофос, аммофосфат, диаммофос, диаммофоска, нитроаммофоска, нитроаммофос, диаммонитрофоска, нитрофоска, удобрение для теплиц;

2) цитратнорастворимые удобрения, в которых содержатся соединения фосфора, растворимые в аммиачном растворе цитрата аммония; фосфорная кислота из этих соединений обычно легко усваивается растениями; к таким удобрениям относится преципитат (дикальцийфосфат);

3) лимоннорастворимые удобрения, нерастворимые в воде и аммиачном растворе цитрата аммония, но растворимые в 2 %-ном растворе лимонной кислоты; эти удобрения — обесфторенные фосфаты, фосфатный сталеплавильный шлак, частично фосфоритная мука — усваиваются растениями предпочтительно на кислых почвах; фосфорные соединения

этих удобрений усваиваются медленно, и действие их длится ряд лет.

Воднорастворимые — универсальные удобрения, их можно применять (используя фосфор как питательный элемент) на всех почвах при всех способах внесения: допосевном (основном), припосевном (например, в рядки), послепосевном (для подкормки). Цитратно- и лимоннорастворимые фосфорсодержащие удобрения (кроме фосфоритной муки) также можно использовать на всех почвах и под все культуры, но главным образом для допосевного (основного) внесения под вспашку или культиватор. Однако предпочтительнее их использовать на кислых почвах. Фосфоритную муку — только Егорьевского, Верхне-Камского и Полпинского месторождений — применяют в качестве непосредственного удобрения на кислых почвах и только для основного, допосевного, внесения под вспашку.

По концентрации действующих веществ фосфорсодержащие удобрения условно делятся на низкоконтентрированные (простые), содержащие 20—25 %, концентрированные — 30—60 %, высококонтентрированные — свыше 60 % и ультраконцентрированные — более 100 % действующих веществ.

Таблица 1. Средние количества основных питательных веществ, выносимых из почвы с урожаем [2, 4, 18]

Культура	Вынос в кг на 1 т основной продукции			Культура	Вынос в кг на 1 т основной продукции		
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O		N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Пшеница яровая (зерно)	27—35	11—12	22—26	Сахарная свекла (корни)	5	1,4	5,5
Пшеница озимая (зерно)	35	10—13,5	24—33	Кормовые корнеплоды (корни)	5	1,4	5,5
Рожь озимая (зерно)	24	10	29	Овощи	2,5	1,0	3,3
Кукуруза (зерно)	24	7	33	Хлопчатник (хлопок-сырец)	45	15	45
Овес (зерно)	25—31	10	25—27	Конопля (волокно)	200	62	100
Ячмень (зерно)	26	10	26	Лен (волокно)	80	26	95
Просо (зерно)	33	12	34	Травы (сено):			
Гречиха (зерно)	35	15	40	однолетние	26	5,5	16
Зернобобовые (зерно)	56	16	20	многолетние	30	5,5	16
Картофель (клубни)	5	1,5	7				

По агрегатному состоянию фосфорсодержащие удобрения подразделяются на твердые (порошковые и гранулированные) и жидкие (водные растворы и суспензии).

По характеру производства комплексные фосфорсодержащие удобрения подразделяются на сложные и смешанные:

сложные удобрения получают при химическом взаимодействии исходных компонентов сырья в едином технологическом процессе; они состоят из однородных частиц, имеют практически одинаковый состав;

смешанные удобрения получают механическим смешением различных готовых удобрений (простых, простых и сложных); они состоят из частиц разного состава;

удобрения, получаемые смешением и гранулированием порошковых готовых удобрений с введением в смесь жидких (плавы, растворы) и газообразных (аммиак) продуктов, называют сложно-смешанными.

Классификация фосфорсодержащих удобрений по их видам и формам в зависимости от способов производства представлена на переднем форзаце книги, а классификация основных процессов и аппаратов производств — на заднем форзаце.

Выражение состава комплексных удобрений. Для сокращенного выражения состава комплексных удобрений той или иной марки принято обозначать содержание в них питательных веществ цифрами, отделяемыми друг от друга знаками дефиса или тире. Первая цифра означает процентное содержание азота (N), вторая — содержание фосфорного ангидрида (P_2O_5), третья — содержание оксида калия (K_2O). При отсутствии в удобрении одного из питательных веществ его обозначают нулем. Если в удобрении содержатся микроэлементы, их обозначают четвертым знаком, например удобрение марки 17-17-17-2 (В). Питательные элементы, входящие в состав ком-

плексных удобрений, сокращенно обозначают NPK в тройных (полных) и NP и PK в двойных удобрениях.

Соотношение действующих веществ в комплексных удобрениях также обозначают цифрами, при этом содержание азота принимают за единицу. Для удобрения приведенного выше состава это соотношение будет 1:1:1.

Ассортимент и характеристика фосфорсодержащих удобрений. Данные по удобрениям, выпускаемым в СССР, приведены в табл. 2, 3 и 4 (названия удобрений и обозначения их марок приведены по соответствующим ГОСТ или ТУ).

Экономическая эффективность применения фосфорсодержащих удобрений

Химизация является одним из важнейших направлений интенсификации сельскохозяйственного производства. Ведущее направление химизации сельского хозяйства — применение в растениеводстве минеральных удобрений, которые обеспечивают значительную долю прироста урожая сельскохозяйственных культур.

При оценке факторов повышения урожайности на долю удобрений в США относят до 50 %, во Франции — 50—70 % прибавки урожая. Данные многочисленных опытов, проведенных в Советском Союзе, показывают, что доля удобрений в повышении урожайности составляет в Черноземной зоне 40—50 %, в Нечерноземной зоне 60—75 %, в Средней Азии (на орошаемых площадях) 50—60 % [11].

Урожайность сельскохозяйственных культур, до известных пределов, находится в прямой зависимости от количества удобрений, вносимых на единицу обрабатываемой земельной площади (при одновременном проведении других агротехнических мероприятий). Подсчитано, что толь-

Таблица 2. Ассортимент и характеристика простых воднорастворимых удобрений

Удобрение	Содержание, %			
	P ₂ O ₅ (усв.)	P ₂ O ₅ (вод.)	P ₂ O ₅ (своб.), не более	влага, не более
Суперфосфат простой порошковидный из апатитового концентрата	≥ 19	—	5,0 ¹⁾	12
Суперфосфат простой порошковидный сушеный нейтрализованный из апатитового концентрата	20 ± 1	—	2,5	5,0
Суперфосфат простой гранулированный из апатитового концентрата:				
без добавок микроэлементов	20 ± 1	—	2,3	3,5
с добавками микроэлементов:				
бора [0,2 ± 0,05 % В (вод.)]	20 ± 1	—	2,3	3,5
марганца [1,5 ± 0,5 % Мп (вод.)]	19 ± 1	—	2,3	3,5
молибдена [0,13 ± 0,03 % Мо (вод.)]	20 ± 1	—	2,3	3,5
Суперфосфат двойной гранулированный:				
марка А	49 ± 1	—	2,5	3,0
марка Б:				
1-й сорт	46 ± 1	—	4,5	4,0
2-й сорт	43 ± 1	—	5,0	4,0
Суперфосфат двойной гранулированный с добавками микроэлементов [0,4 ± 0,05 % В (вод.), 0,2 ± 0,03 % Мо (вод.)]:				
высший сорт	≥ 43	≥ 37	5,0	4,0
1-й сорт	≥ 42	≥ 36	5,0	4,0
Суперфосфат простой аммонизированный из фосфоритов Каратау (≥ 1,5 % N)				
гранулированный	15 ± 1	—	0,5	3,0
сушеный	15 ± 1	—	0,5	3,0
Фосфорное удобрение медленного действия:				
высший сорт	≥ 41 ²⁾	≥ 26	4,0	4,0
1-й сорт	≥ 38 ²⁾	≥ 19	4,0	4,0

¹⁾ В момент отгрузки P₂O₅ (своб.) — не более 7 %.²⁾ Общий P₂O₅. Прочерк означает: «Не нормируется».

Таблица 3. Ассортимент и характеристика простых воднонерастворимых удобрений

Удобрение	Содержание, %		ГОСТ или ТУ
	P ₂ O ₅ (усв.), не менее	влага, не более	
Преципитат удобрительный	38	8	ТУ 6-17-765—84
Преципитат удобрительный на основе экстракционной фосфорной кислоты	44 ± 1	3	ТУ 113-08-513—82
Мука фосфоритная:			ГОСТ 5716—74 *
I сорт	29 ± 1	1,5	(с изм. № 1—3)
II сорт	23 ± 1	1,5	
III сорт	20 ± 1	1,5	
Шлак фосфатный сталеплавильный для удобрений:			ТУ 14-11-176—78
марка ШФ-10	10	1	(с изм. № 1)
марка ШФ-7	7	1	20 % на сите 018К
			0 % на сите 2К

Доля гранул, %, размером			Статическая прочность гранул, МПа, не менее	Рассыпчатость, %, не менее	ГОСТ или ТУ
менее 1 мм, не более	от 1 до 4 мм, не менее	больше 6 мм, не более			
—	—	—	—	—	ТУ 113-08-529 83
—	—	—	—	—	ТУ 6-08-310-79 (с изм. № 1)
					ГОСТ 5951-78 * (с изм. № 1)
4	80	0	1,2	100	
4	80	0	1,2	100	
4	80	0	1,2	100	
4	80	0	1,2	100	
					ГОСТ 16306—80
4	85	0	1,8	100	
4	85	0	1,8	100	
5	80	0	1,5	100	ТУ 6-08-315—80 (с изм. № 1—3)
5	85	0	2	100	
5	80	0	1,2	100	ТУ 113-08-571 85
5	75	1	2	100	
Полностью проходит через сито с ячейками диаметром 6 мм			—	—	
					ТУ 6-08-469—80 (с изм. № 1)
5	85	0	2	—	
5	80	0	2	—	

ко за счет применения минеральных удобрений в X пятилетке среднегодовой валовой сбор в СССР увеличился (в млн. т): зерна — на 11,7, сахарной свеклы — на 6,2, хлопко-сырца — на 0,6 [7].

Затраты удобрений на единицу прибавки урожая и окупаемость удобрений приведены в табл. 5.

Повышение урожайности основных культур, по данным ЦСУ СССР, за счет, в частности, увеличения внесения минеральных удобрений видно из табл. 6 [13].

По данным отечественной практики, затраты на производство и применение удобрений в 2—3 раза окупаются стоимостью дополнительной сельскохозяйственной продукции [10]. По некоторым данным [3, 8], окупаемость 1 руб. затрат на производство удобрений, их применение и уборку дополнительного урожая в зависимости от культуры составляет от 2 руб. 84 коп. до 7 руб. 90 коп.

Экономическая эффективность использования фосфорсодержащих

Таблица 4. Ассортимент и характеристика комплексных удобрений

Удобрение	Содержание, %				K ₂ O	Влага, %, не более
	сумма пита- тельных веществ	N	P ₂ O ₅			
			усв.	вод.		

С л о ж н ы е						
Аммофос:						
марка А:						
высший сорт	64 ± 1	12 ± 1	≥ 52	≥ 48 ⁴⁾	—	1,0
I сорт	62 ± 1	12 ± 1	50 ± 1	≥ 46 ⁴⁾	—	1,0
марка Б:						
высший сорт	55 ± 1	11 ± 1	≥ 44	≥ 36	—	1,0
I сорт	52 ± 1	10 ± 1	42 ± 1	≥ 34	—	1,0
Аммофос удобрительный ²⁾	51	≥ 12	≥ 39	≥ 31	—	1,0
Аммофос порошковый из апати- тового концентрата	61 ± 1	≥ 11	50 ± 1	≥ 47	—	1,0
Аммофосфат	42—44	4—5	38—39 ¹⁾	≥ 26	—	1,5
Диаммонийфосфат	64—65	≥ 18	46—47 ¹⁾	—	—	1,5
Диаммофоска:						
марка 9-25-25	59—62	9—10	25—26 ¹⁾	—	25—26	1,0
марка 10-30-20	60—63	10—11	30—31 ¹⁾	—	20—21	1,0
Нитроаммофоска:						
марка А (1 : 1 : 1)	51—54	17—18	17—18	15	17—18	0,8
марка Б (1 : 1,5 : 1,5)	51—54	13—14	19—20	16	19—20	0,8
Азофоска:						
марка 1 : 1 : 0	44	23	21 ¹⁾	14	—	1,0
марка 2 : 1 : 0	39	26	13 ¹⁾	10	—	1,0
марка 1 : 1 : 1	48	16	16 ¹⁾	12	16	1,0
марка 2 : 1 : 1	44	21	11 ¹⁾	8	11	1,0
Нитроаммофос:						
марка А (1 : 1 : 0)	≥ 46	≥ 23	≥ 23	≥ 22	—	1,5
марка Б (1 : 1,5 : 0)	≥ 40	≥ 16	≥ 24	≥ 23	—	1,5
марка В (1 : 0,8 : 0)	≥ 45	≥ 25	≥ 20	≥ 19	—	1,5
Нитрофос:						
уравновешенный	44 ± 1	22 ± 1	22 ± 1	18	—	1,5
марка А	40 ± 1	23 ± 1	17 ± 1	7	—	1,5
марка Б	38 ± 1	24 ± 1	14 ± 1	6	—	1,5
Нитрофоска из концентратов:						
хибинского	≥ 32	≥ 11	≥ 10	5,5 ³⁾	≥ 11	1,5
ковдорского	≥ 30	≥ 10	≥ 10	5,5 ³⁾	≥ 10	1,5
С л о ж н о - с м е ш а н н ы е						
Удобрение сложно-смешанное гра- нулированное:						
марка 1 : 1 : 1	30—33	10—11	10—11 ¹⁾	6	10—11	1,5
марка 1 : 1 : 1 с бором (0,1 ± 0,04 %)	30—33	10—11	10—11 ¹⁾	8,5	10—11	1,0
Удобрение фосфорнокалийное прес- сованное (марка 0 : 1 : 1)	≥ 28	0	≥ 14 ⁴⁾	—	≥ 14	3,0
Удобрение для теплиц:						
марка А (MgO ≤ 6 %)	≥ 41	≥ 10	≥ 5 ¹⁾	—	≥ 20	1,5
марка Б	≥ 42	≥ 18	≥ 6 ¹⁾	—	≥ 18	1,5
марка В	≥ 46	≥ 20	≥ 16 ¹⁾	—	≥ 10	1,5
Удобрение комплексное с микро- элементами:						
марка К (MgO ≥ 2,0 %)	≥ 29	≥ 11	—	—	≥ 16	8,0
марка У (MgO ≥ 0,35 %)	≥ 28,35	≥ 7,5	≥ 6,0	—	≥ 14,5	8,0
Ж и д к и е к о м п л е к с н ы е						
Марка 10-34-0	≥ 44	≥ 10	≥ 34 ¹⁾	—	—	—
Марка 8-24-0	≥ 32	≥ 8	≥ 24 ¹⁾	—	—	—

¹⁾ P₂O₅ (общ.). ²⁾ На базе фосфорной кислоты, образующейся в качестве отхода. ³⁾ P₂O₅ (вод.): P₂O₅ (усв.) не менее 55 %. ⁴⁾ P₂O₅ (своб.) не более 2 %. ⁵⁾ Дополнительные требования к ЖКУ марки 10-34-0: степень конверсии P₂O₅ — не менее 55 %, массовая доля водонерастворимого остатка — не более 0,3 %.

Доля гранул, %, размером:			Статическая прочность гранул на раздавли- вание, МПа, не менее	Рассып- чатость, %, не менее	ГОСТ или ТУ
меньше 1 мм, не более	от 1 до 4 мм, не менее	больше 6 мм, не более			
удобрения					ГОСТ 18918—85
3	95	0	3	100	
5	90	0	3	100	
3	95	0	3	100	
5	90	0	3	100	
3	94	0	3	—	ТУ 95.255—80 (с изм. № 1)
Остаток на сите с размером ячеек 5×5 мм — 0			—	—	ТУ 113-08-548—83
5	90	0	3	—	ТУ 113-08-552—84
3	95	0	3	100	ТУ 113-08-556—84
					ТУ 113-08-569—85
3	94	0	3	100	
3	94	0	3	100	
					ГОСТ 19691—84
3	94	0	3	—	
3	94	0	3	—	
					ТУ 113-03-466—85
3	92	0	5	—	
3	92	0	3	—	
3	94	0	5	—	
3	92	0	3	—	
					ТУ 6-08-433—79 (с изм. № 1)
5	90	0	1,5	—	
5	90	0	1,5	—	
5	90	0	1,5	—	
					ОСТ 95.11—77 (с изм. № 1—4)
3	94	0	2	—	
3	94	0	2	—	
3	94	0	2	—	
5	90	0	2	100	ГОСТ 11365—75 (с изм. № 1)
5	90	0	2	—	ТУ 113-08-526—82 (с изм. № 1)
удобрения					
5	90	0	2	100	ТУ 113-08-522—82
5	90	0	2	100	
5	80	0	—	—	ТУ 113-08-549—83
					ТУ 6-08-454—80 (с изм. № 1)
—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	
					ТУ 6-15-1133—78 (с изм. № 1, 2)
—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	
удобрения (ЖКУ)					
—	—	—	—	—	ТУ 6-08-414—78 (с изм. № 1—3) ⁵⁾
—	—	—	—	—	

Таблица 5. Затраты удобрений и их окупаемость [11, 12, 18]

Культура	Затраты удобрений на 1 т урожая, кг питательных веществ				Окупаемость 1 т питательных веществ прибавкой урожая, т
	азот-ных	фосфор-ных	калий-ных	всего	
Зерновые	72	102	60	234	4,3
Хлопчатник	136	92	39	267	3,7
Сахарная свекла	11	12	11	34	29,2
Лен-долгунец	176	314	320	810	1,2
Подсолнечник	148	226	48	422	2,4
Картофель	13	13	12	38	26,6
Овощные	8	8	8	24	42,6
Силосные	10	9	8	27	37,2
Кормовые корнеплоды	8	8	8	24	42,9
Травы многолетние и однолетние (сено)	21	32	33	86	11,6
Луга и пастбища (сено)	31	23	23	77	13,0
Многолетние насаждения (плодовые и ягодники)	27	23	21	71	14,1

Таблица 6. Урожайность основных культур в СССР (в ц/га)

Культура	Годы						
	1971— 1975 (ср.)	1976— 1980 (ср.)	1981	1982	1983	1984	1985
Зерно	14,7	16,0	12,6	15,2	15,9	14,4	16,2
Хлопок-сырец	27,3	29,3	30,4	29,1	28,9	25,8	26,4
Сахарная свекла	217	237	168	203	234	247	241
Льноволокно	3,7	3,4	2,8	4,1	4,4	3,7	3,5
Овощи, бахчевые	138	153	150	165	159	170	157
Картофель	113	117	105	114	121	125	113

Таблица 7. Приведенные затраты (в руб.) на внесение 1 т P_2O_5 фосфорсодержащих удобрений в почву [14]

Показатель	Аммофос	Двойной супер-фосфат	Смесь двойного суперфосфата с нитратом аммония	Отношение приведенных затрат на аммофос к затратам, %	
				на двойной суперфосфат	на смесь двойного суперфосфата с нитратом аммония
Содержание P_2O_5 , %	51	43	33,6	—	—
Доза P_2O_5 , кг/га:					
40	31,12	31,81	33,29	97,8	93,5
60	22,13	22,95	24,32	96,4	91,0
80	17,66	18,44	19,84	95,8	89,0
100	14,99	15,75	17,15	95,2	87,4
120	13,20	13,97	15,39	94,5	85,8

Примечание. Цифры, характеризующие в данном примерном сопоставлении абсолютный размер затрат, имеют расчетно-условный характер.

Таблица 8. Приведенные затраты в сферах производства, обращения и потребления фосфорсодержащих удобрений [14]

Затраты	На 1 т физической массы, руб.	На 1 т P_2O_5 , руб.			Отношение приведенных затрат на аммофос к затратам, %	
		аммофоса	двойного суперфосфата	смеси двойного суперфосфата и нитрата аммония	на двойной суперфосфат	на смесь двойного суперфосфата и нитрата аммония
В сфере производства		214,3	202,0	254,5	106,1	84,2
В сферах обращения и потребления:						
на транспортирование по железной дороге	2,68	5,25	6,23	7,98	83,9	65,8
на хранение в прирельсовом складе	3,74	7,33	8,70	11,13	84,3	65,9
на транспортирование в хозяйство	1,33	24,61	3,09	3,96	84,5	65,9
на хранение в глубинном складе	7,60	14,90	17,67	22,62	84,3	65,9
на погрузку и разгрузку	0,68	1,33	1,58	2,02	84,2	65,8
на внесение в почву (80 кг P_2O_5 на 1 га)	—	17,66	18,44	19,84	95,8	89,0
Итого:		263,38	257,71	322,03	102,2	81,8

Примечание. Цифры, характеризующие абсолютный размер затрат, имеют расчетно-условный характер.

удобрений зависит от их характеристики. Так, все формы воднорастворимых удобрений равнозначны с агрохимической точки зрения, т. е. дают одинаковый прирост урожая на единицу P_2O_5 , однако экономическая эффективность их применения находится в определенной зависимости от уровня содержания в них P_2O_5 и дозы внесения последней на 1 га пашни.

Как видно из данных табл. 7, величина приведенных затрат * на внесение в почву 1 т P_2O_5 различных форм фосфорсодержащих удобрений обратно пропорциональна содержанию в них P_2O_5 . Так, при

внесении 40 кг P_2O_5 на 1 га приведенные затраты при применении аммофоса (51 % P_2O_5) составляют 97,8 % от затрат на внесение двойного суперфосфата (43 % P_2O_5) и 93,5 % от затрат на внесение туко-смеси, изготовленной на основе двойного суперфосфата и нитрата аммония (33,6 % P_2O_5). Кроме того, по мере увеличения дозы внесения P_2O_5 на 1 га от 40 до 120 кг затраты при использовании аммофоса уменьшаются в 2,4 раза, а разрыв по сравнению с затратами на двойной суперфосфат и туко-смесь еще больше увеличивается и составляет 94,5 и 85,8 % соответственно.

Однако сопоставление только перечисленных затрат является недостаточным, так как при этом не учитывается народнохозяйственный аспект применения различных форм фосфорсодержащих удобрений. Дело в том, что затраты на производство этих форм, так же как и расходы, связанные с их транспортированием, хранением и погрузочно-разгрузочными операциями, будут

* Приведенные затраты (P) — показатель, с помощью которого определяется сравнительная экономическая эффективность капитальных вложений, представляет собой сумму текущих затрат (себестоимости — C) и капитальных вложений (K), приведенных к одинаковой с текущими затратами размерности в соответствии с нормативным коэффициентом сравнительной экономической эффективности капитальных вложений (E_n): $P = C + \frac{K}{E_n}$.

различными. Приведенные народно-хозяйственные затраты (табл. 8), учитываемые в сфере производства, сфере обращения и сфере потребления указанных выше форм фосфорсодержащих удобрений, находятся уже в несколько других соотношениях, чем это было при учете только затрат на внесение. Затраты на производство аммофоса настолько выше затрат на производство двойного суперфосфата, что даже более высокое содержание P_2O_5 в аммофосе уже не может компенсировать увеличенных затрат на двойной суперфосфат в сфере обращения и в сфере потребления. В результате этого получилось, что народнохозяйственные приведенные затраты на

аммофос составили 102,2 % по отношению к затратам на двойной суперфосфат, в то же время по сравнению с тукосмесью они стали еще меньше (81,8 %).

Так как агрохимический эффект, рассчитанный на 1 т P_2O_5 , для всех воднорастворимых фосфорсодержащих удобрений при прочих равных условиях одинаков, то, следовательно, экономический эффект от использования этих туков в сельском хозяйстве прямо пропорционален агрохимическому эффекту, скорректированному на величину указанных народнохозяйственных затрат, которыми характеризуется каждая из сопоставляемых форм удобрений.

Таблица 9. Пример расчета экономической эффективности (в руб.) применения удобрений (на картофеле) [11]

Показатель	На 1 га площади	
	без применения удобрений	с применением удобрений
Исходные данные		
Затраты на основную и предпосевную обработку почвы	5,24	5,24
Стоимость удобрений	—	30,27
Затраты на подготовку, смешение и транспортирование удобрений	—	1,43
Затраты на внесение удобрений	—	4,73
Затраты на весеннюю перепахку зяби	3,19	3,19
Стоимость семенного картофеля (3 т)	255,0	255,0
Затраты на подготовку, транспортирование в поле семенного картофеля и посадку	15,15	15,15
Затраты на уход за посевами	20,21	20,21
Затраты на уборку, транспортирование, сортировку и реализацию картофеля	90,27	123,89
Итого прямых затрат:	389,06	459,11
Накладные расходы (10 % от прямых затрат)	38,91	45,91
Всего затрат:	427,97	505,02
Урожай клубней картофеля, ц	110	162
Прибавка урожая от применения удобрений, ц	—	52
Стоимость полученного урожая картофеля, руб.	847,0	1247,40
Чистый доход от полученного урожая, руб.	419,03	742,38
Расчет экономической эффективности от применения удобрений		
Стоимость прибавки урожая картофеля от применения удобрений	—	400,40
Затраты на применение удобрений, уборку и реализацию прибавки урожая картофеля	—	77,05
Чистый доход от применения удобрений:		
с 1 га убранной площади	—	323,35
на 1 руб. затрат, связанных с применением удобрений	—	4,20

Примечание. Цифры, характеризующие денежные затраты, имеют расчетно-условный характер.

Наибольшее распространение в научной и производственной практике при определении экономической эффективности использования удобрений имеет показатель, названный чистым доходом, полученным в результате химизации сельскохозяйственного производства. Его определяют в расчете на 1 га или на всю площадь внесения удобрений, на единицу питательных (действующих) веществ и на 1 руб. связанных с химизацией затрат.

В табл. 9 приведен пример расчета этого показателя, из которого наглядно виден весь ход определения чистого дохода, представляющего собой разность между стоимостью сельскохозяйственной продукции, полученной за счет применения удобрений, и величиной затрат, связанных с применением удобрений.

Агрохимический эффект от применения воднорастворимых и воднонерастворимых (цитратно- и лимоннорастворимых) форм фосфорсодержащих удобрений различен. Так, по данным опытов, эффективность фосфоритной муки только в полуторной и двойной дозе равноценна эффективности суперфосфата на определенных группах почв [4]. Это обстоятельство следует учитывать при сопоставлении форм удобрений, имеющих разную растворимость фосфата, так как прибавка урожая в расчете на 1 т P_2O_5 в этом случае уже будет неодинаковой. В остальном же методика определения экономической эффективности применения каждой из этих форм фосфорсодержащих удобрений остается неизменной.

Экономические различия, вызванные особенностями агрегатного состояния (твердое и жидкое) воднорастворимых форм фосфорсодержащих удобрений, связаны также с разной величиной затрат на их производство (см. гл. 9), транспортирование, хранение, погрузку и разгрузку, а также на внесение в почву (см. гл. 7).

Требования сельского хозяйства к фосфорсодержащим удобрениям

Повышение эффективности фосфорсодержащих удобрений и производительности труда, имеющее особое значение для сельского хозяйства, обуславливает его требования к ассортименту, физико-химическим и физико-механическим свойствам минеральных удобрений, в том числе и фосфорсодержащим.

Основные требования к ассортименту удобрений:

поставка в основном высококонцентрированных форм удобрений, использование которых уменьшает затраты на транспортирование, разгрузочно-погрузочные работы, хранение и внесение, т. е. снижает загрузку железнодорожного и автомобильного транспорта, объемы складов для хранения удобрений в системе Союзсельхозхимии, в колхозах и совхозах;

большая часть удобрений должна поставляться в виде комплексных — сложных и смешанных (приготовленные их ведут перед внесением сухим смешиванием исходных гранулированных компонентов); должны быть увеличены масштабы поставок жидких комплексных удобрений;

основная масса фосфорсодержащих удобрений должна содержать P_2O_5 в водно- и цитратнорастворимой форме.

Основные требования к физико-механическим свойствам фосфорсодержащих удобрений:

все твердые удобрения (кроме фосфоритной муки* и фосфатного сталеплавильного шлака) должны быть в гранулированном виде;

гранулированные удобрения после 6 мес. хранения должны содержать не менее 80—85 % (для суперфосфатов и фосфорнокалийного прес-

* Проводятся исследования по гранулированию фосфоритной муки [5].

сованного удобрения), 90—95 % (для комплексных удобрений) гранул оптимального размера 1—4 мм, не более 5 % гранул размером менее 1 мм, не содержать гранул крупнее 6 мм;

все гранулированные удобрения не должны слеживаться; 100 %-ная рассыпчатость должна сохраняться в течение 6 мес со дня их изготовления;

статическая прочность гранул при сжатии должна быть не менее 1,2—1,8 МПа для суперфосфата, 2—3 МПа для остальных фосфорсодержащих удобрений;

содержание влаги в твердых удобрениях не должно превышать 3—5 % для суперфосфатов и фосфорно-калийного прессованного удобрения и 1—1,5 % — для остальных фосфорсодержащих удобрений;

перед отгрузкой насыпью удобрения должны быть охлаждены до 40—45 °С* (то же при затаривании в бумажные мешки; при затаривании в полиэтиленовые мешки и контейнеры или в ламинированные мешки — до 55 °С).

Указанные выше требования к физико-механическим свойствам фосфорсодержащих удобрений обусловлены: переходом на бестарные перевозки этих удобрений (в том числе большей части сложных); необходимостью организации в крупном масштабе в системе сельского хозяйства производства тукосмесей сухим смешиванием гранулированных удобрений (в первую очередь на базе аммофоса), обеспечивающего оптимальное соотношение в них питательных веществ для каждого микрорайона с учетом его конкретных почвенно-климатических условий и вида выращиваемых сельскохозяйственных культур.

Переход на бестарные перевозки (насыпью), особенно возросшие в последние годы (см. гл. 7) в связи

со значительным увеличением производства удобрений, обуславливается:

большими затратами на изготовление тары; например, только для одного цеха нитроаммофоски мощностью 800 тыс. т в год в натуре необходимо не менее 16 млн. штук мешков в год (емкостью 50 л) или 800 тыс. штук контейнеров (емкостью 1000 л), что требует строительства специальных цехов для их производства и создания дополнительных мощностей по производству полиэтилена;

необходимостью полностью механизировать процессы складирования и погрузочно-разгрузочных работ на складах заводов и при доставке удобрений от завода до поля, т. е. на складах Союзсельхозхимии и особенно у потребителей — колхозов и совхозов (в настоящее время на складах заводов мешки на поддоны укладывают вручную; то же часто происходит и при укладке мешков в ж.-д. вагонах и всегда при их выгрузке из вагонов и автомашин и укладке в штабели на складах Союзсельхозхимии и потребителей, при их погрузке в автомашины хозяйств на этих складах; операции растаривания удобрений у потребителей также производятся вручную);

необходимостью более полно использовать емкости складов минеральных удобрений, так как при укладке мешков с удобрениями высота штабеля ограничивается возможностями серийно выпускаемых механизмов (например, при переводе типового склада Союзсельхозхимии, рассчитанного на хранение 3200 т затаренных удобрений, на загрузку незатаренных удобрений его емкость увеличивается до 3800 т или почти на 20 %).

Необходимость организации производства тукосмесей сухим смешиванием одинарных гранулированных удобрений на специальных установках в системе Союзсельхозхимии и непосредственно у потребителей обуславливается:

* Для аммофоса по ГОСТ 18918—85 до 60 °С. То же для диаммофоски по ТУ 113-08-569—85.

потребностью сельского хозяйства в комплексных удобрениях с широким диапазоном отношений $N:P_2O_5:K_2O$;

невозможностью удовлетворить эту потребность только за счет заводского производства сложных удобрений, так как в этих производствах практически невозможно изменять соотношение $N:P_2O_5:K_2O$ без потери мощности цехов сложных удобрений и связанных с ними цехов полупродуктов (серная кислота, фосфорная кислота, аммиак, азотная кислота), а также из-за того, что это в ряде случаев связано с встречными перевозками сырья и удобрений (действующие в настоящее время производства нитроаммофоски выпускают удобрения марок 17-17-17 и 13-20-20, нитрофоски — 11-10-11, аммофоса — 12-52-0, а также 12-46-0, 11-44-0, 10-44-0 и некоторые другие); организация сухого тукосмешения в местах потребления позволит учесть многообразие почвенно-климатических условий и возделываемых культур в каждом районе и даже в отдельных хозяйствах [6];

наличием значительного производства простых (односторонних) гранулированных удобрений и необходимостью изменения соотношений $N:P_2O_5:K_2O$ в сложных удобрениях (за счет их смешивания с соответствующими одинарными удобрениями) с учетом конкретных условий микрорайонов (климат, почва, выращиваемые культуры и др.);

тем, что экономические показатели тукосмесей, полученных сухим смешиванием одинарных гранулированных удобрений на установках, сооружаемых в системе Союзсельхозхимии и непосредственно у потребителей, несколько лучше показателей твердых сложных удобрений (даже без учета агрохимического эффекта, получаемого за счет более благоприятного соотношения компонентов, и затрат на изменение этого соотношения в сложных удобрениях за счет смешивания их с одинарными) и значительно лучше

показателей сложно-смешанных удобрений (подробнее см. гл. 9).

Из данных, приведенных в разд. 2 настоящей главы, видно, что ассортимент фосфорсодержащих удобрений, выпускаемых промышленностью, в настоящее время в основном удовлетворяет требованиям сельского хозяйства по номенклатуре. Однако удельный вес в общей массе и объемы производства отдельных форм фосфорсодержащих удобрений недостаточны.

Хотя в стандартах предусмотрены показатели удобрений, в основном отвечающие требованиям сельского хозяйства по их физико-механическим свойствам, эти показатели должны быть улучшены. В первую очередь это относится к нитроаммофоске. Улучшение ее физико-механических свойств (например, в результате поверхностного модифицирования для устранения слеживаемости) дает возможность и ее транспортировать насыпью.

Состояние и перспективы производства и потребления фосфорсодержащих удобрений

Производство минеральных удобрений в СССР, в том числе и фосфорсодержащих, возрастает высокими темпами. Как видно из табл. 10 [7, 8], за период с 1966 до 1980 г. оно возросло по сравнению с 1965 г. в целом в 3,35 раза, а по фосфорсодержащим удобрениям (включая кормовые фосфаты) — в 3,5 раза.

Количества минеральных удобрений обычно приводятся в млн. т/год в пересчете на питательные вещества: азотные — в пересчете на N; фосфорные — на P_2O_5 ; калийные — на K_2O ; комплексные — на их сумму.

Ранее объемы производства минеральных удобрений исчислялись в условных единицах: для азотных удобрений 20,5 % N, фосфорных — 18,7 % P_2O_5 (для фосфоритной муки — 19 % P_2O_5), калийных — 41,6 % K_2O , борных — 9 % H_3BO_3 . Для расчетов, связанных с хранением и транспортированием минеральных удобрений, объем их определяют в физической массе (в натуре).

Таблица 10. Производство минеральных удобрений в СССР
(здесь и далее в млн. т питательных веществ)

Удобрения	Годы				
	1965	1970	1975	1980	1985
Всего удобрений	7,4	13,1	22	24,8	33,2
Фосфорсодержащие (включая кормовые фосфаты)	1,6	2,5	4,5	5,6	7,8
Фосфоритная мука	0,7	1,1	1,1	0,8	0,8

В XI пятилетке производство минеральных удобрений в целом выросло в 1,45 раза, а фосфорсодержащих — в 1,6 раза. Значительный рост производства минеральных удобрений непосредственно связан с проводимой партией последовательной аграрной политикой, направленной на интенсификацию сельскохозяйственного производства. Для успешного решения этой задачи промышленность минеральных удобрений развивается опережающими темпами.

Темпы роста производства минеральных удобрений в СССР в целом значительно опережают темпы роста их производства в других странах (табл. 11).

Таким образом, уже в 1980 г. объем производства минеральных удобрений в СССР, возросший за 20 лет в 7,5 раза, составлял 20,2 % мирового, превышая объем производства их в США (где он за тот же период возрос в 2,9 раза) на 10,7 %. Количество питательных веществ в удобрениях на душу населения увеличилось в СССР с 31,8 кг в

1965 г. до 92,9 кг в 1980 г., т. е. почти в 3 раза [7].

По прогнозу ЮНИДО *, мировое производство минеральных удобрений в 1985 г. должно было возрасти до 141,5 млн. т, в том числе фосфорсодержащих до 38,9 млн. т [19, 20]. Таким образом, в 1985 г. доля СССР в мировом производстве возросла по минеральным удобрениям в целом до 25,4 %, а по фосфорсодержащим удобрениям до 21,3 % мирового производства. Среднее потребление фосфорсодержащих удобрений на гектар пашни и многолетних насаждений по странам, по данным ФАО **, составило в 1979 г. 21,5 кг P_2O_5 [19]. По прогнозу ЮНИДО, потребление минеральных удобрений в мире в 2000 г. возрастет до 307,2 млн. т, в том числе фосфорсодержащих — до 76,6 млн. т ***.

Одновременно со значительным увеличением объема производства за период 1960—1980 гг. коренным образом изменилась качественная характеристика вырабатываемых в СССР фосфорсодержащих удобрений. Доля концентрированных и сложных форм удобрений в общем выпуске фосфорсодержащих удоб-

Таблица 11. Рост производства минеральных удобрений в социалистических и капиталистических странах [9]

Страны	Годы		
	1960	1970	1980
СССР	3,3	13,1	24,8
Другие социалистические страны	3,9	10,6	26,3
США	7,6	14,8	22,4
Другие капиталистические страны	15,2	32,5	49,5
Итого:	30,0	71,0	123,0

* ЮНИДО — Организация помощи промышленному развитию стран Азии, Латинской Америки и Африки при ООН.

** ФАО — продовольственная организация ООН.

*** По данным ИИАСА — Международного института промышленного развития — в 2000 г. мировое потребление минеральных удобрений составит 210—287 млн. т, в том числе фосфорсодержащих — 54—70 млн. т; производство — 218—297 млн. т, в том числе фосфорсодержащих — 56—72 млн. т [19].

Таблица 12. Структура производства фосфорсодержащих удобрений в СССР в 1980—1990 гг. [10]

Удобрения	Удельный вес в суммарном производстве, %			Удобрения	Удельный вес в суммарном производстве, %		
	1980 г.	1985 г.	1990 г.		1980 г.	1985 г.	1990 г.
Простые:	40,4	27,5	24,5	Сложные:			
простой суперфосфат	25,0	13,6	10,0	нитроаммофоска	2,6	15,1	19,1
двойной суперфосфат	14,5	12,9	6,9	нитроаммофос	3,0	2,3	0,8
преципитат	0,4	0,7	—	нитрофоска	4,2	3,0	3,7
шлак фосфатный ста-	0,5	0,3	0,3	нитрофос	15,6	10,4	8,3
леплавильный				полифосфат аммония	—	—	1,2
фосфорное удобрение	—	—	7,3	сложно-смешанные	—	0,2	0,3
медленного действия				(NPK)			
Сложные:	59,6	72,5	75,5	удобрения для теплиц	0,2	0,4	0,5
аммофос	33,7	32,0	29,5	диаммофос (удоби-	—	0,9	—
аммофосфат	—	—	2,0	тельный)			
				ЖКУ	0,3	8,2	10,1

брений в СССР увеличилась с 10,4 % в 1965 г. до 32,4 % в 1970 г., 59,2 % в 1978 г. и 76,5 % в 1980 г. [7], по другим данным [10] — до 74,5 % (табл. 12). В 1980 г. 90,1 % фосфорсодержащих удобрений было выпущено в гранулированном виде. Изменение структуры производства фосфорсодержащих удобрений в СССР в период 1980—1990 гг. показано в табл. 12 [10].

Основные задачи науки и промышленности в области производства фосфорсодержащих удобрений [316].

Направление развития промышленности фосфорсодержащих удобрений определяется, как и для всего народного хозяйства СССР, решениями XXVII съезда КПСС [1], решением апрельского (1985 г.) Пленума ЦК КПСС, положениями и выводами, приведенными в докладе на этом Пленуме Генерального секретаря ЦК КПСС М. С. Горбачева и в его докладе на совещании в ЦК КПСС по вопросам ускорения научно-технического прогресса 11 июня 1985 г. [17], а также Комплексной программой химизации народного хозяйства СССР на период до 2000 года [16].

Основным является решение главных народнохозяйственных проблем: интенсификации производства, быстрого внедрения прогрессивных достижений науки и техники, осуществления Продовольственной и Энергетической программ, обеспечения кардинального подъема производительности труда, внедрения энергосберегающих и безотходных технологий. Прежде всего это должно осуществляться при техническом перевооружении и реконструкции действующих производств.

В свете указанного нами в общей форме сформулированы основные задачи науки и промышленности в области разработки и внедрения прогрессивных технических решений в промышленности фосфорсодержащих удобрений. Более подробно эти вопросы рассматриваются в соответствующих главах книги.

1. В настоящее время для производства водно- и цитратнорастворимых фосфорсодержащих удобрений используются: хибинский, в небольшой степени ковордский апатитовые концентраты; каратауские фосфориты и кингисеппский фосфоритный концентрат. В 1984 г. 85,9 % экстракционной фосфорной кислоты было произведено из хибинского апатитового концентрата и 14,1 % — из каратауских фосфоритов, в 1985 г. — соответственно 84,3 и 15,7 %.

В связи с тем что в ближайшие годы производство фосфорсодержащих удобрений должно значительно возрасти, а увеличить масштабы производства хибинского апатитового концентрата невозможно, в производство этих удобрений должны быть помимо значительного увеличения объемов использования ковдорского апатитового концентрата и рядовых каратауских фосфоритов вовлечены новые виды фосфатного сырья — апатитовые концентраты Ошурковского, Белозиминского, Селигдарского и Новополтавского месторождений, фосфориты Чилисайского и Тоолсеского, Сырдаринского месторождений.

Для этих видов фосфатного сырья должна быть разработана оптимальная технология экстракционной фосфорной кислоты, обеспечивающая возможность производства на ее базе всех форм фосфорсодержащих удобрений. Поэтому, в частности, должны быть освоены рациональные способы очистки кислоты от примесей, в первую очередь от соединений магния, с тем, чтобы ее можно было упаривать до необходимых концентраций P_2O_5 .

2. Производство экстракционной фосфорной кислоты на действующих предприятиях должно быть интенсифицировано за счет лучшей подготовки сырья, «расшивки» узких мест (например, увеличения поверхности карусельных вакуум-фильтров путем их реконструкции или установки дополнительных ленточных фильтров, уменьшения числа промывок), лучшей подготовки экстракционной пульпы (например, при установке дополнительных баков-дозревателей), усовершенствования узлов упарки кислоты.

Для вновь сооружаемых производств совершенствование технологии должно быть обеспечено как интенсификацией дигидратного способа, так и путем использования новых технологий (полугидратный, полугидратно-дигидратный способы), а также в результате установки

более совершенного оборудования (экстракторов, вакуум-фильтров, узлов упарки), за счет добавки к серной кислоте азотной (особенно в тех случаях, когда фосфорная кислота используется для производства сложных удобрений) и др. Должны быть разработаны рациональная технология декарбонизации фосфоритов, эффективные способы подавления пены.

Интенсификация процессов производства фосфорсодержащих удобрений в действующих и проектируемых цехах должна в первую очередь идти в следующих направлениях: перевод производства простого суперфосфата на камерно-поточный* и поточный способы; организация производства двойного суперфосфата по поточному способу с использованием барабанных грануляторов-сушилок; интенсификация производства нитроаммофоски за счет уменьшения его ретурности и расхода топлива при подаче части пульпы фосфатов аммония в сушильный барабан через трубчатый реактор, аммофоса — за счет использования трубчатого реактора, упаренной фосфорной кислоты. В производстве нитрофоски должна быть проведена реконструкция реакторных отделений, снижена влажность пульпы, поступающей в барабанный гранулятор-сушилку; должно быть организовано производство диаммонийфосфата по малоретурному способу без сушилки.

3. Должен быть сокращен расход серной кислоты в производстве нитрофоски за счет замены ее сульфатом аммония, получаемым в качестве отхода в производстве капролактама и в коксохимической промышленности.

С этой же целью следует реализовать производство фосфорного удобрения медленного действия, аммофосфата, продолжить изучение

* Для цехов, работающих по камерному способу со складом дозревания.

механохимических способов производства.

4. Необходимо освоить эффективную технологию глубокой очистки экстракционной фосфорной кислоты от соединений фтора, для того чтобы использовать ее вместо дорогой термической кислоты для производства кормовых и пищевых фосфатов, триполифосфата натрия и некоторых других продуктов.

5. Следует улучшить физико-механические свойства фосфорсодержащих удобрений:

все водно- и цитратнорастворимые удобрения надо полностью выпускать в гранулированном виде и неслеживающимися, что необходимо для их бестарной перевозки и хранения, хорошей их рассеваемости туковыми сеялками и разбрасывателями, обеспечивающей равномерный рассев удобрений на полях;

необходимо изыскать более доступные омасливающие, опудривающие и другие добавки для поверхностного модифицирования сложных удобрений.

6. Важно ускорить разработку технологий и обеспечить внедрение в производство новых форм фосфорсодержащих удобрений — пролонгированного действия (сложных полимерных удобрений, капсулированных удобрений и др.).

7. В связи с дефицитом фтористых солей большое значение имеют разработка и внедрение способов, повышающих степень извлечения и использования фтора, содержащегося в фосфатном сырье (в том числе очистки и переработки так называемой «грязной» кремнефтористоводородной кислоты, получаемой в производстве фосфорсодержащих удобрений), способов производства на его базе фторида кальция для использования в народном хозяйстве вместо природного флюорита, а также эффективных способов производства безводного фтористого водорода и плавиковой кислоты, непрерывного способа производства фторида алюминия.

8. Необходимо разработать и внедрить экономичные способы комплексного использования фосфатного сырья с созданием безотходной технологии (использование помимо P_2O_5 и фтора также и фосфогипса, извлечение стронция и редкоземельных элементов).

9. Важно разработать более совершенные и надежные виды оборудования и материалов с повышенным ресурсом времени работы (в том числе насосы, перемешивающие устройства, арматура, металлические и неметаллические конструкционные материалы, фильтровальные ткани и др.), без чего невозможно совершенствование технологии; разработать технические решения, обеспечивающие снижение расхода дефицитных материалов для изготовления оборудования и коммуникаций за счет внедрения пластмасс, стойких резиновых покрытий.

10. Необходимо более полно решить вопросы, связанные с охраной окружающей среды:

разработать и использовать более эффективные аппараты для поглощения вредных веществ из отходящих газов, обеспыливания их и аспирационного воздуха; организовать во всех производствах возврат («заворот») части отходящих газов установок сушки и охлаждения для разбавления горячих газов перед их поступлением в сушильные агрегаты;

организовать бессточные схемы водопользования предприятий фосфорсодержащих удобрений без выпарки так называемых дебалансовых вод за счет, в частности, глубокой доочистки нейтрализованных вод от соединений фтора, термического обессоливания минерализованных вод (вместо химического) и др.;

предусматривать переработку или непосредственное использование в народном хозяйстве твердых отходов (помимо фосфогипса также мела, кремнегеля, шлама станций нейтрализации).

11. Для экономии энергоресурсов следует разработать и внедрить способы производства с пониженными расходами пара и топлива, в первую очередь за счет получения более концентрированной экстракционной фосфорной кислоты до ее упарки (в полугидратном, полугидратно-дигидратном или, возможно, ангидридном процессах), путем исключения сушки из схем производства фосфорсодержащих удобрений, использования ВЭР (например, использование тепла сокового пара при упарке фосфорной кислоты), а также свежей воды — за счет организации бессточных схем.

12. Следует активнее проводить комплексную автоматизацию производств и предприятий фосфорсодержащих удобрений — внедрять АСУТП и АСУП.

13. Необходимо максимально механизировать производства, в первую очередь работы, связанные с приемом, хранением и транспортированием в производство сырья, хранением и отгрузкой готовой продукции, ремонтные работы.

14. Важно разработать мероприятия НОТ (помимо указанных выше в п. 12, 13) для значительного сокращения штатов производственных, подсобно-производственных объектов и вспомогательных сооружений предприятий фосфорсодержащих удобрений.

*

* *

Реализация поставленных выше задач дает в конечном счете большой экономический эффект. Особенно большой он при реконструкции и техническом перевооружении действующих производств.

Так, например, при реконструкции производства двойного суперфосфата на одном из заводов с заменой полупериодического способа со складским дозреванием камерного продукта, характеризующегося неорганизованными выбросами больших количеств соединений фтора в воздушный бассейн, на поточный способ проектная мощность увеличится в 1,4 раза. При этом полные удельные капитальные затраты снизятся на 40 % по сравнению с новым строительством, производительность труда повысится в 2,4 раза, условия труда значительно улучшатся. Выбросы в атмосферу сократятся до установленных норм *.

* Новиков А. А., Виноградов В. Н., Эвентчик С. Д. Основные направления научно-технического прогресса в основной химической промышленности в период 1986—1990 гг. и до 2000 г./Химическая промышленность. 1986. № 3. С. 3.

Сырье для производства фосфорсодержащих удобрений

Основным сырьем для производства фосфорсодержащих удобрений и кормовых фосфатов являются природные фосфаты и получаемая из них экстракционная фосфорная кислота. Для кислотного разложения фосфатов применяют серную и азотную кислоты, в небольшом количестве — соляную. Используют значительные количества аммиака, нитрата аммония, хлорида калия, а также микродобавки и др.

1.1. Фосфатное сырье

В связи со значительной зависимостью технологических процессов и качества получаемых удобрений от особенностей фосфатного сырья знание его состава и свойств, а также способов хранения и транспортирования имеет большое практическое значение.

1.1.1. Основные типы, месторождения и запасы промышленных фосфатных руд

Для производства фосфорсодержащих удобрений и других соединений фосфора используют природные фосфатные руды: апатитовые и фосфоритные.

Основным полезным соединением в обоих видах руд являются минералы апатитовой группы с общей формулой $3\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$, где X — фтор, хлор, гидроксильная группа. Кальций, входящий в состав фосфатной части молекулы апатита, может изоморфно замещаться стронцием, редкоземельными элементами группы церия и другими элементами.

Наиболее распространены в при-

роде фторапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, или $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, и гидроксилapatит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, или $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [3]. Апатитовые руды Хибинского месторождения кроме фторапатита содержат также другие минералы: нефелин $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{SiO}_2$, эгирин $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$, сфен CaTiSiO_5 , титаномагнетит $\text{FeTiO}_3 \cdot n\text{Fe}_3\text{O}_4$, полевой шпат $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ и некоторые другие [20]. В промышленности используются как собственно апатитовые (apatит-нефелиновые, апатит-доломитовые и др.), так и комплексные апатитсодержащие (apatит-магнетитовые, апатит-редкоземельные) руды [27].

Фосфатное вещество фосфоритных руд отличается от фосфатного вещества апатитовых руд. Оно представлено кроме фторапатита фторгидроксилкарбонатапатитом $\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{23}(\text{F}, \text{OH})_3$, франколитом (штаффелитом) $\text{Ca}_{10}\text{P}_{5,2}\text{C}_{0,8}\text{O}_{23,2}\text{F}_{1,8}\text{OH}$ и курскитом $\text{Ca}_{10}\text{P}_{4,8}\text{C}_{1,2}\text{O}_{22,8}\text{F}_2 \cdot (\text{OH})_{1,2}$ [78]. Предполагается, что фосфатное вещество фосфоритных руд образовалось путем изоморфного замещения части фосфора во фторапатите углеродом и одного атома кислорода гидроксильной группой или атомом фтора. В состав фосфоритных руд входят минералы-примеси: глауконит (гидратированный силикат, содержащий оксиды Na, K, Mg, Ca, Fe, Al), кальцит CaCO_3 , лимонит $\text{Fe}_2(\text{OH})_6 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, магнезиальные силикаты Mg_2SiO_4 и др., каолин $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, пирит FeS_2 , полевые шпаты, кварц, гранит и др., а также органические вещества. Фосфоритные руды представлены несколькими типами: микрозернистые (пластовые), желваковые (конкреционные),

Таблица 1.1. Известные и потенциальные запасы фосфоритных и апатитовых руд [5,21]

Страна	Запасы, млн. т		Среднее содержание P_2O_5 в руде, %
	руды	P_2O_5	
США	61 000	14 030	23,0
Марокко	60 100	19 232	32,0
СССР	26 800	5 494	20,5
Тунис	6 200	1 860	30,0
Алжир	3 400	935	27,5
КНР и СРВ	7 300	1 825	25,0
Другие страны	8 200	2 050	25,0
Итого:	173 000	45 426	—

ракушечниковые (оболовые), остаточно-метасоматические.

Апатитовые месторождения в основном магматического происхождения, фосфоритные — осадочного. Основным фосфатным сырьем в СССР в настоящее время являются апатитовые руды.

Данные о мировых запасах фосфатного сырья, приводимые в ряде источников, значительно расходятся, очевидно, из-за различных степени разведанности и методик подсчетов [21]. Поэтому приводимые данные следует считать ориентировочными.

Известные и потенциальные мировые запасы фосфоритных и апатитовых руд оцениваются [21] в 173 млрд. т, в том числе P_2O_5 — 45,4 млрд. т. Распределение основных запасов по странам приведено в табл. 1.1.

По другим данным [22], общие мировые запасы фосфатного сырья оцениваются в 84,5 млрд. т (в том числе апатитов 1,8 млрд. т), а достоверные — в 27,5 млрд. т (в том числе апатитов 0,4 млрд. т); по оценке 1975 г. [23], мировые запасы пригодных для использования фосфатных руд составляли 117 млрд. т. Мировое производство фосфатного сырья (концентратов) составило, по данным ИСМА*, в 1980 г. — 138,5 млн. т, в 1981 г. — 137,8 млн. т

* Международная ассоциация суперфосфатной промышленности.

в натуре [23]. Распределение его по странам (по тем же данным) представлено в табл. 1.2.

Данные, характеризующие запасы фосфатных руд по наиболее крупным месторождениям фосфоритов СССР, приведены в табл. 1.3.

Запасы апатитовых руд (без комплексных) в СССР составляют около 46 %, запасы фосфоритов — примерно 54 %. В общих балансовых запасах фосфоритов желваковые составляют 50,8 %, ракушечниковые (оболовые) — 3,4 %, микрозернистые — 41,4 %, остаточно-метасоматические — 4,4 % [12].

Ввиду необходимости значительно увеличить производство фосфорсодержащих удобрений в ближайшие годы, для увеличения ресурсов фосфатного сырья в СССР интенсивно ведутся геологоразведочные работы как с целью расширения запасов уже эксплуатируемых месторождений (в том числе и за счет вовлечения в переработку более бедных руд этих месторождений), так и по освоению новых месторождений, в частности в районах Сибири и Дальнего Востока.

Структура поставок отечественного сырья для производства фосфорсодержащих удобрений и кормовых фосфатов в 1980—1990 гг. показана в табл. 1.4 [10]. В XII пятилетке доля хибинского апатитового концентрата в общем объеме используемого фосфатного сырья должна снизиться с 70,1 % (1980 г.) до 55,6 % (1990 г.) при значительном увеличении удельного веса каратауского фосфатного сырья более низкого качества (24,5 % P_2O_5), использовании фосфоритов новых месторождений.

1.1.2. Технические требования к фосфатному сырью [5, 14, 25, 26]

Технические требования, предъявляемые промышленностью фосфорсодержащих удобрений к фосфатному сырью, обуславливаются технической возможностью и экономиче-

ческой целесообразностью химической (кислотной, электротермической, гидротермической) или механической (измельчение) переработки его в фосфорсодержащие удобрения.

Наибольшее значение имеет содержание в фосфатном сырье P_2O_5 . Важную роль играет также содержание полуторных оксидов железа и алюминия, оксида магния, карбонатов, диоксида кремния. Кроме химического состава имеет значение granulометрический состав сырья.

Содержание P_2O_5 . Для фосфоритов, применяемых в производстве фосфоритной муки, содержание P_2O_5 является единственным химическим показателем, характеризующим их качество, если они вообще пригодны для непосредственного использования в качестве удобрений (см. разд. 1.1.5). По ГОСТ 5716—74* минимальное содержание P_2O_5 в фосфоритах (III сорт) составляет в пересчете на сухое вещество 19 % (20 ± 1 %).

Таблица 1.2. Мировое производство фосфатного сырья [23]

Страна	Производство, тыс. т в натуре		Страна	Производство, тыс. т в натуре	
	1980 г.	1981 г.		1980 г.	1981 г.
Австралия	—	14,7	Перу	13,9	12,0
Алжир	1025,4	857,7	Сенегал	1459,0	1927,4
Бразилия	2921,3	2 763,5	Сирия	1319,4	1320,5
Вьетнам (СРВ)	400,0	500,0	СССР	24 668,3	25 200,0
Египет	658,3	720,3	США	53 362,8	52 242,3
Израиль	2610,5	2372,5	Того	2932,8	2 244,4
Индия	427,2	429,2	Тунис	4 581,9	4 596,3
Иордания	4 242,7	4 243,6	Турция	21,3	43,0
Китай (КНР)	10 726,0	11 500,0	Финляндия	124,8	200,9
Колумбия	5,2	14,7	ЮАР	3 284,0	3 033,5
Марокко	18 824,2	19 696,0	Южная Корея	500,0	500,0
Мексика	330,0	251,5	Другие страны	213,3	233,2
Науру	2086,7	1480,0	Итого:	138 450,3	137 839,8
Остров Рождества	1 713,3	1 442,6			

Таблица 1.3. Характеристика наиболее крупных месторождений фосфатных руд в СССР¹⁾ [24, 25]

Месторождение, тип фосфатных руд	Балансовые запасы на 1 января 1972 г., млн. т		Общие запасы с учетом прогнозных, млн. т	Содержание P_2O_5 , %
	всего	в том числе по категориям АВС		
Хибинская группа (апатито-нефелиновые)	2762/402	2313/382	5000/780	13,99—19,13
Каратау (микрозернистые)	1729/380	1079/242	3000/740	22,28—30,44
Кингисеппское (ракушечниковые)	156/10	120/8	300/20	6,32—7,64
Тоолсское (ракушечниковые)	281/29	258/27	500/50	9,51—11,12
Егорьевское (желваковые)	296/38	273/36	500/65	7,59—15,64
Вятско-Камское (желваковые)	2238/302	704/87	2400/325	9,89—17,49
Полпинское (желваковые)	157/11	153/10,7	200/14	5,76—8,01
Актюбинское (желваковые)	972/103	327/33	5000/500	5,35—14,00
Прочие месторождения	1573/382	1723/160,3	15100/1082	—
Итого:	10174/1657	6950/986	32000/3576	—
Кроме того: комплексные апатитосодержащие руды	1941/120	1086/67	2400/18,4	1,02—11,74

¹⁾ Числитель — руда, знаменатель — P_2O_5 .

В фосфатном сырье, используемом для производства простого суперфосфата, минимальное содержание P_2O_5 зависит от допускаемого нижнего предела содержания P_2O_5 в готовом продукте. Минимальное содержание P_2O_5 (усв.) в гранулированном простом суперфосфате из апатитового концентрата по ГОСТ 5956—78 составляет 19 % (20 ± 1 %) при влажности не более 4 % (I сорт). Получение такого продукта, как и суперфосфата высшего сорта [не менее 20 % P_2O_5 (усв.), не более 3,5 % воды], обеспечивается только при использовании хибинского апатитового концентрата, содержащего не менее 39,4 % P_2O_5 (в пересчете на сухое вещество). Минимальное содержание P_2O_5 (усв.) в аммонизированном простом суперфосфате, получаемом из каратауских фосфоритов, по ТУ 113-08-571—85 составляет 14 % (15 ± 1 %) при влажности не более 3 %. Для получения такого

удобрения исходная фосфоритная мука должна содержать не менее 28 % P_2O_5 .

При разложении фосфатного сырья серной, азотной или соляной кислотами, с целью экстракции фосфорной кислоты для производства концентрированных фосфорных и комплексных фосфорсодержащих удобрений и технических фосфатов, технологически допускается более низкое содержание в сырье P_2O_5 , чем при его переработке в простой суперфосфат, хотя, разумеется, чем выше содержание P_2O_5 в природном фосфатном сырье, тем экономичнее производство. Минимальное содержание P_2O_5 в фосфатном сырье, применяемом для производства экстракционной фосфорной кислоты, стандартами или техническими условиями не установлено. Оно зависит от содержания в фосфатах вредных примесей (см. ниже).

В настоящее время содержание P_2O_5 в фосфатном сырье, используемом для производства экстракционной фосфорной кислоты, при сернокислотном разложении должно быть не ниже: в фосфоритах Каратау тонкого помола — 24,5 % (марка Р по ТУ 113-25-62—83), в кингисеппском (ТУ 113-12-96—82) — 28 %, в чилисайском (ТУ 113-12-110—83) — 24 %. В фосфоритах Каратау, используемых для производства обесфторенных фосфатов (ТУ 6-25-8—74), должно быть не менее 26,7 % P_2O_5 .

При азотнокислотной переработке природных фосфатов допускается содержание в них 22—24 % P_2O_5 .

Для производства элементарного фосфора по ОСТ 6-25-19—74 содержание P_2O_5 должно быть не ниже 21 % (марка ФЧО).

Содержание полуторных оксидов. В состав кислотнорастворимых минералов, содержащихся в природных фосфатах, входят полуторные оксиды железа и алюминия, являющиеся наиболее вредными примесями при кислотной переработке фосфатов (первые более вредны, чем вторые).

Таблица 1.4. Структура поставок отечественного фосфатного сырья (в %)

Фосфатное сырье	Содержание P_2O_5 , %	1980 г.	1985 г.	1990 г. (прогноз)
Апатитовый концентрат:				
всего	—	72,7	72,1	68,2
хибинский	39,4	70,1	64,6	55,6
ковдорский	36,0	2,6	7,5	7,9
ошурковский	35,0	—	—	4,7
Фосфоритный концентрат:				
всего	—	2,1	1,8	7,4
кингисеппский	28,0	2,1	1,8	2,9
маардуский	28,0	—	—	0,4
чилисайский	24,0	—	—	4,1
Фосфориты Каратау:				
всего	—	17,3	19,6	18,6
марки К	28,0	2,0	0,4	0,3
для обесфт. фосфатов	26,7	0,7	0,8	0,7
марки Р	24,5	7,2	12,8	13,2
марки ФЧО	21,0	7,4	5,6	4,4
Фосфоритная мука:				
всего	—	7,9	6,5	5,8
егорьевская	20,0	5,7	4,5	3,7
верхне-камская	22,0	1,1	1,2	1,3
полпинская	20,0	1,1	0,8	0,8

Из кислотнорастворимых минералов, содержащих оксиды железа, в фосфоритах наиболее часто присутствуют глауконит и лимонит. Встречающиеся в фосфоритах пирит, а также эгирин и титаномagnetит, сопутствующие апатиту, в кислотах практически не растворяются.

Оксиды алюминия содержатся в глинистых минералах и некоторых других примесях фосфоритов, а также в нефелине, сопутствующем апатиту.

В производстве суперфосфата большая часть оксидов железа растворяется серной кислотой, и они переходят в состав жидкой фазы суперфосфата. Фосфаты железа способны давать длительно стабильные пересыщенные растворы, из которых кристаллизация происходит медленно. При хранении суперфосфата, полученного из фосфоритов с высоким содержанием оксидов железа, по мере уменьшения концентрации P_2O_5 в жидкой фазе и количества жидкой фазы может начаться выпадение из нее фосфатов железа, преимущественно в виде средней соли $FePO_4 \cdot 2H_2O$. Фосфаты железа, хотя и являются цитратнорастворимыми, плохо усваиваются растениями.

Таким образом, повышенное содержание в фосфатах оксидов железа, растворимых в серной кислоте, увеличивает расход последней и понижает содержание P_2O_5 (вод.) в суперфосфате. Полученный из такого сырья суперфосфат имеет неудовлетворительные физические свойства из-за липкости выпадающего из раствора дигидрата фосфата железа. Это осложняет дальнейшую переработку камерного продукта.

В производстве экстракционной фосфорной кислоты сернокислотным разложением фосфатов повышенное содержание оксидов железа приводит к затрате излишней кислоты на разложение и к резкому снижению извлечения P_2O_5 в кислоту вследствие выпадения части P_2O_5 в осадок в виде нерастворимых фосфатов

железа: $FeH_3(PO_4)_2 \cdot 2,5H_2O$ при концентрациях P_2O_5 выше 40 % и $FePO_4 \cdot 2H_2O$ при более низких концентрациях. Кроме того, ухудшается процесс фильтрации экстракционной пульпы, снижается качество получаемых удобрений.

Содержание полуторных оксидов в фосфоритах, применяемых в производствах суперфосфата и фосфорной кислоты, лимитируется не абсолютным их содержанием, а отношением последнего к содержанию P_2O_5 . Изучением системы $Fe_2O_3 - P_2O_5 - H_2O$ установлено, что фосфаты железа выпадают в осадок в случае, если в фосфорите массовое соотношение $(C_{Fe_2O_3}/C_{P_2O_5}) \cdot 100 > 11,5 - 12,0$.

Практикой сернокислотной переработки фосфоритов важнейших месторождений СССР, в которых Fe_2O_3 растворима в кислотах и наряду с Fe_2O_3 содержится Al_2O_3 в примерном соотношении % $Fe_2O_3 : Al_2O_3 = 2:1$, установлено, что предел отношения $(C_{Fe_2O_3}/C_{P_2O_5}) \cdot 100$ должен быть не выше 8 и, следовательно, максимальное отношение содержания полуторных оксидов к содержанию P_2O_5 $(C_{R_2O_3}/C_{P_2O_5}) \cdot 100$ не должно превышать 12.

Разложение соединений, содержащих оксид алюминия, происходит в основном аналогично разложению соединений, содержащих оксиды железа, с образованием фосфатов алюминия. Однако фосфаты алюминия более растворимы, чем фосфаты железа, и выпадение их наступает при несколько меньшей кислотности суперфосфата. Поэтому оксиды алюминия менее способствуют ретроградации P_2O_5 , чем оксиды железа. По этой же причине фосфаты алюминия менее вредны, чем фосфаты железа, при поступлении их с удобрениями в почву. Так как в фосфоритах СССР содержится больше оксидов железа, чем оксидов алюминия, и вследствие меньшей вредности последних содержание Al_2O_3 в природных фосфатах обычно не лимитируется.

При получении экстракционной фосфорной кислоты солянокислотным разложением природных фосфатов допускается большее содержание в них полуторных оксидов, чем при сернокислотной переработке, так как полуторные оксиды менее растворимы в соляной кислоте (примерно в 2,2 раза).

Содержание полуторных оксидов в фосфатах, используемых для азотнокислотной переработки, имеет значительно меньшее значение вследствие более низкой их растворимости в азотной кислоте. Для производства термических фосфатов содержание полуторных оксидов не имеет существенного значения.

Содержание карбонатов. Эти примеси присутствуют в природных фосфатах большей частью в виде карбонатов кальция, а также в виде карбонатов магния. В процессах производства простого суперфосфата или экстракционной фосфорной кислоты расход серной кислоты, идущей на разложение фосфата, увеличивается соответственно содержанию в нем карбонатов. Карбонаты понижают концентрацию P_2O_5 в суперфосфате в результате образования сульфатов кальция и магния.

При разложении карбонатов кислотами выделяется диоксид углерода. Если при камерном способе производства суперфосфата выделяющийся CO_2 играет положительную роль (повышает рыхлость суперфосфатного «пирога»), то при поточном и других способах, где используются более разбавленные пульпы, а также при получении экстракционной фосфорной кислоты диоксид углерода вызывает интенсивное пенообразование, которое приводит не только к уменьшению рабочего объема реакторов, но и к нарушению работы насосов, а следовательно, и хода всего технологического процесса. На практике установлено, что сырье с содержанием свыше 8 % CO_2 практически не может быть использовано для получения экстракционной фосфорной кислоты без при-

менения специальных приемов, направленных на борьбу с образованием пены.

Содержание магния. Магний содержится в природных фосфатах главным образом в виде доломита $MgCa(CO_3)_2$. Высоким содержанием доломита отличаются каратауские фосфориты.

Помимо карбонатов магний содержится и в некоторых силикатах, сопутствующих фосфатному веществу и разлагаемых концентрированными минеральными кислотами, включая серную.

В производстве простого суперфосфата ион магния переходит в раствор (в жидкую фазу суперфосфата), замедляет течение реакции разложения фосфата: при этом образуется хорошо растворимый мономангнийфосфат, который ухудшает физические свойства суперфосфата (повышаются гигроскопичность и слеживаемость); значительно увеличивается непроизводительный расход серной кислоты. Поэтому наиболее рационально использовать фосфатное сырье, в котором отношение $(C_{MgO}/C_{P_2O_5}) \cdot 100$ не превышает 7—8.

В сернокислотном процессе получения экстракционной фосфорной кислоты магний переходит в нее, частично нейтрализует и снижает ее активность. Кроме того, при повышенном содержании магния фосфорная кислота становится весьма вязкой, что затрудняет ее упарку с целью повышения концентрации P_2O_5 в кислоте и извлечения фтора. В связи с этим отношение $(C_{MgO}/C_{P_2O_5}) \cdot 100$ в фосфатном сырье, используемом для получения упаренной кислоты, не должно быть более 5—6. Повышение содержания в сырье магния отрицательно сказывается на коэффициенте выхода P_2O_5 из фосфата, а также понижает содержание P_2O_5 (вод.) в полученном из такой кислоты удобрении.

При разложении фосфатов азотной или соляной кислотой примеси магния не имеют существенного

значения. В производстве термических фосфатов примеси магния в фосфатном сырье не оказывают отрицательного действия, а при производстве магниевых плавленных фосфатов они даже полезны.

Содержание диоксида кремния. Нерастворимый остаток фосфатного сырья содержит в основном диоксид кремния и труднорастворимые силикаты. Диоксид кремния входит также в состав некоторых кислотнорастворимых минералов (нефелин, глауконит и др.).

При химической переработке природных фосфатов диоксид кремния, как правило, не оказывает вредного действия. Однако, переходя в состав удобрений, он понижает в них концентрацию P_2O_5 . При азотнокислотном разложении фосфатного сырья присутствие в нем растворимого в азотной кислоте диоксида кремния увеличивает расход азотной кислоты и ухудшает условия фильтрования пульпы, что, в свою очередь, приводит к увеличению потерь P_2O_5 и нитрата кальция при промывке.

Гранулометрический состав. Как правило, природные фосфаты в процессе их переработки подвергаются тонкому измельчению (на горно-химических предприятиях, иногда в производствах фосфорсодержащих удобрений), и поэтому размеры кусков исходного сырья не лимитируются техническими требованиями.

В производстве элементарного фосфора применяют каратауский фосфорит в виде кусков крупностью в пределах 10—70 мм.

1.1.3. Характеристика фосфатных концентратов

Химический и гранулометрический составы отечественного фосфатного сырья, используемого или намечаемого к использованию для производства фосфорсодержащих удобрений, приведены в табл. 1,5.

В этой таблице месторождения фосфатного сырья сгруппированы по основным типам фосфатных руд: апатиты, микрозернистые

(пластовые), желваковые (конкреционные), ракушечные (оболовые), остаточно-метасоматические фосфориты.

Обязательными величинами для используемых видов фосфатного сырья являются значения, отмеченные индексом ¹⁾, так как они предусмотрены соответствующими стандартами или техническими условиями — для содержания P_2O_5 (не менее), примесей — R_2O_3 , MgO , CO_2 (не более) и для остатка на сите (не более). Величины, не отмеченные ¹⁾, являются примерными. Составы остальных видов фосфатного сырья (по некоторым из них исследования продолжаются) являются ориентировочными по содержанию P_2O_5 и других компонентов.

В настоящее время для производства фосфорсодержащих удобрений используют хибинский и ковдорский апатитовые концентраты, каратауские, маардуские и кингисеппские фосфориты. Для непосредственного внесения в почву в виде фосфоритной муки в сельском хозяйстве в настоящее время применяют верхне-камские, егорьевские, полпинские фосфориты. В XII пятилетке для производства фосфорсодержащих удобрений, дополнительно к указанным, намечается использовать также ошурковский апатитовый концентрат и чилисайский фосконцентрат.

Примерный химический состав основных видов зарубежных концентратов фосфатного сырья приведен в табл. 1,6.

Соотношения важнейших компонентов и P_2O_5 в наиболее широко используемых в СССР и за рубежом видах фосфатного сырья приведены в табл. 1,7. Они характеризуют степень соответствия данного вида сырья предъявляемым требованиям (см. разд. 1.1.2).

Оптовые цены на фосфатное сырье представлены в табл. 1,8.

1.1.4. Экономическая оценка технологичности фосфатного сырья

Технологические требования, предъявляемые промышленностью к фосфатному сырью, изложены выше (см. разд. 1.1.2). Согласно этим требованиям при сернокислотной пере-

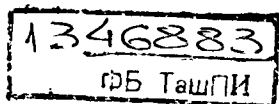


Таблица 1,5. Химический и гранулометрический составы отечественного фосфатного сырья

Месторождение апатитов или фосфоритов	Содержание, %				
	P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO
Апатиты (концентраты)					
Хибинское [28]	39,4 ¹⁾	51,5—52,0 ⁴⁾	3 ¹⁾		0,2—0,4
Ковдорское [28]	36,0 ¹⁾	51,5—53,0	3 ¹⁾		5 ¹⁾
Ошурковское [28]	35,0—36,0	48,5—49,0	1,0	1,5	0,5—1,0
Селигдарское ³⁾	35,5—36,5	51—53	0,8—1,0	0,1—0,15	1,5—2,0
Белозиминское [28]	35,0—36,0	48,0—49,0	3,4—3,5	1,0	2,0—2,2 ⁵⁾
Новополтавское ³⁾	37,0	53,25	1,0	0,5	2,0
Маймеча-Катуйское ³⁾	36,5	48,72	1,79	0,5	1,1
Фосфориты микрозернистые (пластовые)					
Каратауское:					
фосфатное сырье тонкого помола ³⁾ :					
марка К (концентрированное)	28,0 ¹⁾	40—42	1,0—1,7	0,8—1,2	3,0 ¹⁾
марка Р (рядовое)	24,5 ¹⁾	36—39	1,0—1,7	0,8—1,2	3,5 ¹⁾
фосфоритная мука для производ-	26,7 ¹⁾	39—41	1,0—1,7	0,8—1,2	2,0—3,0
ства обесфторенных фосфатов ³⁾					
среднекусковые для производства	21,0 ¹⁾	34—36	3 ¹⁾	1,0—1,5	1,7—3,1
фосфора, марки ФЧ0 ³⁾					
Фосфориты желваковые (конкреционные)					
Чилисайское, флотконцентрат [28]	24,0 ¹⁾	39,5—40,0	4,4 ¹⁾		0,7—1,0
Богдановское, флотконцентрат [3]	25,0—25,8	40,5—41,8	2,4—2,6	1,0—1,4	—
Новоукраинское, первичный концент-	19,0	31,5	3,3	1,4	0,6
рат [3]					
Верхнекамское, первичный концентрат	21,0—24,0 ²⁾	34,0—38,1	3,7—4,8	3,3—4,7	1,8—2,3
[3, 28]					
Егорьевское, первичный концентрат	20,4—23,3 ²⁾	32,6—36,0	4,5—7,0	4,0—4,6	1,1—1,4
[3, 28]					
Брянское (Полпинское), первичный	19,5—21,5 ²⁾	30,5—33,3	1,4—2,3	1,2—1,7	0,5—2,3
концентрат [3]					
Джерой-Сырдарьинское, флотконцен-	28,5	52,9	1,97	—	1,27
трат ³⁾					
Фосфориты ракушечниковые (оболовые), флотконцентраты					
Кингисеппское [3, 28]	28,0 ¹⁾	39,0—42,0	3 ¹⁾		2,5 ¹⁾
Маардуское [3, 28]	28,0 ¹⁾	38—42	3 ¹⁾		2,5 ¹⁾
Тоолсеское ³⁾	28,0	40—44	2,5—3,5	0,5	1,2—1,6
Южно-Тоолсеское ³⁾	28,0	45—47	0,8—1,0	0,5	2—2,2
Фосфориты остаточно-метасоматические (фосфоритные концентраты)					
Белкинское ³⁾	28,6	51,8	0,02	0,25	4,5

¹⁾ Величина, ограниченная стандартами или техническими условиями (не менее, не более). Остальные данные — примерные (см. ссылку на соответствующий источник). ²⁾ По ГОСТ 5716—74* содержание P₂O₅ составляет: 1-й сорт — 29±1 %, 2-й сорт — 23±1 %, 3-й сорт — 20±1 %. ³⁾ Данные Государственного института горно-химического сырья ГИГХС (кроме ¹⁾). ⁴⁾ В технологических расчетах содержание CaO принимают равным 52 %. ⁵⁾ По ³⁾ MgO — следы. ⁶⁾ Содержание фтора для марки Р по [3]. ⁷⁾ Для производства двойного суперфосфата остаток на сите 0071 К — не более 12 %.

						Остаток на сите с сеткой № (ГОСТ 3584—73), %, не более	ГОСТ или ТУ
K ₂ O + Na ₂ O	CO ₂	SO ₃	F	SiO ₂	Н. о.		
0,8—1,0	—	—	3,0—3,1	1,0—1,5	1,5—2,0	016К, 11,5 ¹⁾	ГОСТ 22275—76
—	2,5—2,7	—	0,9—1,0	—	0,5—1,0	0071 К, 60 ¹⁾	ТУ 113-12-93—82 (с изм. № 1)
—	3,0	—	2,5—2,8	—	2,0—3,0	—	—
0,4	3—5	0,1—0,3	1,5—2,0	1,5—2,5	—	—	—
—	1,0—1,5	—	2,8	—	4,0—5,0	—	—
—	4,0	—	1,8	2,55	—	—	—
—	0,45	—	—	4,64	—	—	—
0,3—0,6	8,0 ¹⁾	—	2,8—3,0	—	12—15	016К, 14 ¹⁾	ТУ 113-25-62—83 (с изм. № 1)
0,3—0,7	8,0 ¹⁾	—	2,2—2,4 ⁶⁾	—	15—20	016К, 14 ¹⁾	—
0,3—0,7	6,5—8,0	—	2,3—2,7	—	15—18 ¹⁾	016К, 14 ¹⁾	ТУ 6-25-8—74 (с изм. № 1—5)
0,5—0,8	5,5—7,5	—	2,1—2,5	—	25 ¹⁾	Класс 10—70 мм ¹⁾	ОСТ 6-25-19—74 (с изм. № 1)
2,2—2,5	6,0 ¹⁾	1,7 ³⁾	2,5—3,2	11,0	—	01К, 5 ¹⁷⁾	ТУ 113-12-110—83
—	4,5—4,9	—	2,9—3,2	—	11—13	—	—
—	4,1	—	2,5	—	32,7	—	—
1,6 ³⁾	4,7—5,4	1,0 ³⁾	2,5—3,0	—	13—18	018К, 10 ¹⁾	ГОСТ 5716—74*
—	4,1—7,4	1,0 ³⁾	2,0—3,0	—	18—19	018К, 10 ¹⁾	ГОСТ 5716—74*
—	3,4—5,0	1,1 ³⁾	2,1—2,8	—	31—37	018К, 10 ¹⁾	ГОСТ 5716—74*
1,0	2,5	2,6	2,5	—	—	—	—
—	1,5—2,0	0,44 ³⁾	2—2,2	—	5—20	018К, 20 ¹⁾	ТУ 113-12-96—82
—	2,4—3,5	0,6 ³⁾	2,3—2,4	—	11—24	018К, 10 ¹⁾	ТУ 113-12-96—82
—	2—3,5	1—3,5	3,0	—	13—15	—	—
—	5,5—6,0	1,5—2,0	1,8	—	12—14	—	—
—	4,25	0,4	3,3	13—15	—	—	—

Таблица 1.6. Химический состав основных видов зарубежных концентратов фосфатного

Страна, месторождение, сорт	Содержание, %			
	P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
США:				
Флорида, 72 BPL ¹⁾	33,19	47,77	0,99	0,93
Флорида, 75 BPL	34,69	49,49	0,98	1,05
Флорида, 77 BPL	35,34	51,54	1,14	1,13
Сев. Каролина, Лн Крик, 72, BPL (кальцини- рованный)	33,16	53,2	0,80	0,40
Марокко:				
Юсуфи 65-68 BPL	30,30	49,66	0,47	0,40
Юсуфи, 70-72 BPL	32,79	51,80	0,42	0,25
Курибга, 75-77 BPL	34,13	52,32	0,50	0,33
Курибга, 75-77 BPL (кальцинированный)	35,78	54,70	0,32	0,58
Курибга, 80-82 BPL	37,18	54,04	0,13	0,44
Западная Сахара:				
Бу Краа, 75 BPL	34,31	50,42	0,31	0,59
Бу Краа, 80 BPL	36,60	51,90	0,14	0,35
Алжир:				
Джебел Онк, 63-65 BPL (обеспылен.)	28,75	48,5	0,58	0,44
Джебел Онк, 73-75 BPL (кальциниров.)	34,58	54,25	0,45	0,46
Того, Бенин				
80 BPL	36,92	52,42	0,64	1,13
Сенегал				
Тайба, 80 BPL	35,30	51,00	0,45	0,56
Тунис				
Гафса, 64 BPL	29,30	48,00	0,32	0,42
Египет:				
Коссиер, 62 BPL	28,30	45,70	1,23	0,42
Абу Тартур, 65 BPL	30,0	45,0	1,50	1,50
ЮАР				
Фалаборва, 79-80 BPL	36,5	52,00	0,7	0,2
Сирия:				
Кнейфис, 72 BPL	32,86	50,12	3,0	0,38
Восточное «А», 64 BPL	29,54	52,12	0,21	0,75
Восточное «Б», 65 BPL	30,0	46,95	0,25	0,62
Ирак				
Акашат, 68 BPL	31,4	54,2	0,3	0,4
Иордания:				
Руссейфа, 68-70 BPL	31,86	52,60	0,19	0,35
Эль Хасса, 73-75 BPL	33,9	51,8	0,17	0,2
СРВ				
Лао-Кай, 76 BPL	34,85	45,15	1,73	2,37
Индия				
Джамар Котра, 82 BPL	37,41	51,28	0,87	0,87
	38,40	52,70	0,41	
Бразилия				
Якупиранга, 77 BPL	35,3	53,6	0,3	0,2
Перу				
Сечура, 66-67 BPL	30,5	46,7	0,8	0,7
Австралия и Океания:				
Дачис, 68 BPL	31,3	44,0	1,5	1,4
Науру, 81 BPL	37,2	52,1	0,2	0,4
Финляндия				
Силинярви, 80 BPL	36,8	51,6	0,6	0,3

¹⁾ BPL (иногда TPL) — Bone (Total) Phosphate of Lime. Соответствует содержанию Ca₃(PO₄)₂. Пересчет BPL (TPL) в P₂O₅ производят делением на 2,183 [MCa₃(PO₄)₂/MP₂O₅].

MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂	SO ₃	F	Cl	SiO ₂	органика	H ₂ O (связ.)
0,39	0,11	0,58	3,4	1,06	4,29	0,007	5,5	1,02	—
0,26	0,07	0,15	2,50	0,48	3,78	0,01	6,37	0,56	0,97
0,17	0,09	0,29	2,22	0,57	3,73	0,01	3,72	0,49	1,59
0,60	0,10	1,00	1,83	1,75	3,90	0,02	—	—	—
0,62	0,05	1,23	6,07	2,52	2,85	0,06	2,60	4,18	—
0,50	0,07	0,78	4,55	1,16	3,50	0,02	2,39	3,02	—
0,26	0,07	0,77	3,36	1,59	3,56	0,01	1,75	2,65	—
0,34	0,03	0,80	0,57	1,71	3,35	0,01	2,43	0,56	—
0,07	0,03	0,16	1,80	0,70	4,06	0,01	1,41	1,6	—
0,11	0,17	0,26	2,17	0,58	3,88	0,04	6,54	0,13	0,62
0,06	0,14	0,24	1,83	0,44	3,93	0,04	4,52	0,06	0,65
1,92	0,19	1,10	9,40	2,70	3,40	0,01	1,68	4,56	—
0,77	0,02	0,60	1,25	1,60	4,00	0,02	2,35	0,88	—
0,03	0,05	0,27	1,22	0,40	3,60	0,11	3,16	1,44	—
0,17	0,09	0,75	2,85	0,84	3,74	—	1,25	1,06	—
0,61	0,13	2,91	5,64	3,62	3,61	—	1,10	2,27	—
0,27	0,09	1,35	5,06	2,05	2,93	—	8,30	1,45	—
1,0	—	—	2,8	2,3	3,1	—	2,1	—	—
2,0	—	0,3	4,5	0,1	2,5	—	1,0	—	—
1,1	—	—	4,93	1,97	3,71	0,26	3,23	—	—
0,93	—	—	3,79	1,28	3,79	0,28	7,41	4,48	—
1,47	—	—	3,67	1,37	3,58	0,24	7,94	8,91	—
0,6	—	—	2,8	1,7	3,8	—	2,0	—	—
0,27	0,11	1,32	5,35	1,41	3,49	—	1,52	1,32	—
0,2	0,02	0,54	4,2	1,3	3,99	0,03	3,15	—	—
0,33	—	—	0,95	—	2,94	—	8,60	—	—
—	—	0,10	0,75	—	3,45	—	4,30	—	—
0,35	0,02	0,25	2,51	—	2,70	0,012	0,07	0,50	3,00
1,4	—	—	7,3	—	1,3	—	0,8	—	—
0,6	—	1,7	4,6	2,5	2,9	—	2,5	—	—
0,3	—	0,5	1,5	—	3,2	—	13,5	—	—
0,4	—	—	2,4	—	3,4	—	—	—	—
1,07	0,26	0,27	4,3	—	2,6	0,006	2,7	—	—

Таблица 1,7. Соотношения важнейших компонентов типичного фосфатного сырья

Виды сырья	Массовое отношение, %					
	CaO/P ₂ O ₅	MgO/P ₂ O ₅	CO ₂ /P ₂ O ₅	R ₂ O ₃ /P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃ /P ₂ O ₅	F/P ₂ O ₅
Отечественное сырье ¹⁾						
Апатитовый концентрат	132,0	0,5—1,0	—	4,74 (7,6 ²⁾)	1,77—2,54	7,6—7,86
Флотационный фосфоритный концентрат:						
каратауский	142,9—150,0	6,61—	16,1—	8,39	4,82	10,36
(марка К)		(10,7 ²⁾)	(28,6 ²⁾)			
кингисеппский	144,6	8,39—	8,25	10,36—	7,14	7,5
		(8,93 ²⁾)		(10,7 ²⁾)		
маардуский	142,86	8,39—	10,54	7,32—	4,82	8,39
		(8,93 ²⁾)		(10,7 ²⁾)		
Первичный фосфоритный концентрат ³⁾ :						
верхне-камский	180,25	10,25	25,25	28,5	21,25	13,75
егорьевский	171,5	8,75	28,75	50,25	28,75	12,5
брянский	157,0	7,0	21,0	16,5	9,25	12,25
Зарубежное сырье ⁴⁾						
Концентрат фосфоритов:						
марокканских	157,9	1,52	13,9	2,04	1,28	10,67
(70-72 BPL)						
флоридских	143,9	1,18	10,24	5,78	2,98	12,9
(72 BPL)						

¹⁾ Содержание примесей, ограниченное ГОСТ или ТУ. ²⁾ Рассчитано по средним данным табл. 1,5 и [28]. ³⁾ Рассчитано для фосфоритной муки 3-го сорта (содержание P₂O₅ по ГОСТ 5716—74* равно 20±1%). ⁴⁾ Рассчитано по средним данным табл. 1,6.

Таблица 1,8. Оптовые цены на фосфатное сырье [39, 40]

Сырье *	Содержание P ₂ O ₅ (в сухом), %	Отпускная цена, руб.	
		в натуре	в пересчете на 100 % P ₂ O ₅
Хибинский апатитовый концентрат	≥ 39,4	22,30	56,60
Ковдорский апатитовый концентрат	≥ 36,0	20,40	56,67
Фосфоритная мука, сорт:			
первый	29±1	33,80	112,70—120,7
второй	23±1	27,50	114,60—125,0
третий	20±1	23,35	111,20—122,9
Каратауское фосфатное сырье:			
тонкого помола:			
марка К	≥ 28	16,80	60,00
марка Р	≥ 24,5	14,70	60,00
фосфоритная мука для производства обес-	≥ 26,7	16,00	59,90
фторенных фосфатов			
среднекусковое сортированное для производ-	≥ 21,0	12,70	60,50
ства элементарного фосфора марки ФЧ0			
Кингисеппский и маардуский флотконцент-			
раты	≥ 28	43,00	153,60

* ГОСТ или ТУ см. в табл. 1,5.

работке хорошим считается фосфат не только с высоким содержанием P_2O_5 , но и с небольшим (в допустимых пределах) содержанием вредных примесей (полупрохлоридов оксидов, оксида магния, диоксида углерода).

Специфические потребительские свойства фосфатного сырья, которые определяют возможность и техническую целесообразность его переработки (с использованием определенного технологического способа) в фосфорсодержащие удобрения, характеризуют его «технологичность».

Показатель технико-экономического уровня технологичности фосфатного сырья $K = \frac{P_r}{P_f - Z_f}$, где P_r — приведенные затраты на производство готовой продукции из данного вида фосфатного сырья, руб./т; Z_f — затраты на фосфатное сырье в составе приведенных затрат на производство готовой продукции, руб/т.

Следовательно, технико-экономический уровень технологичности — это затраты, которые необходимы для переработки фосфатного сырья в фосфорсодержащие удобрения.

Из сравниваемых видов фосфатного сырья более технологичным будет тот фосфат, для которого этот показатель будет наименьшим, т. е. отвечающий требованию: $K = \min$.

Анализ технологических показателей ряда фосфатов, вырабатываемых в настоящее время и намечаемых к производству в СССР, показывает, что наиболее технологичным является хибинский апатитовый концентрат.

Этот вывод подтверждается при определении показателя технико-экономического уровня технологичности для 8 видов концентратов, изготовляемых из апатитов, и 11 — из фосфоритов. Оценка технологичности была проведена для условий сернокислотного разложения фосфатного сырья с получением фосфорной кислоты, а на ее основе — аммофоса, который принят в виде типового продукта в связи с тем, что при его производстве предъявляются наименьшие требования к качеству экстракционной фосфорной кислоты — основного полупродукта для производства концентрированных фосфорных и сложных удобрений. Показатель уровня технологичности оказался равным: для хибинского апатитового концентрата — 213, ошурковского апатитового концентрата — 254, селигдарского апатитового концентрата — 274, «богатой» муки Каратау (28 % P_2O_5) — 291, чилисайского фосконцентрата — 309, ковдорского апатитового концентрата — 365, «бедной» муки Каратау (24,5 % P_2O_5) — 378 руб. на 1 т P_2O_5 в удобрении и т. д. [29].

Если уровень технологичности хибинского апатитового концентрата принять за эталон потребительских свойств фосфатного сырья, то можно определить индекс технологичности фосфатного сырья (I_r), который находится по формуле:

$$I_r = K_x / K,$$

где K_x — уровень технологичности хибинского апатитового концентрата; K — уровень технологичности изучаемого вида фосфатного сырья.

Сырье, обладающее более высоким индексом технологичности, характеризуется лучшими потребительскими свойствами. Названные нами ранее виды фосфатов имеют следующие индексы технологичности: хибинский апатитовый концентрат — 1, ошурковский концентрат — 0,84, селигдарский — 0,78, «богатая» мука Каратау — 0,73, чилисайский фосконцентрат — 0,69, ковдорский концентрат — 0,58, «бедная» мука Каратау — 0,56.

Показатель уровня и индекс технологичности фосфатного сырья удобны для применения на практике еще и тем, что они не включают в себя стоимость перерабатываемого фосфата, поэтому их можно использовать еще на самой ранней стадии оценки новых видов сырья, когда известен его химический состав, но еще отсутствуют практические данные по экономике добычи и обогащения природного фосфата.

Для более полной оценки изучаемого фосфатного сырья целесообразно использовать также и понятие «индекс экономичности» (I_z):

$$I_z = P_x / P,$$

где P_x — приведенные затраты на производство хибинского апатитового концентрата, руб/т; P — приведенные затраты на производство изучаемого фосфатного сырья, руб/т.

Индекс экономичности хибинского апатитового концентрата принимают равным единице. Сырье с меньшими приведенными затратами будет иметь более высокий индекс экономичности. Для различных видов фосфатного сырья индекс эконо-

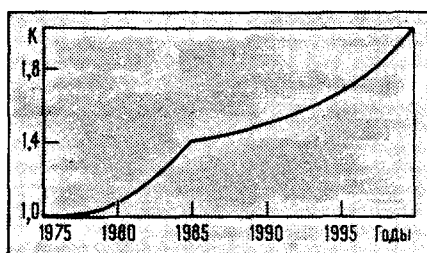


Рис. 1-1. Приведенные затраты на производство хибинского апатитового концентрата (данные за 1975 г. приняты за единицу)

мичности изменяется во времени: для эксплуатируемых месторождений он падает по мере ухудшения горно-геологических условий залегания и добычи природного фосфата; для вновь вводимых, как правило, растет в зависимости от уровня мощностей фосфатных рудников и отчасти обогащательных фабрик.

Прогнозными проработками Госгорхимпроекта показано, что к 2000 г. приведенные затраты на добычу и обогащение руды хибинского месторождения возрастут вдвое по сравнению с 1985 г. (рис. 1-1). Это обстоятельство позитивно отразится на величине индекса экономичности для всех других видов фосфатного сырья, изменяя наши сегодняшние представления о рациональности их использования.

На основе индексов технологичности и экономичности был получен обобщающий показатель, характеризующий фосфатное сырье по всему комплексу химико-технологических и экономических параметров — критерий эффективности фосфатного сырья (A):

$$A = I_t I_z.$$

Изменение критерия эффективности для отдельных видов фосфатного сырья в перспективе до 2000 г. показано на рис. 1-2. Хотя рассмотренные тенденции изменения этого критерия носят ориентировочный характер (и по мере углубления изучения отдельных месторождений, безусловно, будут уточнять-

ся), все же они дают весьма наглядное представление об уровне потребительских свойств отдельных видов природных фосфатов.

Описанный подход к оценке потребительских свойств фосфатного сырья может быть применен и для других технологических способов переработки фосфатов — азотно-кислотного и его модификаций, гидро- и электротермического.

С помощью критерия эффективности можно устанавливать рациональную очередность ввода в эксплуатацию новых месторождений фосфатного сырья, что, в свою очередь, предопределяет уровень развития в перспективе производства и территориального размещения производств фосфорсодержащих удобрений.

1.1.5. Непосредственное использование фосфоритной муки в качестве удобрения [27]

В СССР в качестве медленно действующего удобрения используют фосфоритную муку Егорьевского, Верхне-Камского и Брянского (Полпинского) месторождений, размолотую до остатка не более 10 % на сите 018К (ГОСТ 5716—74 *). Выпускаются три сорта фосфоритной муки, различающиеся содержанием P_2O_5 : 29 ± 1 , 23 ± 1 , 20 ± 1 % (на сухое вещество).

Эффективность использования фосфоритной муки (см. гл. 9) в полуторной и двойной дозах равноценна эффективности использования суперфосфата на всех кислых подзолистых, дерново-подзолистых, серых лесных почвах, а также оподзоленных и выщелоченных черноземах, красноземах, на подзолистых почвах влажных субтропиков. Эффективность фосфоритной муки из ракушечниковых фосфоритов (кингисеппской, маардуской) значительно ниже, чем из желваковых.

Достоинством фосфоритной муки является длительность (в течение ряда лет) ее действия. Большим ее

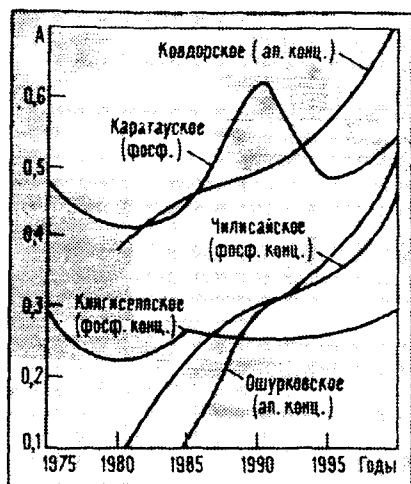


Рис. 1-2. Критерий эффективности фосфатного сырья A (для хибинского апатитового концентрата $A=1$) различных месторождений

недостатком является пыление при транспортировании и внесении — потери достигают 30 %. Они уменьшаются при внедрении более совершенных складов и подвижного состава (см. гл. 7), но все же остаются большими. Поэтому заслуживают внимания работы по гранулированию фосфоритной муки с добавками торфа, хлорида калия и аммиачной селитры [5].

Большой интерес представляет использование повышенной нормы кингисеппской фосфоритной муки для производства удобрения медленного действия (см. гл. 3), введение ее в состав комплексных удобрений.

В 1985 г. в качестве удобрения в СССР использовано 0,8 млн. т фосфоритной муки (в расчете на P_2O_5), а во всем мире 1,2 млн. т.

Производство фосфоритной муки из предварительно полученного первичного концентрата включает следующие основные стадии: среднее дробление (размер кусков — до 50 мм), сушку и мелкое дробление руды, размол ее в закрытом цикле, складирование фосмуки и погрузку ее.

В цех фосфоритной муки поступает концентрат влажностью до

14 %. Его высушивают до содержания влаги не более 1,5 %. На 1 т фосфоритной муки в натуре расходуется: концентрата 1,05 т, газа в пересчете на условное топливо — 17 кг, электроэнергии — 31 кВт·ч.

1.1.6. Хранение и транспортирование фосфатного сырья

Физико-механическая характеристика фосфатного сырья. В СССР фосфатное сырье на предприятия фосфорсодержащих удобрений поступает в виде тонко размолотого продукта (за исключением предприятий, производящих элементный фосфор, которые перерабатывают кусковое сырье) с остатком на сите с квадратными ячейками (ГОСТ 3584—73), указанным в табл. 1,9.

Размол фосфатного сырья в СССР производят централизованно — в местах его добычи (даже если исходная руда не подвергается обогащению). Его доизмельчают на предприятиях только при использовании фосфоритной муки (в настоящее время только кингисеппской) в качестве вторичного фосфата в производстве двойного суперфосфата (см. гл. 3).

За рубежом фосфатное сырье большей частью не подвергается тонкому размолу в местах его добычи. Размол его является одной из стадий производства фосфорсодержащих удобрений.

Предприятия фосфорсодержащих удобрений перерабатывают большие количества — до 2 млн. т фосфатного сырья в год.

Хранение и транспортирование таких больших количеств тонкодисперсного пылящего фосфатного сырья требует осуществления технических решений, которые в первую очередь должны в максимальной степени исключить соприкосновение его с внешней средой (т. е. исключить распыл и потери сырья).

Хранение и транспортирование порошковидного фосфатного сырья

Таблица 1,9. Остаток на сите с квадратными ячейками для основных видов порошковидного фосфатного сырья

Сырье (ГОСТ или ТУ)	Номер сетки	Остаток, %, не более
Апатитовый концентрат:		
хибинский (ГОСТ 22275—76)	016K	11,5 ¹⁾
ковдорский (ТУ 113-12-93—82)	0071K	60
Каратауская рядовая фосфоритная мука (марка Р по ТУ 113-25-62—83 с изм. № 1)	016 K	14
Кингисеппский флотационный фосфоритный концентрат (ТУ 113-12-96—82)	018K	20

¹⁾ Содержание фракции мельче 0,06 мм в хибинском апатитовом концентрате составляет, по разным данным, 30—50 % [31].

Таблица 1,10. Физико-механические свойства фосфатного сырья

Показатели	Апатитовый концентрат		Фосфориты	
	хибинский (0,5—1,5 % H ₂ O)	ковдорский (0,5—1,5 % H ₂ O)	каратауский рядовой, мука (≤ 1,0 % H ₂ O)	кингисеппский, флотационный концентрат (≤ 1,0 % H ₂ O)
Плотность, т/м ³ :				
истинная	3,2—3,3	3,2—3,3	2,8—2,86	2,8—2,86
насыпная:				
в рыхлом состоянии	1,2—1,55	1,2—1,55	1,3—1,4	1,4
в сильно уплотненном состоянии	1,75—1,9	1,75—1,9	1,6—1,8	1,85
Коэффициент внутреннего трения	0,6—0,65	0,6—0,65	0,7—0,73	0,7—0,73
Угол естественного откоса, град	35—43	27—55	37	40—42
Коэффициент трения				
о сталь	0,58	0,5—0,6	0,3—0,4	—
о бетон	0,55		0,5	0,5—0,58
о резину	0,63			
о дерево	0,60			
о бельтинг	0,65			
Твердость (по шкале Мооса), ед.	5	5	4—5	4—5

на предприятиях фосфорсодержащих удобрений включает следующие стадии:

разгрузку сырья из железнодорожного подвижного состава, в котором оно прибывает с горно-химических предприятий *, в приемные емкости;

складирование сырья;

транспортирование сырья на склад и в производство.

Данные [30—34, 54], принимаемые для расчета складов фосфатного

сырья и средств для его транспортирования, основаны на физико-механических свойствах этого сырья (табл. 1,10) *.

Разгрузка фосфатного сырья из железнодорожного подвижного состава. Фосфатное сырье — апатитовый концентрат и каратауская фосфоритная мука — поступает на предприятия фосфорсодержащих удобрений (и на другие предприятия, где эти удобрения производятся) маршрутами массой примерно 2500—

* Разгрузку порошковидного фосфатного сырья из речных барж не рассматриваем, так как таких перевозок пока мало.

* При гранулометрическом составе и влажности, предусмотренных в соответствующих ГОСТ и ТУ.

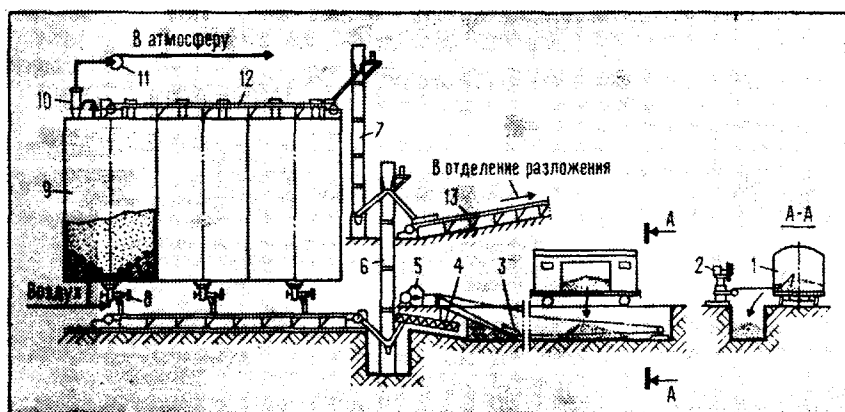


Рис. 1-3. Схема силосного склада апатитового концентрата с приемом его в прирельсовые скреперные траншеи и транспортированием в силосы и в цех-потребитель средствами механического транспорта:

1, 2 — электромеханическая лопата с лебедкой; 3 — скрепер; 4 — винтовой конвейер; 5 — лебедка; 6 — элеватор 1-го подъема; 7 — элеватор 2-го подъема; 8 — донный выгрузатель; 9 — силосы; 10 — рукавный фильтр; 11 — вентилятор; 12 — транспортер

3000 т, т. е. состоящими из 40—50 вагонов (или пневмоцистерн).

Апатитовый концентрат транспортируют в саморазгружающихся вагонах бункерного типа с двухсторонней боковой выгрузкой, так называемых крытых вагонах-хоплерах для минеральных удобрений (модель П-740), изображенных на рис. 7-9. Открывание и закрывание разгрузочных люков в таких вагонах осуществляются при помощи механизмов, работающих от пневмоцилиндров двойного действия (по одному для каждой стороны вагона). Управление разгрузкой — дистанционное. Питание пневмоустройств — сжатым воздухом давлением 0,4—0,55 МПа (расход 1,5 м³/мин). Время разгрузки одного саморазгружающегося вагона при помощи виброустановок 8—10 мин (использование виброустановок исключает ручную зачистку вагонов от остатков апатитового концентрата).

Для транспортирования апатитового концентрата пока используют также и крытые железнодорожные вагоны общего назначения. Железнодорожные вагоны обоих типов (саморазгружающиеся и общего назначения) в ранее построенных

складах разгружают в прирельсовые скреперные траншеи (рис. 1-3 и 1-4), в складах, построенных в последнее время и строящихся, — в подрельсовые бункера (точечная разгрузка).

В конце наклонной части прирельсовой траншеи ковш скрепера разгружается в бункер, над которым установлена просеивающая решетка (для отделения механических примесей, попавших в апатитовый концентрат при транспортировании и разгрузке) с электровибратором для ускорения прохождения апатитового концентрата через решетку. Под бункером установлены винтовые конвейеры, передающие апатитовый концентрат в элеваторы или камерные пневмонасосы.

При точечной разгрузке (рис. 1-5) вагон разгружают в бункер емкостью несколько большей, чем емкость вагона. Под каждым бункером установлены камерные пневмонасосы, которые транспортируют апатитовый концентрат в склад и в цех-потребитель. Такой тип приемных устройств проще, хотя мощность транспортных устройств должна быть большей, так как время разгрузки приемных бункеров должно соответствовать сумме времени раз-

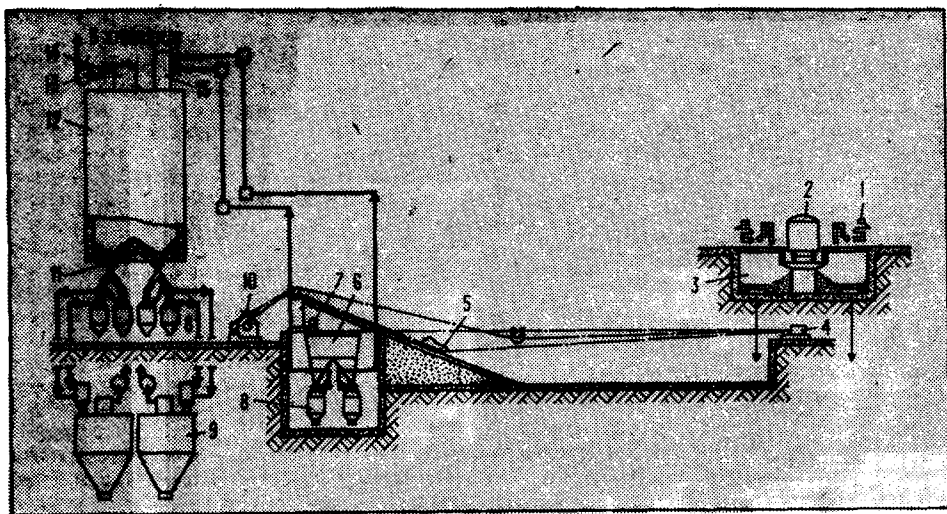


Рис. 1-4. Схема силосного склада апатитового концентрата с приемом его в прирельсовые скреперные траншеи и транспортированием в силосы и в цех — потребитель средствами пневмотранспорта:

1 — машина МВС-4; 2 — железнодорожный вагон; 3 — разгрузочная траншея; 4 — блок хвостовой; 5 — скрепер; 6 — бункер; 7 — вибратор; 8 — двухкамерный пневматический насос; 9 — приемные бункеры в цехе; 10 — лебедка скреперная; 11 — задвижка; 12 — силос с пневматическими плитками; 13 — вентилятор; 14 — фильтр всасывающий; 15 — циклонный разгрузитель

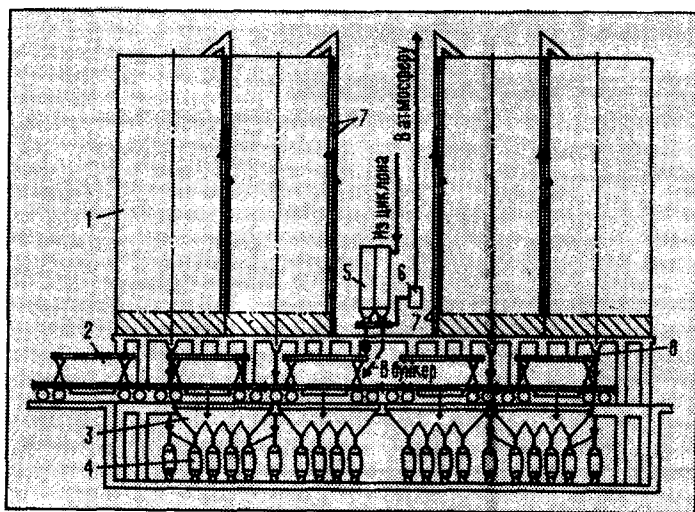


Рис. 1-5. Схема силосного склада апатитового концентрата с точечной разгрузкой его и транспортированием в силосы и цех — потребитель средствами пневмотранспорта:

1 — силос; 2 — саморазгружающийся вагон; 3 — разгрузочный бункер; 4 — камерный насос; 5 — рукавный фильтр; 6 — вентилятор; 7 — пневмотрубопроводы; 8 — разгрузочная тетка

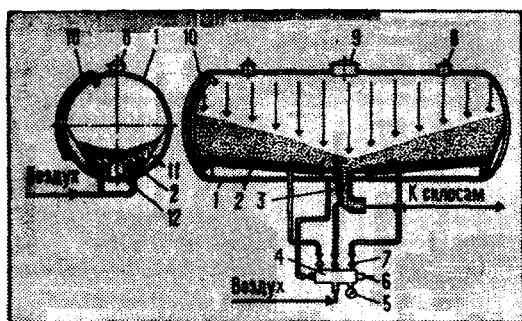


Рис. 1-6. Схема железнодорожной пневмоцистерны (стрелками показано направление давления сжатого воздуха):

1 — котел цистерны; 2 — аэролотки; 3 — разгрузочный патрубок; 4 — коллектор; 5 — манометр; 6 — предохранительный клапан; 7 — кран подачи воздуха под аэролотки; 8 — загрузочные люки; 9 — смотровой люк; 10 — трубы противодавления; 11 — откосы; 12 — рассекатели

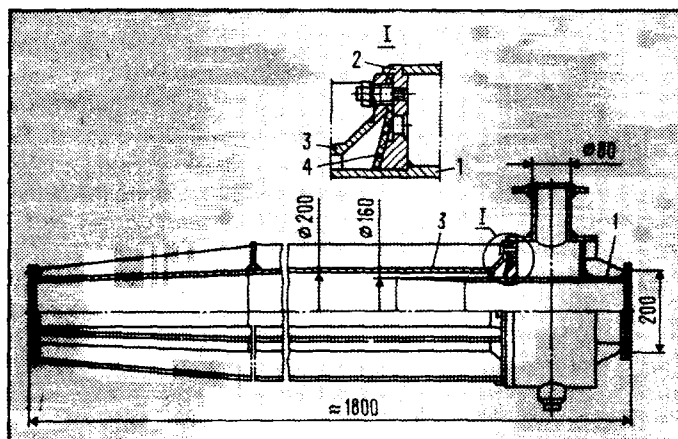


Рис. 1-7. Форсажная камера:

1 — входной патрубок транспортного трубопровода; 2 — корпус ниппельной кольцевой форсунки; 3 — смешательная камера; 4 — эластичный кольцевой ниппель

грузки железнодорожных вагонов и установки следующих — заполненных.

Фосфоритную муку (каратауская, кингисеппская) транспортируют в пневмоцистернах. На рис. 1-6 и 7-8 изображена такая пневмоцистерна (модель 15-1405), а форсажная камера — на рис. 1-7. Характеристика пневмоцистерны приведена в гл. 7.

Пневмоцистерны с фосфоритной мукой (каратауской, кингисеппской) разгружают непосредственно в склад фосфатного сырья (или в емкости цеха-потребителя). Разгрузка двухфазная: первая фаза — аэрирование фосфоритной муки сжатым воздухом, подаваемым к системе аэрирующих устройств, вторая — вывод аэроматериальной смеси высокой концентрации в форсажную камеру, куда вводят дополнительный сжатый воздух, необходимый для доведения

концентрации аэроматериальной смеси до соответствующей оптимальному режиму транспортирования по данной трассе. Форсажная камера является дополнительным элементом пневмотранспортирования, так как в серийных пневмоцистернах давление не может быть выше 2 МПа. Ее устанавливают на начальном участке транспортного трубопровода.

Складирование фосфатного сырья. В 1973 г. установлены следующие нормы запаса его на складах предприятий: при годовом расходе сырья 100, 100—300, 300—600 — более 600 тыс. т в год — соответственно 17, 13, 10 и 8 сут. Значит, на предприятиях с указанным выше годовым расходом при работе в течение 300 дней (для апатитового концентрата) и 280 (для каратауской рядовой фосфоритной муки) дней в году емкость складов достигает 55—57 тыс. т.

Все склады для хранения порошковидного фосфатного сырья — силосного типа. Эти склады более рациональны, чем сооружавшиеся ранее шатровые склады, так как они более компактны — коэффициент использования объема в них до 0,95 вместо 0,3—0,4 для шатровых складов.

Силосы — железобетонные круглые внутренним диаметром 11,5 м (наружный — 12,0 м), высотой 21,4 или 26 м, т. е. емкостью (при коэффициенте заполнения 0,9) 2000—2430 м³, что составляет для апатитового концентрата (при насыпной плотности 1,9 т/м³) 3800—4600 т, а для каратауской фосмуки 3400—4130 т (при насыпной плотности 1,7 т/м³).

Силосы имеют 1—2 выхода фосфата с шиберами и пневмовыгрузчиками. Для предотвращения слеживания и последующего разрушения образующихся сводов предусмотрено аэрирование фосфатного сырья сжатым воздухом, подаваемым через керамические пористые плитки, установленные на днище силосов.

Силосы обычно устанавливают в одну линию. Рядом с ними устанавливают приемные траншеи или бункера для апатитового концентрата, сооружают железнодорожный путь для пневмоцистерн с фосфоритной мукой.

Транспортирование фосфатного сырья. Апатитовый концентрат из бункеров приемных устройств загружают в силосы склада или сразу направляют в цех-потребитель средствами пневматического или механического транспорта; этими же средствами апатитовый концентрат передают в цех-потребитель из силосов склада (см. рис. 1-3, 1-4, 1-5). Механический транспорт используют в старых складах, современные склады оборудованы только средствами пневмотранспорта.

Фосфоритную муку загружают в силосы склада или направляют в цех-потребитель средствами пнев-

мотранспорта непосредственно из пневмоцистерн; этими же средствами фосфоритную муку из силосов транспортируют в цех-потребитель (рис. 1-8).

Системы пневмотранспорта фосфатного сырья в силосы склада или бункера цехов-потребителей включают камерные пневмонасосы, трубопроводы для транспортирования аэроматериальной смеси, разгрузители и узлы очистки воздуха, выбрасываемого в атмосферу. Для пневмотранспорта фосфатного сырья используют типовые камерные пневмонасосы, применяемые в цементной и других отраслях промышленности (с некоторой их модернизацией, обусловленной специфическими свойствами фосфатного сырья). Принципиальная схема камерного насоса изображена на рис. 1-9 [50].

Установка пневмотранспорта с модернизированным двухкамерным пневмонасосом типа ТА-29 (Красногорского завода «Цеммаш») диаметром 1800 мм при транспортировании апатитового концентрата по трассе с условным диаметром 150 мм и приведенной длиной 200 м при высоте подъема 40 м имеет следующую характеристику:

Производительность, т/ч:	
техническая	72
эксплуатационная	64
Расход воздуха:	
м ³ /ч	3500—2800
м ³ /т	54
Максимальное рабочее давление в камере насоса (при давлении в сети сжатого воздуха 0,5 МПа), МПа	0,32

С целью экономии электроэнергии и учитывая абразивность фосфатного сырья, особенно апатитового концентрата, трассы пневмотранспортирования фосфатного сырья следует делать возможно короче, с минимальным числом отводов (колен).

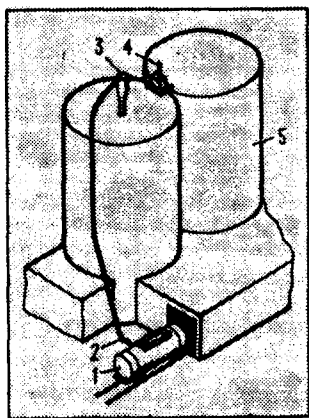


Рис. 1-8. Схема силосного склада фосфоритной муки с приемом ее из пневмоцистерн и транспортированием в цех-потребитель средствами пневмотранспорта:

1 — пневмоцистерна; 2 — форсажная камера; 3 — разгрузочное устройство; 4 — фильтр; 5 — силос

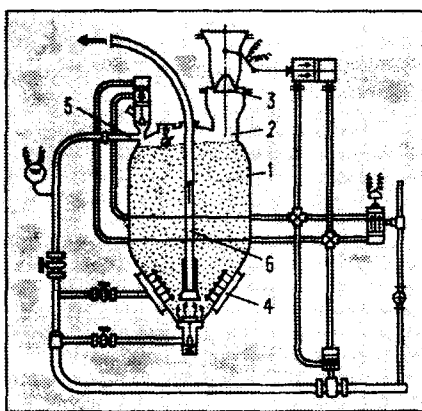


Рис. 1-9. Камерный пневмонасос:

1 — камера; 2 — входной патрубок; 3 — конический клапан; 4 — коническое днище; 5 — незаполненная часть камеры; 6 — разгрузочная труба

Расчет нагнетательной установки транспортирования заданного количества фосфатного сырья включает определения расхода воздуха, диаметра транспортного трубопровода и его полного сопротивления для выбора воздушного компрессора необходимой мощности, а также вспомогательного оборудования (типа питателя и разгрузителя, оборудования для очистки воздуха и т. п.). Методика расчета пневмотранспортных установок для фосфатного сырья в принципе аналогична методике для установок, транспортирующих другие виды порошковых материалов, например цемент [49, 50]. Однако при использовании такой методики надо учитывать следующее:

зависимость скорости воздуха W_k на выходе из пневмотрубопровода и массовой концентрации аэроматериальной смеси от приведенной длины транспортирования апатитового концентрата и каратауской фосфоритной муки следует принимать по графикам НИУИФ (рис. 1-10, а и 1-10, б);

при производительности 60—100 т/ч и приведенной длине транспортирования 100—300 м предпочтительно (по данным НИУИФ) диаметр транспортного трубопровода принимать равным 150 мм;

пневмотрубопроводы следует выбирать по ГОСТ 8732—78 «Трубы стальные бесшовные горячекатаные» толстостенные (например, для Ду-150—168×9 мм);

эквивалентную длину отводов (колен) следует принимать равной 10 м.

Трубопроводы системы пневмотранспорта фосфатного сырья относительно быстро изнашиваются,

особенно при транспортировании апатитового концентрата. Наиболее значителен из-за истирания износ труб в конце трассы.

Износ вертикальных участков меньше, чем горизонтальных. Наибольшим, однако, является износ отводов — колен пневмотрубопроводов. Поэтому следует, во-первых, выбирать трассу с минимальным их числом и, во-вторых, устанавливать колена наиболее износоустойчивой конструкции. Из показанных на рис. 1-11 типов таких колен наибольший срок службы (хотя и большее гидравлическое сопротивление) имеют колена 4 и 5 типов. Из них более простыми и потому получившими распространение при пневмотранспорте фосфатного сырья являются колена 5 типа, так называемые поворотные бачки (стойкость их не менее года).

Фосфатное сырье от воздуха отделяют в циклонах-разгрузителях, устанавливаемых на приемных бункерах цехов-потребителей. При загрузке же силосов склада фосфатного сырья аэроматериальную смесь подают непосредственно в силосы, которые являются осадительной камерой.

Воздух из силосов перед его выбросом в атмосферу очищают от пыли, в частности, в двухступенчатой установке: сначала в циклонах типа ЦН-15, а затем в рукавных фильтрах, например

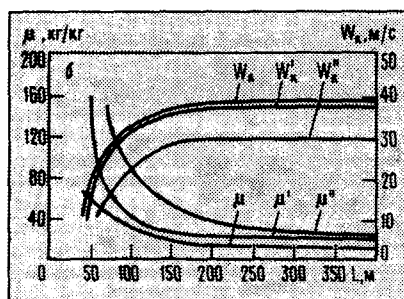
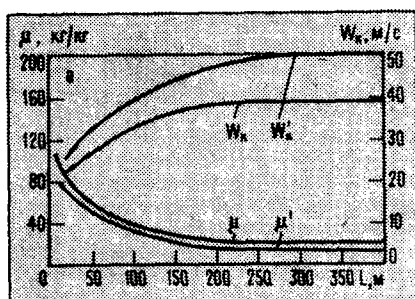


Рис. 1-10. Зависимости средних значений скорости воздуха (W_k) на выходе из трубопровода и весовой концентрации аэроматериальной смеси (μ) от приведенной длины транспортирования (L):

a — для апатитового концентрата: 1 — скорость воздуха (W_k) для модернизированных серийных камерных насосов; 2 — весовая концентрация аэроматериальной смеси (μ) для модернизированных серийных камерных насосов; 3 — скорость воздуха (W'_k) для модернизированных насосов ТА-29; 4 — массовая концентрация аэроматериальной смеси (μ') для модернизированных насосов ТА-29;
б — для фосфатного сырья из каратауских фосфоритов: 1 — скорость воздуха (W_k) для серийных камерных насосов; 2 — скорость воздуха (W'_k) для модернизированных серийных камерных насосов; 3 — скорость воздуха (W''_k) для двухфазного пневматического камерного питателя; 4 — массовая концентрация аэроматериальной смеси (μ) для серийных камерных насосов; 5 — массовая концентрация аэроматериальной смеси (μ') для модернизированных серийных камерных насосов; 6 — массовая концентрация аэроматериальной смеси (μ'') для двухфазного пневматического камерного питателя

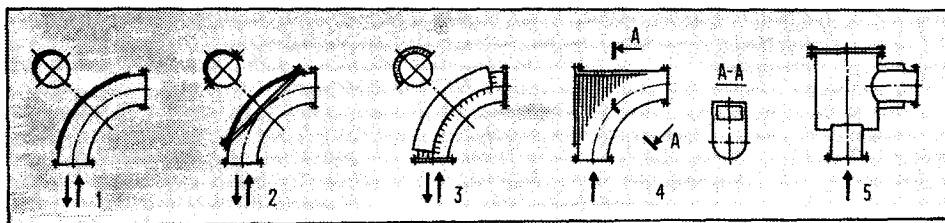


Рис. 1-11. Конструктивные варианты колен:

1 — чугунное колено с усиленной внешней стенкой; 2 — чугунное колено со сменной плитой; 3 — стальное колено с бетонной защитой; 4 — стальное колено с защитной гребенкой; 5 — стальное колено — «бачок»

типа СМЦ-101А с механическим встряхиванием и обратной продувкой рукавов.

Схема ранее сооруженных силосных складов, оборудованных средствами механического транспорта и скреперными траншеями для приема апатитового концентрата, показана на рис. 1-3. Загрузка силосов производится элеваторами (с калиброванными корабельными цепями) и ленточными конвейерами.

Силосы разгружают при помощи пневматических донных выгрузителей и винтовых конвейеров диаметром 500 мм или ленточных конвейеров шириной 1000 мм, пере-

дающих апатитовый концентрат в элеваторы первого подъема, которые в свою очередь подают его на ленточный конвейер, идущий в цех-потребитель.

Пневмотранспорт фосфатного сырья, как уже указывалось выше, более прогрессивен по сравнению с механическим, так как его использование исключает пыление мелкодисперсного фосфатного сырья. Однако он имеет и недостатки: больший расход электроэнергии и быстрый износ элементов пневмотрассы, особенно горизонтальных участков и отводов-колен. Поэтому целесообразно комбинирование

пневмотранспорта с беспыльным видом механического транспорта — вибрационными конвейерами.

Виброконвейеры [51] перемещают порошковидные материалы при полной изоляции их от окружающей среды и отличаются малым износом несущих элементов даже при транспортировании абразивных материалов при значительно меньшем, чем, например, у винтовых конвейеров, расходе электроэнергии. Их целесообразно устанавливать для горизонтального и наклонного (до $10-15^\circ$) транспортирования.

При комбинировании пневмо- и вибротранспорта по вертикали используют пневмоподъемник, а по горизонтали — виброконвейеры (двухтрубные уравновешенные с эксцентриковым приводом). Такие схемы имеют ряд преимуществ: уменьшается расход воздуха, а значит, и электроэнергии, так как пневмоподъемники транспортируют аэроматериальную смесь высокой концентрации. ВНИИПТмашем и НИУИФ на опытных агрегатах было освоено транспортирование апатитового концентрата по вертикали с массовой концентрацией 140 кг/кг и каратауской фосфоритной муки — 200 кг/кг. При вибротранспорте также расходуется очень мало электроэнергии, уменьшается износ трубопроводов (колена исключаются, а износ вертикальных трубопроводов пневмоподъемников и труб виброконвейеров незначителен).

Для транспортирования фосфатного сырья на небольшие расстояния в производствах экстракционной фосфорной кислоты и фосфорсодержащих удобрений используют также конвейеры с погруженными скребками.

Расчет и выбор транспортных средств целесообразно вести [49] с учетом следующих рекомендаций: для ленточных конвейеров ширину ленты (резинотканевая по ГОСТ 20—76, типов 3, 4) следует выбирать на один размер больше расчетного, производительность на-

клонных конвейеров — с коэффициентом 0,85, угол наклона — не более 15° , скорость ленты — 0,5 м/с, но не более 0,7 м/с;

для винтовых конвейеров коэффициент заполнения желоба — 0,25, угол наклона течек (круглых и прямоугольных) к горизонту $50-60^\circ$.

Вопросы приема, хранения и транспортирования фосфатного сырья подробно изложены в работах [35—37].

1.2. Элементный фосфор [38]

Фосфор существует в нескольких модификациях. Основными являются: белый (α и β , который образуется из α -модификации при 196 К), красный и черный. При электровозгонке из природных фосфатов получается белый фосфор (α). Под действием света он приобретает желто-бурую окраску (в основном вследствие образования небольших количеств красного фосфора). Поэтому в промышленности его обычно называют желтым.

Белый фосфор самовозгорается на воздухе. При 293 К твердый белый фосфор имеет плотность 1,823 т/м³, жидкий при температуре плавления — 1,749 т/м³, при 353 К — 1,710 т/м³. Температура плавления его 317,36 К. Теплота плавления 20 кДж/кг, температура кипения жидкого фосфора 553,66 К, теплота испарения при температуре кипения 437,8 кДж/кг, при 873 К — 331,4 кДж/кг. Давление пара белого фосфора составляет: при 293 К — 2,66 Па, при 323 К — 37,24 Па.

Технический желтый фосфор выпускают трех марок: А, В и С. Качество технического желтого фосфора согласно ГОСТ 8986—82 (с изм. № 1) должно соответствовать следующим техническим требованиям:

Марка	А	В	С
Содержание, %:			
фосфора, не менее	99,9	99,5	94,5
нерастворимого остатка, %, не более:			
в бензоле	0,1	0,5	0,5
в сероуглероде	0,1	—	—
шлама, %, не более	Отсутствие		5

Хранят фосфор под водой (в воде он практически нерастворим — 0,003 г/100 г H_2O) в резервуарах емкостью 300 м³, вмещающих 400 т фосфора, которые оборудованы погружными насосами и эжекторами для обогрева горячей водой. Для перевозки фосфора используют специальные железнодорожные цистерны (с паровой рубашкой) грузоподъемностью 50 т, изготовленные из нержавеющей стали. Слив фосфора из цистерн производят как передавливанием горячей водой, так и сифонированием.

Принципиальная технологическая схема производства желтого фосфора приведена на рис. 1-12.

В настоящее время в СССР элементный фосфор для производства фосфорсодержащих удобрений не используется. Объясняется это в первую очередь высокой энергоемкостью производства элементного фосфора, а также большой его материалоемкостью и поэтому высокой стоимостью (экономическое сравнение использования для производства фосфорсодержащих удобрений термической фосфорной кислоты, получаемой из элементного фосфора, и экстракционной фосфорной кислоты, получаемой кислотным разложением фосфатного сырья, см. в гл. 9).

Сказанное, однако, не исключает того, что в будущем, по мере истощения запасов богатого фосфатного сырья и необходимости, следовательно, вовлечения в производство бедных фосфоритов, не пригодных для переработки кислотными способами, не возникнет необходимости использования для этого элементного фосфора.

Относится это и к месторождениям фосфатного сырья, расположенным далеко от районов потребления удобрений и источников серосодержащего сырья (например, в Сибири), когда экономически (в том числе и с целью разгрузки железнодорожного транспорта) целесообразнее перевозить в районы производства и потребления удобрений элементный фосфор или удобрения, полученные на его базе.

Так, например, для фосфатного сырья, содержащего даже 24 % P_2O_5 , вместо 1 т элементного фосфора или полученных из него соответственно 4,4 т аммофоса [52 % P_2O_5 (усв.)] или 3,27 т суперфосфорной кислоты* необходимо было бы транспортировать более 9,5 т фосфатного сырья. В перспективе технико-экономические показатели производства элементного фосфора должны улучшиться за счет реализации предложенных и разрабатываемых новых методов его производства, значительного увеличения ресурсов и удешевления электроэнергии по мере реализации Энергетической программы [55].

Оптовая цена желтого фосфора технического (ГОСТ 8986—82 с изм. № 1) — 1100 руб. за 1 т [39].

* Без учета потерь при переработке.

1.3. Другие виды сырья

Помимо фосфатного сырья в производстве фосфорсодержащих удобрений используются минеральные кислоты — серная и азотная, аммиак, нитрат аммония и карбамид, калийные соли, вещества, содержащие микроэлементы (микроудобрения), кондиционирующие добавки.

Серная кислота [41, 42]. Серную кислоту в основном используют для разложения фосфатного сырья (в производствах суперфосфата и экстракционной фосфорной кислоты, нитрофоски), частично для улавливания аммиака из отходящих газов производств сложных удобрений. В производстве минеральных удобрений (в основном фосфорсодержащих) в 1976 г. было израсходовано 45,2 % от общего потребления серной кислоты в СССР, 55,6 % — в Америке, 44,6 % — в Западной Европе, 50 % — в Азии [22]. В 1982 г. мировое производство серной кислоты составило около 130,2 млн. т (здесь и далее в пересчете на моногидрат — мнг, т. е. на 100 %-ную), в СССР — 23,8 млн. т [41].

Для производства фосфорсодержащих удобрений в основном используют серную кислоту, полученную на том же предприятии контактным способом (техническую, содержащую по ГОСТ 2184—77 с изм. № 1, 2 не менее 92,5 % H_2SO_4 , так называемое «купоросное масло») или нитрозным — башенным способом (не менее 75 % H_2SO_4), а также привозные регенерированную серную кислоту (не менее 91 % H_2SO_4) и отработанную серную кислоту, содержащую по ТУ 6-08-398—77 не менее 75 % H_2SO_4 . Свойства чистой серной кислоты представлены ниже:

Концентрация, % H_2SO_4	75	91	92,5
Плотность, т/м ³	1,669	1,820	1,826
Температура кристаллизации, К	243,5	261,5	251
Температура кипения, К	460,8	548,8	559,9

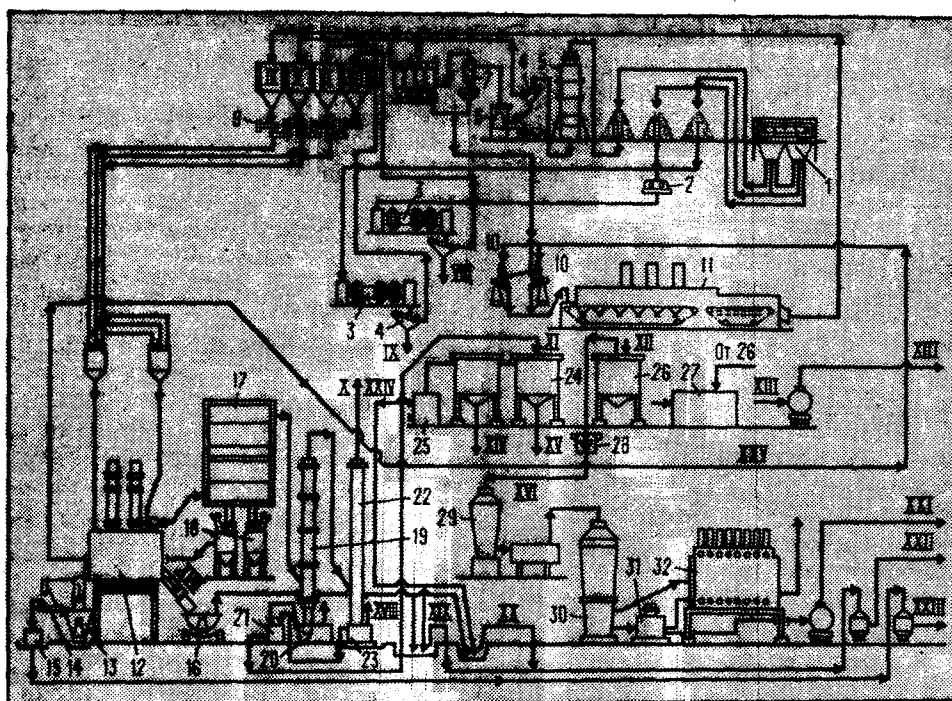


Рис. 1-12. Принципиальная технологическая схема завода производства желтого фосфора (при комплексном использовании сырья месторождения Каратау):

1 — вагонопрокидыватель; 2 — дробилка; 3 — барабанная сушилка; 4 — грохот; 5 — шахтная печь; 6 — мельница; 7 — циклон; 8 — фильтр рукавный; 9 — дозатор автоматический; 10 — окомкователь чашевый; 11 — машина обжиговая; 12 — электропечь; 13 — ковш разливочный для феррофосфора; 14 — изложница; 15 — кубель; 16 — шлаковоз; 17 — электрофильтр; 18 — сборник котельного молока; 19 — горячий конденсатор (1); 20 — приемник фосфора для конденсатора (1); 21 — сборник сточных вод; 22 — холодный конденсатор (2); 23 — приемник фосфора для конденсатора (2); 24 — отстойник сточных вод; 25 — сборник очищенной сточной воды повторного использования; 26 — отстойник фосфора; 27 — хранилище фосфора; 28 — сборник шлама; 29 — двухзонная печь для сжигания шлама; 30 — башня абсорбционная; 31 — сборник фосфорной кислоты; 32 — электрофильтр. I — кремнисто-фосфатное сырье, 10—50 мм; II — кокс, 25—40 мм; III — фосфорит, 10—50 мм; IV — окатыши, 5—50 мм; V — кусковой фосфорит, 5—50 мм; VI — кремнисто-фосфатное сырье, 5—50 мм; VII — кокс, 5—25 мм; VIII — кокс, 0—6 мм, потребителю; IX — кремнисто-фосфатное сырье, 0—5 мм, в отвал; X — печной газ; XI — фосфорсодержащая сточная вода; XII — фосфор-сырец; XIII — товарный фосфор; XIV — бедный шлам; XV — богатый шлам на переработку; XVI — фосфорный шлам; XVII — шлак; XVIII — фосфор-сырец; XIX — шлаковая пемза; XX — щебень; XXI — фосфорная кислота; XXII — пемза и щебень потребителю; XXIII — феррофосфор потребителю; XXIV — очищенная сточная вода; XXV — котельное молоко

Температура кристаллизации серной кислоты технических сортов несколько ниже температуры кристаллизации чистой серной кислоты.

На предприятиях фосфорсодержащих удобрений серная кислота производится из элементарной серы и серного колчедана.

Сооруженные и строящиеся на большинстве предприятий фосфорсодержащих удобрений производства серной кислоты контактным способом имеют мощности одной

технологической линии при переработке элементарной серы — 500 тыс. т мнг в год, при переработке колчедана — 360 тыс. т мнг в год.

Серную кислоту перевозят в стальных железнодорожных цистернах вместимостью 60 т. Разгрузка цистерн — при помощи сифона или сжатого воздуха. Хранится серная кислота указанных выше сортов в стальных емкостях, располагаемых вне здания (в северных районах располагают в отапливаемом здании).

Оптовые цены на серную кислоту (за 1 т в пересчете на мнг) [39]: контактная техническая сорт 1—43,02 руб., сорт 2—42 руб., башенная — 38 руб., регенерированная — 22,42 руб., отработанная — 24 руб.

Азотная кислота [43, 45]. Азотную кислоту используют для разложения фосфатного сырья в производствах сложных удобрений (нитрофоски, нитрофоса, азофоски, азофоса) и для получения плава нитрата аммония в производстве нитроаммофосфатов. Разбавленную (так называемую слабую) азотную кислоту получают обычно из привозного аммиака на предприятиях, вырабатывающих сложные удобрения. Ее производят в соответствии с требованиями ОСТ 6-03-270—76 (с изм. № 1, 2) трех сортов:

Сорт	Высший	Первый	Второй
Содержание, %:			
HNO_3 , не менее	57,0	56,0	46,0
оксиды азота (в пересчете на N_2O_4), не более	0,07	0,1	0,2
прокаленный остаток, не более	0,004	0,02	0,05

Свойства азотной кислоты представлены ниже:

Концентрация, % HNO_3	57	56	46
Плотность, т/м^3	1,351	1,345	1,285
Температура затвердевания, К	253,6	254,1	250,4

В эксплуатируемых в настоящее время на предприятиях фосфорсодержащих удобрений производствах используется отечественная система мощностью 120 тыс. т в год HNO_3 , работающая под давлением $7,3 \cdot 10^5$ Па.

Для хранения и транспортирования слабой азотной кислоты ис-

пользуют сборники и цистерны из стали 12X18H10T (см. Приложение I).

Оптовые цены на азотную кислоту (за 1 т в пересчете на 100 % HNO_3) [39]: высший сорт — 47,37 руб., 1-й сорт — 46,43 руб., 2-й сорт — 41,30 руб. В производстве фосфорсодержащих удобрений обычно используют кислоту 2-го сорта.

Аммиак [45]. На предприятиях фосфорных удобрений аммиак используют для производства всех сложных и сложно-смешанных твердых удобрений, жидких комплексных удобрений, для аммонизации суперфосфатов, для производства некоторых фтористых солей.

Плотность жидкого аммиака при 298 К равна $0,59 \text{ т/м}^3$, газообразного при нормальных условиях — $0,771 \text{ кг/м}^3$. При нормальном давлении он сжижается при 239,6 К. При испарении жидкого аммиака поглощается большое количество тепла — 1370 кДж/г. Поэтому в производствах сложных фосфорсодержащих удобрений испаряемым аммиаком охлаждают воздух, используемый для охлаждения готового продукта.

При обычных условиях аммиак в воздухе не горит, самовозгорается при 1053 К. При определенном соотношении с воздухом образует взрывоопасные смеси. Аммиачно-воздушные смеси могут взрываться при содержании аммиака в пределах 15,0—28,0 % (об.).

Согласно требованиям ГОСТ 6221—82 аммиак марки Б, применяемый в производствах удобрений, содержит не менее 99,6 % NH_3 , не более 0,4 % H_2O , не более 2 мг/л железа и 8 мг/л масла.

Как правило, аммиак привозят с заводов азотных удобрений. Жидкий аммиак перевозят в специальных железнодорожных цистернах и хранят в наземных стальных резервуарах, рассчитанных на давление до 1,6 МПа.

Здания и сооружения, связанные с переработкой аммиака, по пожаро-

и взрывоопасности относятся к категории Б.

Оптовая цена на жидкий аммиак марки Б (за 1 т 100 %-ного) [39] — 97,39 руб.

Нитрат аммония [44]. Технический нитрат аммония — аммиачную селитру — используют в производстве нитроаммофосфатов в виде

Полученный раствор упаривают до плава, который гранулируют и охлаждают в башнях.

Согласно ГОСТ 2—75 (с изм. № 1, 2, 3, 4) гранулированная аммиачная селитра марки Б (используемая в качестве удобрения) должна соответствовать следующим техническим требованиям:

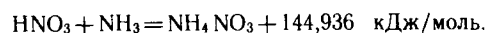
Содержание азота (на сухое вещество), %, не менее	34
Содержание влаги (методом сушки), %, не более	0,3
pH 10 %-ного водного раствора, не менее	5
Рассыпчатость, %, не менее	100
Гранулометрический состав, %:	
менее 1 мм, не более	4
1—4 мм, не менее	95
в том числе 2—3 мм, не менее	50
Остаток на сите с отверстиями 5 мм	Отсутствие
Статическая прочность, Н/гранула, не менее	5,0
Содержание минеральных добавок, %	0,2—1,2

плава, получаемого в составе этих производств, для производства сложно-смешанных удобрений и для сухого тукосмешения.

Плотность аммиачной селитры 1,690—1,725 т/м³, насыпная плотность гранулированного продукта (при 293 К и влажности 1 %) при плотной упаковке 1,163 т/м³, при неплотной упаковке — 0,826 т/м³. Температура плавления аммиачной селитры 442,6 К. Теплота плавления 67,8 кДж/кг.

Аммиачная селитра очень гигроскопична, что является одной из причин ее слеживаемости. Гигроскопическая точка аммиачной селитры без добавок составляет: при 283 К — 75,3 %, при 298 К — 62,7 %, при 323 К — 48,4 %. При внесении добавок или покрытии гранул специальными опудривающими веществами слеживаемость уменьшается. Аммиачная селитра является физиологически кислым удобрением.

Нитрат аммония получают нейтрализацией азотной кислоты газобразным аммиаком:



Аммиачную селитру упаковывают в бумажные пятислойные битумированные или полиэтиленовые мешки, а в последнее время в основном перевозят насыпью. Допускаемая емкость складов аммиачной селитры: до 2500 т — затаренной, до 2000 т — насыпью.

В определенных условиях аммиачная селитра взрывоопасна. Здания складов аммиачной селитры и производственных объектов, где она используется, по пожаро- и взрывоопасности относятся к категории Б. Оптовая цена на аммиачную селитру марки Б (за 1 т в натуре) [40] — 69 руб.

Карбамид (мочевина) [45]. Карбамид используют в производствах жидких комплексных удобрений, карбоаммофосфатов, карбамидно-формальдегидных удобрений, для приготовления сухих тукосмесей, в небольшой степени для очистки отходящих газов в производстве нитрофоски.

Плотность карбамида 1,335 т/м³, насыпная плотность гранулированного продукта (влажность 0,5—1,7 %) 0,682—0,736 т/м³, температура плавления (при 101,3 кПа)

405,7 К, теплота плавления 14,5 кДж/моль.

Гигроскопичность карбамида меньшая, чем у аммиачной селитры, — гигроскопическая точка составляет: при 283 К — 81,8 %, при 303 К — 72,5 %, при 323 К — 62,5 %. Гранулированный карбамид практически не слеживается. Выпускается он двух марок: А — для промышленности и животноводства и Б — для сельского хозяйства в качестве удобрения. Согласно ГОСТ 2081—75* (с изм. № 1—4) карбамид марки Б должен соответствовать следующим техническим требованиям:

Содержание, %:

азота (на сухое вещество), не менее

биурета, не более

влаги, не более

Рассыпчатость, %, не менее

Гранулометрический состав, %:

менее 1 мм, не более

1—4 мм, не менее

в том числе 2—3 мм, не менее

Остаток на сите с отверстиями 5 мм

Статическая прочность, Н/гранула, не менее

46,1

0,9

0,25

100

5

94

50

Отсутствие

3,0

Оптовая цена карбамида марки Б (за 1 т в натуре) [40] — 100 руб.

Калийные соли (в основном технический хлорид калия, а также сульфат калия и калимагнезия) [46] используют для производства комплексных — сложных и сложно-смешанных удобрений, жидких комплексных удобрений, для сухого тукосмешения.

Хлорид калия — основное калийное удобрение — имеет плотность 1,99 т/м³; насыпная плотность сухого продукта 0,91 т/м³, продукта, поглотившего влагу, — 0,96 т/м³. Температура плавления KCl 1041 К, теплота плавления 26,8 кДж/моль. Растворимость его в воде при 298 К равна 26,45 %, при 373 К — 35,8 %. Гигроскопическая точка при 298 К мелкокристаллического продукта 72,0—74,0 %, крупнокристаллического — 68,0 %.

Хлорид калия, получаемый в результате переработки калийных

руд галургическим и флотационным методами, выпускают двух марок: «Мелкий» — мелкокристаллический порошок и «Гранулированный». Согласно ГОСТ 4568—83 хлорид калия должен соответствовать техническим требованиям, показанным в табл. 1,11.

Гарантийный срок хранения хлорида калия — 6 мес со дня изготовления. Хлорид калия получают в основном из сильвинита двумя способами: флотационным и галургическим (растворением и разделенной кристаллизацией KCl и NaCl, имеющих различную растворимость в воде).

Хлорид калия транспортируют навалом в специализированных саморазгружающихся вагонах или в крытых железнодорожных вагонах общего назначения, оборудованных щитами с двух сторон или другими средствами, обеспечивающими сохранность продукта. Склады для его хранения на предприятиях фосфор-содержащих удобрений сооружают по типу складов готовой продукции (см. гл. 7), но одностороннего типа (с одним кратцер-краном). Ввиду коррозионного воздействия пыли хлорида калия на металлоконструкции целесообразно в таких складах использовать клееные деревянные конструкции.

Оптовые цены на хлорид калия (за 1 т в натуре) различных марок находятся в пределах 26,9—37,4 руб. [40].

Сульфат калия K₂SO₄ — бесхлорное калийное удобрение, получаемое в основном из поли-

минеральных сульфатно-калийных руд методом кристаллизации из раствора. Его используют непосредственно и в составе сложно-смешанных удобрений под ряд сельскохозяйственных культур, на урожайность и качество продукции которых вредно влияет хлор-ион (в первую очередь, картофель, табак, виноград, citrusовые).

Плотность сульфата калия $2,662 \text{ т/м}^3$, насыпная плотность $1,300 \text{ т/м}^3$. Гигроскопическая точка при 298 К — в пределах $89,0—91,7 \%$. Растворимость в воде при 293 К — $10,0 \%$, при 373 К — $19,4 \%$.

Согласно ТУ 6-13-12—84 сульфат калия для сельского хозяйства должен соответствовать следующим техническим требованиям:

Содержание, %:	
калия (на K_2O и на сухое вещество), не менее	46
хлор-иона, не более	3
влаги, не более	5
Остаток (%) на сите с отверстиями:	
5 мм	5
7 мм	0
Рассыпчатость, %, не менее	100

Оптовая цена сульфата калия (за 1 т в натуре) [40] 170 руб.

Сульфат калия удобрительный производится также и серноокислотным разложением хлорида калия. Порошковидный продукт, выпускают двух сортов. Согласно ТУ 113-13-

17—83 он должен отвечать следующим техническим требованиям:

Сорт	1-й	2-й
Содержание, %:		
калия (на K_2O), не менее	50	48
хлор-иона, не более	2	3
кислых сульфатов калия (на H_2SO_4), не более	1,5	3,0
влаги, не более	0,1	0,1
Рассыпчатость, %	100	100

Перевозят сульфат калия так же, как и хлорид калия. Оптовая цена на сульфат калия удобрительный (за 1 т в натуре) [40]: 1-й сорт — 170 руб. , 2-й сорт — 157 руб.

Калимагнезию — шенит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получают переработкой полиминеральных сульфатно-калийных руд методом кристаллизации из раствора. В негранулированном виде ее используют в производстве сложно-смешанных удобрений (в частности, удобрения для теплиц — кристаллина); гранулированная калимагнезия может быть использована непосредственно как удобрение и для сухого туко-смешения. Согласно ТУ 113-13-11—85 калимагнезия должна отвечать следующим техническим требованиям — см. стр. 57 (1).

Продукт перевозят насыпью в закрытых железнодорожных вагонах

Таблица 1,11. Технические требования к качеству хлорида калия

Показатель	Норма для марки					
	«Мелкий»			«Гранулированный»		
	1-й сорт	2-й сорт	3-й сорт	1-й сорт	2-й сорт	3-й сорт
Содержание, %:						
KCl , не менее	95	92	90	95	92	90
K_2O , не менее	60	58	57	60	58	57
H_2O , не более	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5
Динамическая прочность, %, не менее	Не нормируется			70	70	70

Примечание. В производстве сложных и сложно-смешанных удобрений используют хлорид калия марки «Мелкий». Для обеих марок предусмотрено отсутствие гранул или частиц более 7 мм . Для всех сортов гранулированного продукта содержание гранул менее 1 мм должно быть не более 5% , гранул $1—4 \text{ мм}$ — не менее 80% (90% — для сухого туко-смешения), $4—7 \text{ мм}$ — 15% (5% — для сухого туко-смешения). Для всех сортов обеих марок рассыпчатость должна быть 100% .

общего назначения. Оптовая цена (за 1 т в натуре) [40]: гранулированного продукта — 97,9 руб., негранулированного продукта — 79,8 руб.

Калийно-магниевый концентрат (в основном содержит лангбейнит $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$) получают методом флотации из каинитово-лангбейнитовой руды. Производят гранулированный (прессованием) и негранулированный продукты. Применяют его как калийно-магниевое удобрение непосредственно и для сухого тукосмешения. Согласно ТУ 113-13-7—82 калийно-магниевый концентрат должен отвечать следующим техническим требованиям — см. стр. 57 (II).

Транспортируют продукт насыпью в специальных саморазгружающихся вагонах или в крытых железнодорожных вагонах общего назначения. Оптовая цена (за 1 т натуре) [40]: на гранулированный продукт — 45 руб., на негранулированный продукт — 36,60 руб.

Микроудобрения [47]. Микроудобрения применяются самостоятельно или в составе простых и комплексных удобрений (см. гл. 3—5). Практическое значение в сельском хозяйстве имеют следующие микроэлементы: бор, молибден, медь, цинк, марганец.

В качестве микродобавок в производстве фосфорсодержащих удобрений используют продукты, специально производимые, а также отходы производства; основные из них:

содержащие бор — борная кислота и бормагниевого удобрения;
содержащие молибден — молибдат аммония;

содержащие медь — медный купорос;

содержащие марганец — сульфат марганца;

содержащие цинк — цинковый купорос.

Борная кислота — воднорастворимый кристаллический порошок, получаемый в СССР на основе

сернокислотного разложения индерских боратов и дальневосточного дагилитового сырья.

Борная кислота хорошо растворима в воде: при 293 К — 4,79 %, при 383 К — 23,3 %. Ее плотность 1,43—1,49 т/м³. Температура плавления H_3BO_3 454 К. Температура кипения насыщенного раствора (29,27 %-ного) 376,3 К, температура плавления H_3BO_3 454 К. Согласно ГОСТ 18704—78 борная кислота марки В, выпускаемая из индерского сырья, должна отвечать следующим основным техническим требованиям — см. стр. 57 (III).

Борную кислоту упаковывают в пятислойные бумажные или полиэтиленовые мешки, по согласованию с потребителем — в специальные мягкие контейнеры. Ее транспортируют в крытых транспортных средствах. Оптовая цена борной кислоты марки В (за 1 т в натуре) [39]: 1-й сорт — 610 руб., 2-й сорт — 600 руб.

Бормагниевого удобрения порошковое получают из маточных растворов после кристаллизации борной кислоты в производстве ее из индерских ашаритовых руд. Бормагниевого удобрения содержит H_3BO_3 и MgO в воднорастворимой форме. Согласно ТУ 113-12-151—84 (с изм. № 1, 2, 3) оно должно удовлетворять следующим техническим требованиям — см. стр. 57 (IV).

Удобрение упаковывают и транспортируют так же, как борную кислоту. Оптовая цена (за 1 т в натуре) [39]: марка А — 70 руб., марка Б — 85 руб., марка В — 100 руб., марка Г — 57,7 руб.

Молибдат аммония [15] — растворимый в воде парамолибдат $3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 4H_2O$ или $5(NH_4)_2O \cdot 12MoO_3 \cdot 7H_2O$. Согласно ТУ 48-29-1—73 (с изм. № 3) молибдат аммония для сельского хозяйства должен содержать 52 ± 1 % Мо и не более: 0,1 % R_2O_3 ; 0,01 % Ni; 0,01 % Mg; 0,05 % As; 0,1 % S и 0,5 % Cl.

Вид продукта	Гранулированный продукт	Негранулированный продукт
Содержание, %:		
калия (на K_2O и на сухое вещество), не менее	28	28
оксида магния (на сухое вещество)	8	8
иона хлора (на сухое вещество), не более	25	25
влаги, не более	7	7
Гранулометрический состав, %:		
более 5 мм	0	0
более 4 мм, не более	10	—
от 4 до 1 мм, не менее	80	—
менее 1 мм, не более	10	—
Рассыпчатость, %, не менее	100	100

(I)

Вид продукта	Гранулированный продукт	Негранулированный продукт
Содержание, %:		
калия (на K_2O и на сухое вещество), не менее	17,5	17,5
магния (на MgO и на сухое вещество), не менее	9,0	9,0
иона хлора, не более	20	20
воды, не более	4,0	4,0
Гранулометрический состав, %:		
более 10 мм	—	0
более 7 мм	0	—
более 5 мм, не более	—	10
от 4 до 7 мм, не более	10	—
от 1 до 4 мм, не менее	80	—
менее 1 мм, не более	10	—
Динамическая прочность, %, не менее	46	—
Рассыпчатость, %	100	100

(II)

Сорт	1-й	2-й
Содержание, %:		
борной кислоты, не менее	99,6	98,6
сульфатов (SO_4), не более	0,2	0,5
железа (Fe), не более	0,002	0,003
тяжелых металлов (Pb), не более	0,001	Не нормируется
остатка, нерастворимого в воде, не более	0,01	0,04

(III)

Марка	А	Б	В	Г
Содержание, %:				
борной кислоты (H_3BO_3)	14 ± 1	17 ± 1	20 ± 1	11 ± 1
оксида магния (MgO), не менее	13	15	17	14

(IV)

Продукт поставляют в полиэтиленовых мешках, которые упаковывают (масса нетто 25 кг) в деревянные ящики, фанерные барабаны, джутовые мешки. Транспортируют его в закрытых транспортных средствах, хранят в закрытых складах. Оповая цена (за 1 т в натуре) [40] — 9140 руб.

Медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — кристаллический продукт, получаемый растворением медного лома и некоторых медьсодержащих отходов в серной кислоте. Он гигроскопичен, имеет плотность 2,29 т/м³, плавится при 383 К с потерей части кристаллизационной воды. Растворимость CuSO_4 в воде: при 293 К — 18,7 %, при 393 К — 42,4 %.

Согласно ГОСТ 19347—74 медный купорос марки А и первого сорта марки Б, используемый в сельском хозяйстве, должен удовлетворять следующим техническим требованиям — см. стр. 59 (I).

Медный купорос для промышленности упаковывают в деревянные бочки, фанерные барабаны, деревянные или фанерные ящики с бумажными или полиэтиленовыми вкладышами, двойные мешки (внутренний — полиэтиленовый, наружный — многослойный бумажный), в одинарные полиэтиленовые мешки из пленки толщиной не менее 0,22 мм, по согласованию с потребителем — в специальные мягкие контейнеры, в двойные трехслойные мешки из битуминированной бумаги. Его следует транспортировать в закрытых транспортных средствах и хранить в закрытых складах.

Оповая цена на медный купорос (за 1 т в натуре) [39]: марка А: высший сорт — 415 руб., 1-й сорт — 410 руб.; марка Б: 1-й сорт — 360 руб.

Цинковый купорос $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — порошковидный продукт, получаемый растворением металлического цинка и цинксодержащих отходов в серной кислоте. Растворимость ZnSO_4 в воде: при 298 К — 36,7 %, при 372 К — 37,7 %.

Согласно ГОСТ 8723—82 цинковый купорос должен удовлетворять следующим основным техническим требованиям — см. стр. 59 (II).

Цинковый купорос упаковывают в специальные контейнеры или пятислойные бумажные мешки с двумя битумированными слоями мас-сой (нетто) не более 50 кг. Его транспортируют в закрытых транспортных средствах, при упаковке в контейнеры — в открытом железнодорожном подвижном составе. Продукт следует хранить в закрытых складах.

Оповая цена цинкового купороса (за 1 т в натуре) [39]: высший сорт — 1050 руб., 1-й сорт — 930 руб., 2-й сорт — 870 руб.

Сульфат марганца $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — кристаллический порошок, получаемый растворением карбонатных марганцевых руд в серной кислоте. Растворимость в воде: при 283 К — 37,4 %, при 333 К — 35,2 %, при 373 К — 26,5 %.

Согласно требованиям ТУ 6-22-10—76 сульфат марганца марки А, выпускаемый для сельского хозяйства, должен удовлетворять следующим основным техническим требованиям:

Содержание, %:	
марганца, не менее	28,0
веществ, нерастворимых в воде, не более	0,15
хлоридов в пересчете на Cl, не более	0,2
Потери при прокаливании, %, не более	19,0

Сульфат марганца упаковывают в бумажную или полиэтиленовую тару, транспортируют в закрытых транспортных средствах, хранят в закрытых складах.

Оповая цена (за 1 т в натуре) [39] — 350 руб.

В качестве марганцевого удобрения используется также марганцевый шлак — отход обогащения марганцевых руд. По ЧМТУ 5-106—55 он должен содержать не менее

Марка	А			Б
Сорт	Высший	1-й	2-й	
Содержание, %:				
медного купороса (на $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), не менее	99,0	98,0	95,0	(I)
железа, не более	0,03	0,04	0,03	
свободной серной кислоты, не более	0,25	0,25	0,25	
нерастворимого в воде остатка, не более	0,05	0,05	0,04	
мышьяка, не более	0,005	0,012	0,001	

Сорт	Высший			2-й
Содержание, %:	Высший	1-й	2-й	
цинка, не менее	39	37	36	(II)
хлора, не более	0,3	0,4	0,5	
фтора, не более	0,3	0,4	0,5	
pH 5 %-ного раствора, не ниже	4	4	4	
нерастворимого в кислой среде остатка, не более	0,03	0,05	0,1	

14 % MnO_2 (в пересчете на сухой продукт) и 25 % влаги.

Кондиционирующие добавки [48, 52, 53]. ПАВ и опудривающие вещества, используемые для поверхностного модифицирования гранул сложных удобрений с целью предотвращения их слеживаемости, рассмотрены в разд. 4.4 НИУИФ рекомендует следующие наиболее эффективные кондиционирующие добавки: раствор октадециламина в индустриальном масле и диатомит (опудривающее вещество, наносимое после омасливания).

Октадециламин стеариновый — $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$ имеет плотность при 293 К — 0,96 т/м³. Горюч. Температура вспышки 440,3 К, воспламенения — 461 К, самовоспламенения — 553 К. Вязкость при 343 К — 30,2, при 353 К — 8,1 мПа·с. Температура кипения — 505 К.

Октадециламин стеариновый согласно ГОСТ 23717—79 должен отвечать следующим основным техническим требованиям:

Молекулярная масса, не более	300
Температура застывания, К	310—318
Содержание, %:	
первичных аминов, не менее	94,0
амидов, не более	2,0
нитрилов, не более	0,5

Перевозится продукт в стальных бочках емкостью 100—200 л. Склады его следует располагать на открытых площадках. По пожаро- и взрывоопасности они относятся к категории Б.

Оптовая цена за 1 т — 1500 руб.

Индустриальное масло согласно ГОСТ 20799—75 должно отвечать следующим основным техническим требованиям:

Марка	И-12А	И-20А
Вязкость кинематическая при 50 °С, 10^{-6} м ² /с (сСт)	10—14	17—23
Индекс вязкости, не менее	—	85
Температура, °С:		
застывания, не выше	—30	—15
вспышки, не ниже	165	180
Плотность при 20 °С, т/м ³ , не более	0,880	0,885

Для кондиционирования сложных удобрений предпочтительно использовать продукт марки И-12А. Он не должен содержать механических примесей и воднорастворимых кислот и щелочей.

Перевозят масло в ж.-д. цистернах. Склады его должны быть расположены на открытых площадках. По пожаро- и взрывоопасности они относятся к категории Б.

Оптовая цена за 1 т — 110 руб.

По данным НИУИФ, для омасливания может быть также использовано масло очищенное отработанное ВМП-23, которое согласно ТУ 112-023—85 должно отвечать следующим основным техническим требованиям:

Вязкость кинематическая при 50 °С, 10^{-6} м ² /с (сСт)	17—30
Температура, °С:	
застывания, не ниже	140
самовоспламенения	320
Содержание, %, не более:	
механических примесей	0,3
воднорастворимых кислот	0,3
Зольность, %, не более	0,3
Плотность при 20 °С, т/м ³ , не более	0,880

Перевозка и условия хранения аналогичны приведенным выше для индустриального масла.

Оптовая цена за 1 т — 120 руб.

Диатомитовый порошок (инзенский или воротанский), используемый для опудривания сложных удобрений (насыпная плотность: инзенского влажностью 0,8—4,3 % — 0,23—0,26 т/м³ без уплотнения, 0,29—0,33 т/м³ — с уплотнением; воротанского влажностью 1,3—8,3 % — 0,32—0,36 т/м³ без уплотнения, 0,40—0,43 т/м³ — с уплотнением), должен отвечать следующим основным техническим требованиям (данные НИУИФ):

Содержание, %:	
SiO ₂ , не менее	65
H ₂ O, не более	10
частиц — 50 мкм, не менее	90
Температура сушки, °С, не более	300
Насыпная плотность, т/м ³ , не более	0,4
Скорость поглощения влаги, моль/(кг·ч), не менее	7

Порошок следует перевозить в пневмоцистернах (см. рис. 1-6), хранить в силосных складах, передавать в склад и со склада в производство сложных удобрений средствами пневмотранспорта.

Оптовая цена за 1 т — 220 руб.

Изучаются (НИУИФ) вопросы, связанные с использованием вместо диатомита талькомагнезита (ГОСТ 21253—75), отпускная цена которого за 1 т всего 9 руб. 75 коп., а также с использованием для кондиционирования нитрофоски мочевино-формальдегидной смолы (предполагаемые расходы на 1 т: 1 кг смолы и 10 кг масла).

Известь применяют в виде известкового молока [10-20 % Са(ОН)₂] для нейтрализации кислых стоков, а иногда и в производстве двойного суперфосфата для нейтрализации свободной кислотности.

Используют 3-й сорт кальциевой извести, выпускаемой в соответствии с техническими требованиями ГОСТ 9179—77.

Производство фосфорной кислоты

Фосфорная кислота является важнейшим сырьем и промежуточным продуктом в производствах разнообразных фосфорсодержащих удобрений, поэтому важно знать (и этому посвящена глава) ее свойства, физико-химические основы и технологию производства. В этой главе будут также рассмотрены вопросы, связанные с основным отходом фосфорнокислотного производства — фосфогипсом.

2.1. Виды фосфорных кислот

Кислородными кислотами с высшей степенью окисления фосфора являются: ортофосфорная кислота H_3PO_4 (72,4 % P_2O_5) и конденсированные полимерные фосфорные кислоты — полифосфорные с общей формулой $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, имеющие линейное строение (пирофосфорная $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, триполифосфорная $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, тетраполифосфорная $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ и др., содержащие до 12 атомов фосфора в цепи), и циклические метафосфорные с общей формулой $(\text{HPO}_3)_n$ (триметафосфорная $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$, тетраметафосфорная $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ и др.), в которых отношение $\text{H}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1$.

Состав ортофосфорной и конденсированных фосфорных кислот приведен в табл. 2,1.

Полифосфорную кислоту, содержащую 72,4—76 % P_2O_5 , называют суперфосфорной. При 76 % P_2O_5 она содержит 49 % P_2O_5 в виде ортофосфорной, 42 % — в виде пирофосфорной, 8 % — в виде триполифосфорной и 1 % — в виде тетраполифосфорной кислот [20]. При разбавлении суперфосфорной кислоты водой выделяется значительное количество тепла, и полифосфорные кислоты быстро гидратируются до ортофосфорной.

В наибольшей степени в промышленности используется (в основном для производства фосфорсодержащих удобрений) ортофосфорная кислота, которую обычно называют фосфорной. Фосфорная кислота, содержащая 72,4 % P_2O_5 , кристаллизуется в виде бесцветных призматических кристаллов ромбической системы, плавящихся при 42,4 °С. Они легко расплываются на воздухе. Фосфорную кислоту производят в виде водных растворов разных концентраций.

На рис. 2-1 изображена диаграмма состояния системы $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Система имеет две эвтектики: при минус 85 °С (62,5 % H_3PO_4 , твердая фаза — лед и $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) и при 23,5 °С (94,8 % H_3PO_4 , твердая фаза — $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ и H_3PO_4). Максимум кривой кристаллизации при 29,3 °С и содержании 91,6 % H_3PO_4 (твердая фаза при этом соответствует полуhydrату $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) [57].

Физико-химические свойства фосфорной кислоты (плотность, удельная теплоемкость, температура кипения, давление паров, вязкость, теплоты испарения и разбавления и др.) представлены в работах [57, 78].

2.2. Способы производства фосфорной кислоты

Фосфорную кислоту производят двумя способами: термическим и экстракционным. Термический способ основан на окислении элементарного фосфора, полученного высокотемпературным восстановлением из природных фосфатов, с последующим его окислением и гидратацией образующегося фосфорного ангидрида.

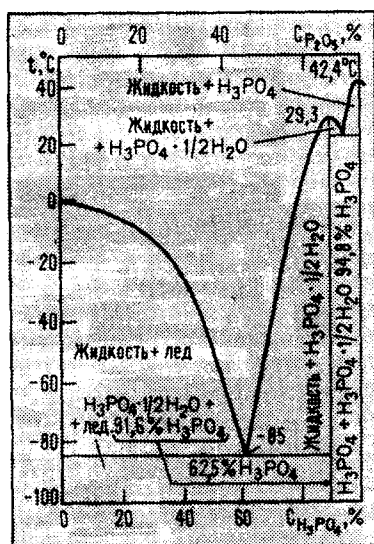


Рис. 2-1. Диаграмма состояния системы $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Экстракционный способ основан на разложении природных фосфатов кислотами (в основном серной, в меньшей степени — азотной и в незначительной степени соляной). На основе азотнокислотного разложения из полученного фосфорнокислого раствора производят сложные удобрения (см. гл. 4), на основе солянокислотного разложения — преципитат (см. гл. 3).

Суммарная мировая производственная мощность установок фосфорной кислоты в июне 1983 г. составляла 36,2 млн. т P_2O_5 . Тогда

предполагалось осуществление строительства установок суммарной мощностью 7,3 млн. т P_2O_5 [79]. По прогнозу [22], в 2000 г. она возрастет до 70 млн. т P_2O_5 . Мировое потребление фосфорной кислоты в 1981—1982 гг. составило 30,6 млн. т [79]. Суммарная мировая производственная мощность установок суперфосфорной кислоты на 1 января 1981 г. составляла 0,96 млн. т P_2O_5 [80]. В 1983 г. она достигла 2,6 млн. т P_2O_5 [79].

2.3. Производство ортофосфорной кислоты из элементарного фосфора [56—77]

Получение термических фосфорных кислот основано на химических реакциях окисления элементарного фосфора и гидратации фосфорного ангидрида, сопровождающихся физическими процессами тепло- и массообмена. Суммарное уравнение процесса окисления фосфора кислородом выражается обычно следующим образом: $\text{P}_4 + 5\text{O}_2 \longrightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}$.

Существуют два принципиально различных способа окисления фосфора: окисление паров фосфора и окисление жидкого фосфора в виде капель или пленки. Первый способ, редко встречающийся в настоящее время в промышленности, обеспечивает благоприятные условия окисления, однако связан с дополнительными затратами на испа-

Таблица 2.1. Состав ортофосфорной и конденсированных фосфорных кислот

Кислота	Степень гидратации P_2O_5	Отношение $\text{H}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$	Содержание P_2O_5	
			%	в пересчете на H_3PO_4 , %
Ортофосфорная H_3PO_4	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3 : 1	72,4	100,0
Пирофосфорная $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2 : 1	79,8	110,2
Триполифосфорная $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	$3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,66 : 1	82,6	114,0
Тетраполифосфорная $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$	$2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,5 : 1	84,0	116,1
Пентаполифосфорная $\text{H}_7\text{P}_5\text{O}_{16}$	$5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,4 : 1	84,9	117,3
Гексаполифосфорная $\text{H}_8\text{P}_6\text{O}_{19}$	$3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,33 : 1	85,6	118,2
Гептаполифосфорная $\text{H}_9\text{P}_7\text{O}_{22}$	$7\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1,29 : 1	86,0	118,8
Октаполифосфорная $\text{H}_{10}\text{P}_8\text{O}_{25}$	$4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,25 : 1	86,3	119,2
Нонаполифосфорная $\text{H}_{11}\text{P}_9\text{O}_{28}$	$9\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	1,22 : 1	86,6	119,5
Метафосфорная HPO_3	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1 : 1	88,6	121,6

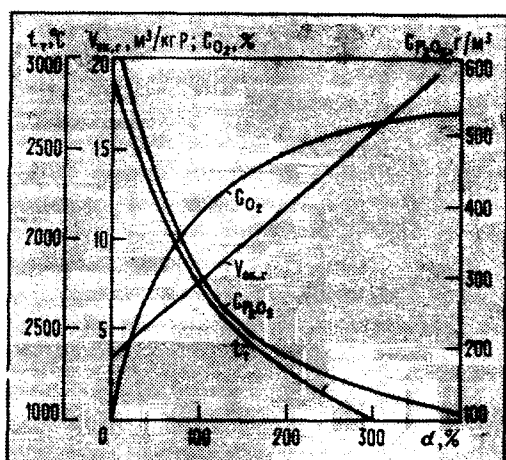


Рис. 2-2. Характеристика процесса сжигания элементарного фосфора.

рение фосфора. Окисление жидкого фосфора связано с более жесткими требованиями к аппаратуре и условиям проведения процесса.

На степень окисления фосфора оказывают влияние разные факторы (температура в зоне окисления, диффузия компонентов и т. д.), определяющие оптимальные и предельно допустимые значения параметров процесса. На рис. 2-2 приведены некоторые расчетные коэффициенты процесса сжигания элементарного фосфора, которые могут быть использованы при проектировании и технологических расчетах.

Гидратация фосфорного ангидрида происходит или при его абсорбции кислотой (водой), или при взаимодействии паров фосфорного ангидрида с парами воды. Конечным продуктом реакции гидратации, протекающей в несколько стадий, является ортофосфорная кислота: $P_4O_{10} + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_4$.

Производство термической фосфорной кислоты из фосфора включает следующие технологические процессы: сжигание жидкого фосфора, охлаждение газов, гидратацию и абсорбцию оксидов фосфора, конденсацию паров фосфорных кислот и улавливание туманообразной фос-

форной кислоты. Все стадии процесса могут быть совмещены в одном аппарате, за исключением улавливания тумана, которое всегда производят в самостоятельном аппарате. В промышленности, как правило, используют схемы, состоящие из двух или трех основных аппаратов.

В зависимости от принципа охлаждения газов существуют три способа производства термической фосфорной кислоты: испарительный, циркуляционно-испарительный, теплообменно-испарительный.

В настоящее время на отечественных предприятиях эксплуатируются производства с циркуляционно-испарительным способом охлаждения (двухбашенная система).

При циркуляционно-испарительном способе охлаждения газов сгорания фосфора циркулирующей кислотой совмещаются в одном аппарате стадии сжигания фосфора, охлаждения газов и гидратации P_4O_{10} . Для охлаждения циркулирующей кислоты используют специальное насосно-холодильное хозяйство. Технологическая схема установки мощностью 60 тыс. т/год (в расчете на 100 %-ную H_3PO_4) приведена на рис. 2-3.

Расплавленный желтый фосфор из цистерны-хранилища поступает к форсунке, установленной на футерованной конической башне сжигания диаметром 4,25 м и высотой 13 м. Фосфор в форсунке распыляют нагретым воздухом давлением 700 кПа. Вторичный воздух засасывается по спиральному воздушному патрубку-улитке на крышке башни сжигания. Башню орошают циркулирующей кислотой, которую подают в кольцевую чашу для создания пленки кислоты и распыляют в объеме башни кислотными форсунками. Нагретая в башне кислота стекает в сборник, откуда ее двумя погружными насосами подают в 4 пластинчатых теплообменника поверхностью 100 м² каждый (установлен еще один такой теплообменник — резервный). Охлаждающим агентом является обратная вода с градирни. Продукционную кислоту концентрацией 73 % H_3PO_4 отводят из контура циркуляции.

Газы, отходящие из башни сжигания, поступают в футерованную башню охлаждения диаметром 3,2 м и высотой 15 м, в которой предусмотрено объемное орошение

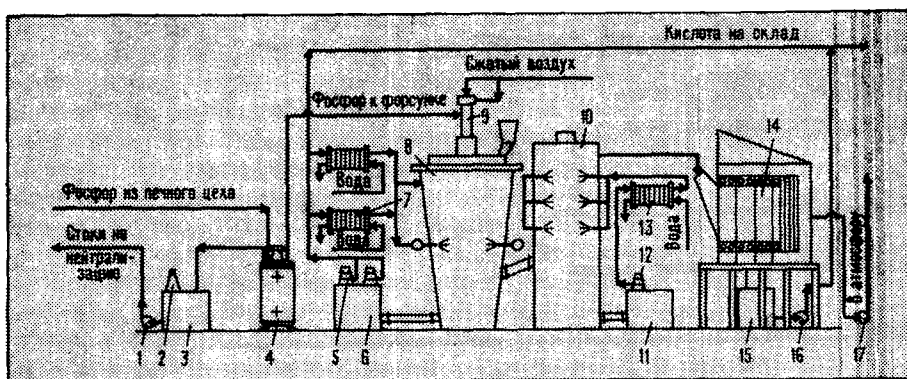


Рис. 2-3. Двухбашенная циркуляционно-испарительная схема:

1 — насос; 2 — мешалка; 3 — сборник кислой воды; 4 — цистерна-хранилище фосфора; 5, 12, 16 — насосы; 6 — сборник башенной кислоты; 7, 13 — пластинчатые теплообменники; 8 — башня сжигания; 9 — фосфорная форсунка; 10 — башня охлаждения; 11 — сборник башенной кислоты; 14 — электрофильтр; 15 — сборник котельной кислоты; 17 — вентилятор

циркулирующей кислотой. Башня снабжена двумя рядами насадок из колец Рашига размером 50×50 мм. Кислота, циркулирующая в башне охлаждения, поступает в сборник, откуда насосом ее подают на охлаждение в три пластинчатых теплообменника. После башни охлаждения газы поступают на очистку в пластинчатый электрофильтр ГПФ-22-9 и далее вентилятором выбрасываются в дымовую трубу.

На 1 т 100 %-ной фосфорной кислоты расходуется 320 кг фосфора; 1 МДж пара; 3 м³ свежей воды и 200 м³ оборотной; 120 кВт·ч электроэнергии; 200 м³ сжатого воздуха. Материальный баланс производства приведен на рис. 2-4.

2.4. Производство ортофосфорной кислоты сернокислотным разложением фосфатов

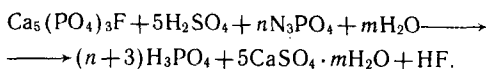
Сернокислотная экстракция в различных ее вариантах является основным методом получения фосфорной кислоты, применяемой для производства концентрированных фосфорных и комплексных удобрений.

2.4.1. Физико-химические основы производства [20, 78]

Химизм процесса. Производство фосфорной кислоты методом сернокислотной экстракции сводится к

разложению природных фосфатов серной кислотой с последующей фильтрацией полученной пульпы для отделения фосфорной кислоты от выпавшего в осадок сульфата кальция. Часть (оборотную) полученного основного фильтрата и весь фильтрат, полученный при промывке осадка на фильтре, возвращают в процессе экстракции (так называемый раствор разбавления) для обеспечения достаточной подвижности пульпы при ее перемешивании и транспортировании. Массовое соотношение между жидкой и твердой фазами (Ж:Т) поддерживают в пределах 1,7:1—2,5:1.

Разложение природного фосфата производится, таким образом, смесью водных растворов серной и фосфорной кислот по суммарному уравнению:



В зависимости от температуры и концентрации фосфорной кислоты (рис. 2-5) в системе $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ сульфат кальция осаждается в виде дигидрата ($m=2$) — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс), полу-гидрата ($m=0,5$) — $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ или ангидрита ($m=0$) — CaSO_4 .

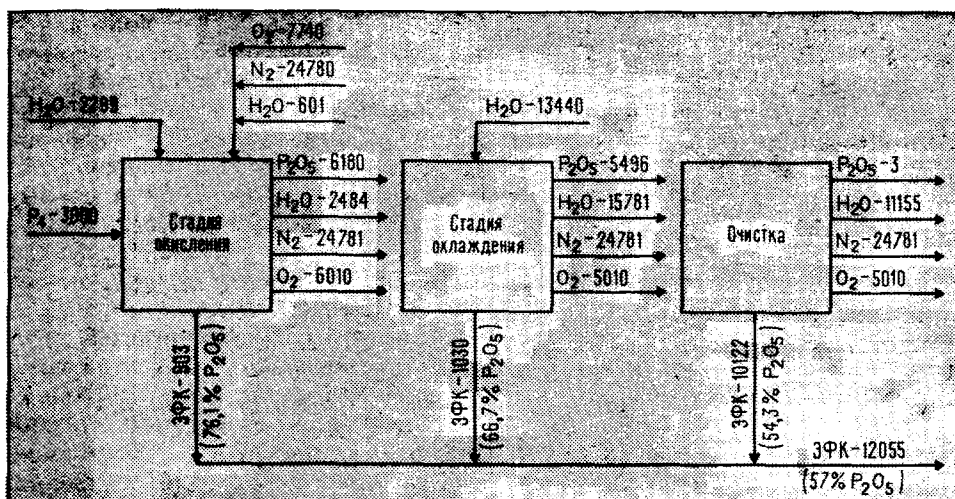
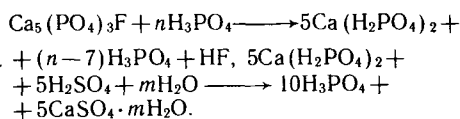
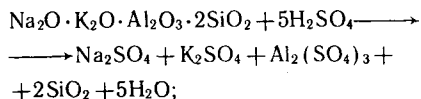


Рис. 2-4. Схема материальных потоков получения термической фосфорной кислоты, кг/ч

По некоторым технологическим способам (см. ниже) разложение природного фосфата проводят в две стадии: в первой его разлагают оборотной фосфорной кислотой с образованием монокальцийфосфата, во второй — монокальцийфосфат разлагают серной кислотой в присутствии фосфорной с образованием продукционного количества фосфорной кислоты и кристаллогидратов сульфата кальция:

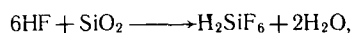


Одновременно с фосфатом кальция серной кислотой разлагаются примеси. Нефелин, глауконит, каолин разлагаются с образованием сульфатов и диоксида кремния, например (для нефелина)



выделившийся диоксид кремния реагирует с выделяющимся по основной реакции фторидом водорода с обра-

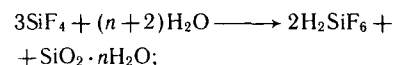
зованием кремнефтористоводородной кислоты:



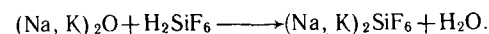
которая частично выделяется в газовую фазу в виде эквимолекулярной смеси $2\text{HF} + \text{SiF}_4$; степень выделения фтора в газовую фазу увеличивается с повышением температуры; тетрафторид образуется также при взаимодействии H_2SiF_6 с SiO_2 (при избытке SiO_2):



Соединения фтора, выделяющиеся в газовую фазу, абсорбируются водой с образованием раствора кремнефтористоводородной кислоты:



частично остающаяся в растворе кремнефтористоводородная кислота взаимодействует с щелочными оксидами нефелина, глауконита и других растворимых минералов, образуя малорастворимые кремнефториды натрия и калия:



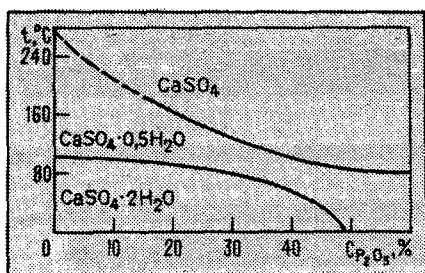
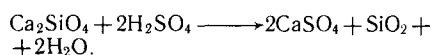
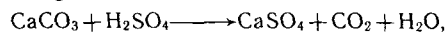
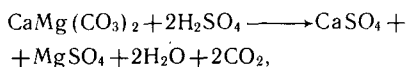
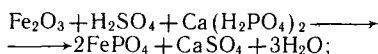
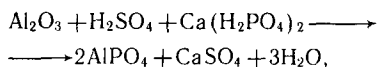


Рис. 2-5. Области существования кристаллогидратов сульфата кальция в условиях производства фосфорной кислоты сернокислотным методом

Карбонаты и силикаты кальция и магния разлагаются с образованием соответствующих сульфатов:



Соединения полуторных оксидов железа и алюминия растворяются в реакционной смеси с образованием соответствующих фосфатов:



при этом образуются перенасыщенные растворы, из которых медленно выделяются гидраты фосфатов железа и алюминия — $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Примеси, содержащиеся в природных фосфатах, осложняют процесс, ухудшают его показатели, снижают качество получаемых продуктов: увеличивается расход серной кислоты; выделяющийся CO_2 (при разложении карбонатов) образует в экстракторах стойкую пену; растворимые фосфаты магния, железа и алюминия снижают активность фос-

форной кислоты, а в полученных из нее фосфорсодержащих удобрениях часть P_2O_5 содержится в неусвояемой форме; выпадение из пересыщенных растворов гидратов фосфатов полуторных оксидов снижает выход P_2O_5 в фосфорные кислоты и загрязняет получаемые в отходе производства сульфаты кальция, затрудняя их дальнейшее использование.

С учетом влияния примесей определены требования к фосфатному сырью, изложенные в гл. 1. Удовлетворению этих требований способствуют, в частности, обогащение фосфатного сырья для снижения содержания примесей, прокатка фосфоритов для снижения содержания CO_2 и уменьшения скорости растворения примесей соединений железа и алюминия в серной и фосфорной кислотах, использование фосфатов с содержанием не более 8 % Fe_2O_3 (по отношению к P_2O_5). Природные фосфаты с высоким содержанием растворимых в этих кислотах соединений железа, алюминия и магния непригодны для производства фосфорной кислоты.

Скорость разложения фосфатов.

Высокая степень разложения природных фосфатов (95—99 %), в том числе и наиболее медленно разлагаемого кольского апатитового концентрата, достигается уже в первые 1—1,5 ч при интенсивном перемешивании достаточно подвижной реакционной массы (достигается за счет раствора разбавления, обеспечивающего оптимальное соотношение Ж:Т).

При правильном распределении исходной серной кислоты в реакционной пульпе не образуются непроницаемые пленки сульфата кальция, осаждающегося на зернах фосфата.

Скорость растворения природных фосфатов в кислотах зависит от концентрации водородных ионов. С увеличением концентрации фосфорной кислоты до 30—35 % P_2O_5 степень ее диссоциации уменьшается, но число водородных ионов в единице

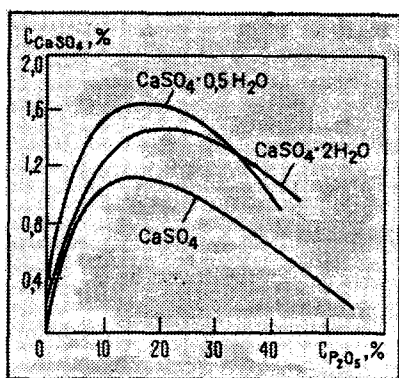


Рис. 2-6. Изотермы растворимости сульфата кальция в фосфорной кислоте при 80 °С

объема возрастает. При дальнейшем увеличении концентрации H_3PO_4 скорость растворения апатита уменьшается как за счет снижения степени ее диссоциации, так и в результате повышения вязкости кислоты, что замедляет диффузию ионов между поверхностью зерен фосфата и жидкой фазой экстракционной пульпы.

Скорость кислотного разложения апатита зависит от природы минерала и прямо пропорциональна поверхности его зерен.

Кристаллизация сульфата кальция. Хотя при оптимальных условиях скорость разложения фосфатного сырья достаточно велика, продолжительность процесса экстракции в зависимости от вида сырья и режима его переработки находится в пределах оптимально 4—8 ч. Время пребывания реакционной массы в экстракторе, а значит, и рабочая емкость последнего для заданной производительности определяются скоростями кристаллизации и роста кристаллогидратов сульфата кальция, оптимальные форма и размеры которых должны обеспечить хорошую фильтруемость слоя этого материала и эффективную отмывку его от фосфорной кислоты минимальным количеством воды (для получения более концентрированной фосфорной кислоты). Для этого должен быть обеспечен строго

определенный режим экстракции во избежание образования мелкокристаллического, плохо фильтрующегося осадка, промывка которого требует затраты большого количества воды.

Как уже указывалось выше, в системе $CaSO_4 - H_3PO_4 - H_2O$ сульфат кальция может существовать в трех формах: безводной (ангидрит — $CaSO_4$) и в виде кристаллогидратов (полугидрата — $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ и дигидрата, или гипса, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Температуры и концентрации фосфорной кислоты, при которых кристаллизуются указанные формы, определяются соотношениями их растворимостей в фосфорной кислоте или соотношениями давлений паров воды над раствором и давлений диссоциации обратимых реакций превращения гипса в полугидрат или ангидрит и полугидрата в ангидрит.

На рис. 2-6 приведены в качестве примера изотермы растворимости различных форм сульфата кальция при 80 °С. Растворимость различных форм сульфата кальция в фосфорной кислоте представлена в табл. 2,2.

С увеличением концентрации фосфорной кислоты растворимость всех трех модификаций возрастает, достигая максимума при 16—22 % P_2O_5 , а затем уменьшается. Минимальной растворимостью при 80 °С обладает ангидрит, являющийся, таким образом, равновесной твердой фазой. Метастабильный гипс в растворах концентрацией ниже 33,3 % P_2O_5 (точка *a* пересечения изотерм метастабильных кристаллогидратов) превращается непосредственно в ангидрит; в более концентрированных растворах сначала происходит конверсия гипса в менее растворимый полугидрат, после чего последний дегидратирует до ангидрита. Эти превращения протекают по мере постепенного растворения менее стабильной фазы и одновременной кристаллизации из растворов более стабильной. На рис. 2-7 приведена схема превращения кристаллогидратов сульфата кальция в фосфорной кислоте при различных температурах.

Стабильными твердыми фазами являются гипс (ниже кривой *ab*) и ангидрит (выше этой кривой); в области, расположенной выше кривой *cd*, — полугидрат, который большей частью является первой кристаллизующейся фазой, переходит в ангидрит. Это превращение при 80 °С в растворах концентрацией больше 33,3 % P_2O_5 протекает

Таблица 2.2. Растворимость различных форм сульфата кальция в фосфорной кислоте

CaSO ₄ ·2H ₂ O			CaSO ₄ ·0,5H ₂ O			CaSO ₄		
P ₂ O ₅ , %	CaSO ₄ , %	плотность раствора, т/м ³	P ₂ O ₅ , %	CaSO ₄ , %	плотность раствора, т/м ³	P ₂ O ₅ , %	CaSO ₄ , %	плотность раствора, т/м ³
При 25 °С								
0	0,21	1,004	—	—	—	0	0,27	1,006
0	0,19	1,010	41,13	0,57	1,377	8,24	0,73	1,071
4,70	0,51	1,035	47,00	0,32	1,445	21,05	0,75	1,175
8,24	0,58	1,070	51,20	0,20	1,519	24,82	0,66	1,201
10,07	0,66	1,079	56,06	0,09	1,520	31,33	0,51	1,273
18,37	0,70	1,148	61,15	0,08	1,638	35,04	0,39	1,310
18,80	0,70	1,164	—	—	—	42,04	0,27	—
25,09	0,66	1,215	—	—	—	34,77	0,23	1,449
25,39	0,61	1,220	—	—	—	46,57	0,16	1,470
29,65	0,56	1,273	—	—	—	48,80	0,12	1,478
31,54	0,53	1,292	—	—	—	55,56	0,12	1,914
34,14	0,49	1,314	—	—	—	63,51	Следы	—
44,48	0,32	1,44	—	—	—	—	—	—
46,70	0,29	1,49	—	—	—	—	—	—
47,60	0,28	1,500	—	—	—	—	—	—
51,22	0,22	1,52	—	—	—	—	—	—
55,00	0,17	1,53	—	—	—	—	—	—
При 60 °С								
25	1,05	1,234	25	1,44	1,234	25	0,85	—
30	0,98	1,284	30	1,23	1,284	30	0,75	—
35	0,88	1,327	35	1,02	1,327	35	0,62	—
40	0,79	1,379	40	0,79	1,379	40	0,48	—
45	0,69	1,441	45	0,58	1,441	45	0,32	—
50	0,54	1,510	48,5	0,39	1,501	50	0,26	—
—	—	—	50	0,35	1,510	—	—	—
При 80 °С								
0	0,19	1,00	24,80	1,651	1,200	0	0,17	1,00
1,00	0,44	1,00	28,50	1,52	1,239	1,97	0,44	1,004
1,97	0,58	1,004	29,00	1,53	1,250	2,92	0,51	1,009
2,15	0,56	1,005	31,48	1,42	1,269	3,91	0,58	1,024
2,92	0,66	1,008	33,86	1,29	1,299	6,78	0,88	1,050
3,91	0,75	1,024	38,30	1,06	1,360	8,08	1,00	1,065
4,98	0,83	1,028	40,01	0,90	1,365	16,00	1,09	1,127
5,88	0,88	1,038	40,00	0,91	1,365	30,65	0,85	1,274
6,78	0,95	1,050	42,00	0,85	1,399	32,24	0,80	1,292
7,78	1,02	1,060	—	—	—	40,80	0,51	1,395
8,11	1,17	1,065	—	—	—	41,30	0,58	1,400
10,40	1,22	1,077	—	—	—	41,60	0,54	1,404
12,53	1,34	1,090	—	—	—	54,70	0,17	1,585
14,02	1,31	1,098	—	—	—	56,43	0,10	1,615
18,18	1,40	1,140	—	—	—	61,63	Следы	1,693
20,00	1,44	1,160	—	—	—	—	—	—
20,50	1,41	1,160	—	—	—	—	—	—
22,60	1,41	1,180	—	—	—	—	—	—
25,20	1,40	1,210	—	—	—	—	—	—
30,34	1,31	1,260	—	—	—	—	—	—
30,40	1,35	1,260	—	—	—	—	—	—
34,46	1,26	1,320	—	—	—	—	—	—
35,50	1,26	1,320	—	—	—	—	—	—
40,01	1,11	1,380	—	—	—	—	—	—
44,46	0,95	1,430	—	—	—	—	—	—

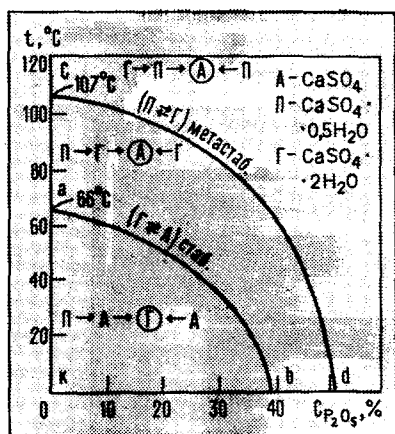


Рис. 2-7. Схема превращения кристаллогидратов сульфата кальция в растворах фосфорной кислоты при различных температурах

медленно (сутки, месяцы). Дегидратация гипса до полугидрата в аналогичных условиях завершается значительно быстрее (часы и минуты).

В области между кривыми *cd* и *ab* стабильной формой также является ангидрит, но в этих условиях полугидрат превращается в ангидрит не непосредственно, а обходясь сначала до гипса.

Форма и размеры кристаллов сульфата кальция, образующихся при экстракции, помимо температуры и концентрации фосфорной кислоты, степени и условий снятия пересыщения зависят также от содержания примесей [особенно фторкомплексных ионов типа $(\text{AlF}_n)^{(3-n)+}$] и соотношения концентраций в растворе ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} и концентраций примесей — соединений магния, алюминия, фтора.

Для образования однородного крупнокристаллического осадка гипса необходимо, чтобы мольное отношение $\text{SO}_3 : \text{CaO}$ в жидкой фазе постоянно было в пределах 1,5—4,0. Для полугидрата оно должно быть близким к стехиометрическому, для ангидрита равным 10—15. В соответствии с этим для указанных модификаций оптимальным является содержание в растворе 1,5—2,5; 0,8—1,2 и 2,5—4,5 % SO_3 . Кристаллизацию гипса следует проводить из

слабопересыщенных растворов (степень пересыщения не более 0,5—0,7), что обеспечивается достаточным объемом экстракторов, интенсивным перемешиванием пульпы, внешней и внутренней циркуляцией ее, предварительным смешением серной и оборотной фосфорной (раствор разбавления) кислот и другими приемами. При полугидратном режиме следует поддерживать высокие пересыщения, что способствует образованию компактных шарообразных сростков кристаллов.

Поддержание оптимального содержания сульфатов в жидкой фазе пульпы является важным условием достижения высокой степени извлечения P_2O_5 ; при снижении его уменьшаются скорость и степень разложения фосфатных минералов, возрастает внедрение фосфата кальция в кристаллическую решетку сульфата кальция (так называемая сокристаллизация). Повышение содержания свободной серной кислоты снижает сокристаллизацию фосфатов кальция, но приводит к кристаллизации сульфата кальция на поверхности зерен фосфата, препятствующей их разложению. Практически оптимальный сульфатный режим для каждого вида сырья и процесса его переработки определяют, исходя из необходимости иметь минимальные потери от недо-разложения сырья, сокристаллизации фосфата кальция и неполноты отмывки осадка при фильтрации.

Таким образом, для поддержания оптимальных режимов различных вариантов процесса производства фосфорной кислоты сернокислотным разложением пригодных для этого природных фосфатов необходимо соблюдение следующих условий:

достаточное время пребывания пульпы в экстракторе (т. е. достаточный его объем);

непрерывное и равномерное поступление в экстрактор реагентов и равномерный отвод из него пульпы;

оптимальная температура в экстракторе;

достаточно интенсивное перемешивание пульпы для обеспечения постоянных концентрации и температуры во всем объеме пульпы; оптимальное отношение жидкой и твердой фаз в пульпе (Ж : Т); необходимый избыток ионов SO_4^{2-} .

2.4.2. Способы и параметры производства [3, 20, 23, 78, 81—88]

В зависимости от температуры и концентрации фосфорной кислоты, как уже указывалось, сульфат кальция выпадает в осадок в виде дигидрата, полугидрата или ангидрита. В соответствии с этим возможны 3 прямых способа производства экстракционной фосфорной кислоты: дигидратный, полугидратный и ангидритный.

Наиболее распространенным в промышленности СССР и за рубежом является дигидратный способ производства. Некоторое распространение получил полугидратный способ. Ангидритный способ в промышленном масштабе пока не используется. Значительное распространение получили комбинированные способы: полугидратно-дигидратный и дигидратно-полугидратный.

Из 313 установок фосфорной кислоты, действовавших в мире в начале 80-х годов, 246, или около 80 %, работали по дигидратному способу, 5 (без СССР) — по полугидратному, 51 — по полугидратно-дигидратному (в том числе 7 — с двухступенчатой фильтрацией) и 11 — по дигидратно-полугидратному способу [23].

В СССР для производства экстракционной фосфорной кислоты используют хибинский апатитовый концентрат и каратауские фосфориты. В 1984 г. из апатитового концентрата было выработано 85,9 % фосфорной кислоты, из каратауских фосфоритов — 14,1 %. 80,8 % фосфорной кислоты из апатитового концентрата было получено в дигидратном процессе, 19,2 % — в полугидратном.

Дигидратные способы

На рис. 2-8 представлена принципиальная блок-схема производства неупаренной фосфорной кислоты. По этой основной технологической схеме производится в дигидратном процессе фосфорная кислота в СССР и за рубежом с некоторыми модификациями отдельных узлов и использованием различных типов аппаратов (см. разд. 2.4.4).

Основные стадии процесса: экстракция с внешней (как показано на рис. 2-8) или внутренней циркуляцией и вакуумным (как на рис. 2-8) или воздушным охлаждением экстракционной пульпы, дозревание пульпы после экстрактора (на установках последних лет), отделение фосфорной кислоты на наливных вакуум-фильтрах. Для перекачивания пульпы и кислот используют, как правило, погружные насосы, для создания вакуума — водокольцевые вакуум-насосы или паровые вакуум-эжекционные установки. Для поглощения выделяющихся соединений фтора используют абсорбционные аппараты различных типов (см. разд. 6.3). Стадией процесса, определяющей в основном его эффективность, является узел экстракции. Аппаратурное оформление его должно обеспечить полноту разложения сырья и кристаллизацию сульфата кальция в условиях минимального пересыщения им жидкой фазы.

Помимо оптимальных физико-химических параметров (температура, концентрация и др.) эффективность процесса определяется точностью и синхронностью дозировки фосфата, серной кислоты и оборотной фосфорной кислоты, способом их введения в экстрактор, созданием однородных концентрации и температуры во всей массе пульпы путем ее интенсивного перемешивания и охлаждения и т. д. Эти условия справедливы не только для дигидратного, но и для других способов производства ЭФК.

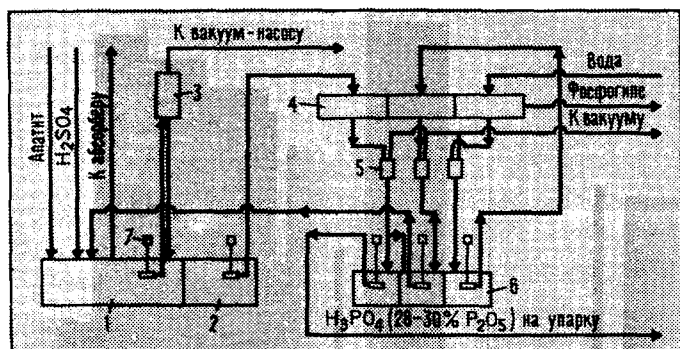


Рис. 2-8. Принципиальная схема отделения экстракции дигидратного процесса:

1 — экстрактор; 2 — дозирователь; 3 — вакуум-испаритель; 4 — вакуум-фильтр; 5 — вакуум-приемник; 6 — сборник фильтратов; 7 — насос

Показатели технологического процесса при производстве фосфорной кислоты из хибинского апатитового концентрата и рядового каратауского фосфорита приведены в табл. 2,3.

В экстрактор подают серную кислоту, содержащую 75—93 % H_2SO_4 . Использование 93 %-ной кислоты (при переработке апатитового концентрата) дает возможность увеличить подачу воды для промывки фосфогипса на вакуум-фильтре и тем самым увеличить $K_{отм}$.

Экстракционную пульпу охлаждают в вакуум-испарителе (разрежение около 80 кПа)

или воздухом. Способ воздушного охлаждения более простой в аппаратурном оформлении, поскольку очистке от соединений фтора подлежит один поток газа. Но он связан с большим расходом воздуха, т. е. с использованием вентиляторов большой производительности, и с необходимостью применения абсорбционной аппаратуры большого объема. Для усовершенствования этого способа необходима разработка эффективного массообменного аппарата «воздух — пульпа» с замкнутым циклом охлаждающего воздуха — для повышения степени насыщения, а значит, уменьшения объемов охлаждающего воздуха и абсорбционной аппаратуры.

Большинство отечественных производств фосфорной кислоты

Таблица 2,3. Основные показатели технологического режима получения фосфорной кислоты в дигидратном процессе [78]

Показатель	Фосфатное сырье	
	хибинский апатитовый концентрат (39,4 % P_2O_5)	рядовой каратауский фосфорит (24,5 % P_2O_5)
Расход H_2SO_4 , % (от стехиометрической нормы)	100	101
Температура пульпы в экстракторах, °C:		
первом	70—80	85—90
втором		70—75
Продолжительность пребывания пульпы в экстракторе, ч	6—7	5,0—5,5
Концентрация H_2SO_4 (своб.) в жидкой фазе пульпы, % SO_3	2,0—2,5	2,5—3,0
Отношение Ж : Т в пульпе	1,7—2,5 : 1	2,5 : 1
Кратность циркуляции	(8—12) : 1	(6—9) : 1
Концентрация производной фосфорной кислоты, % P_2O_5	28—30	20—22
Съем P_2O_5 с 1-м ³ объема экстрактора, кг/ч	18—21	11—12,0
Коэффициент разложения фосфата K_p , %	98	95
Температура воды для промывки фосфогипса, °C	60—70	80—85
Съем с 1 м ² поверхности фильтра, кг/ч:		
фосфогипса (сухого дигидрата)	770—820	420—460
P_2O_5	180—200	65—75
Выход сухого фосфогипса (гипсовое число), т/т фосфата	1,6	1,45
Коэффициент отмывки P_2O_5 $K_{отм}$, %	98	97
Коэффициент выхода P_2O_5 ($K_{вых} = K_{изв} K_{отм}$), %	96	92

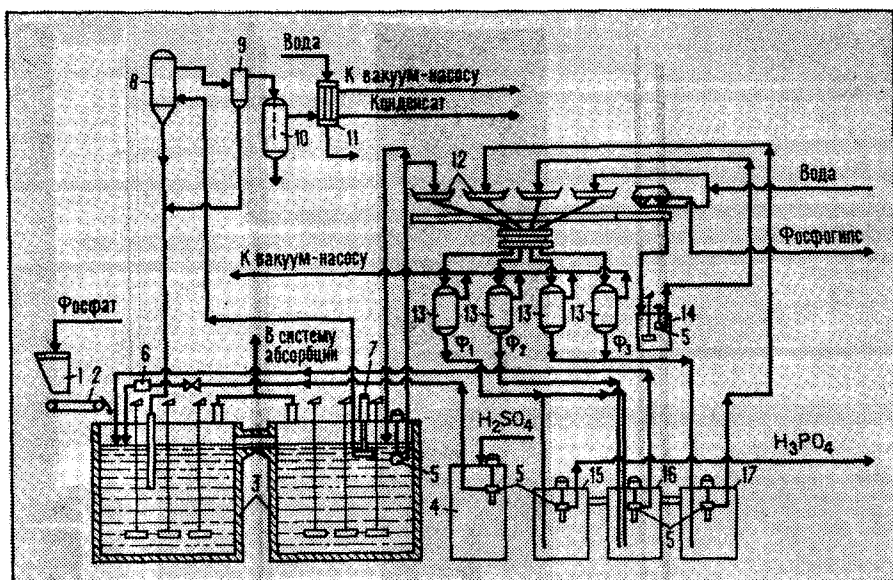


Рис. 2-9. Технологическая схема типового производства экстракционной фосфорной кислоты в дигидратном процессе из апатитового концентрата мощностью 110 тыс. т P_2O_5 в год:

1 — бункер для фосфатного сырья; 2 — ленточный весовой дозатор; 3 — двухбаковый экстрактор; 4 — хранилище серной кислоты; 5 — погружной насос; 6 — расходомер серной кислоты; 7 — циркуляционный погружной насос; 8 — испаритель; 9 — брызгоуловитель; 10 — барботажный нейтрализатор; 11 — конденсатор; 12 — лотки карусельного вакуум-фильтра; 13 — сепараторы (ресиверы); 14 — промежуточный сборник суспензии, образующейся при регенерации фильтровальной ткани; 15, 16, 17 — барометрические сборники: для первого (основного) фильтрата (15), для оборотной фосфорной кислоты (16), для промывного фильтрата (17).

Содержание P_2O_5 в фильтратах: Φ_1 — 28—32 %, Φ_2 — 22—25, Φ_3 — 5—10 %

оборудовано системами вакуум-испарительного охлаждения пульпы. Для упрощения этого способа охлаждения НИУИФ предложена схема и конструкция вакуум-испарителя с безнасосной циркуляцией пульпы. За рубежом предложена установка вакуум-испарителя над экстрактором не на барометрической высоте с циркуляцией с помощью аксиального насоса.

Полученную из апатитового концентрата в отделении экстракции фосфорную кислоту обычно упаривают до содержания P_2O_5 52—54 %. Концентрирование фосфорной кислоты, полученной из каратауских фосфоритов, невозможно без предварительной очистки ее от примесей, что пока не нашло промышленного применения.

Технологическая схема типового отечественного производства фос-

форной кислоты (в дигидратном режиме из апатитового концентрата) мощностью 110 тыс. т P_2O_5 в год (с упаркой) изображена на рис. 2-9. Она в принципе соответствует блок-схеме, показанной на рис. 2-8 (на рис. 2-9 показана трех-фильтратная схема фильтрации).

На рис. 2-10 показана технологическая схема отделения экстракции производства фосфорной кислоты из апатитового концентрата мощностью 300 тыс. т P_2O_5 в год, построенного по проекту и на базе оборудования фирмы «Коппее-Раст» (Бельгия), которая использовала технологию фирмы «Прайон» (Бельгия). Отличительной особенностью ее является: наличие в узле экстракции дозревателя с мешалками, имеющими меньшую окружную скорость, т. е. менее интенсивно перемешивающими пульпу, чем мешалки экстрак-

тора; использование для поглощения соединений фтора абсорбционных аппаратов типа Вентури (так называемых эймиксов), возврат шлама из отстойников в экстрактор.

На рис. 2-11, а приведена принципиальная схема производства фосфорной кислоты по способу фирмы «Рон-Пуленк» (Франция), используемом в производстве мощностью 150 тыс. т P_2O_5 в год, которое сооружено по проекту и на базе оборудования фирмы «Кребс» (Франция). Отличительные особенности способа фирмы: использование экстрактора с одной мешалкой и интенсивным воздушным охлаждением, план-фильтра, полых абсорбторов для улавливания фтористых газов.

Расходные коэффициенты в производстве экстракционной фосфорной кислоты в дигидратном процессе на типовых отечественных установках, построенных по проектам Гипрохима (табл. 2,4).

Полугидратные способы

В СССР фосфорную кислоту из апатитового концентрата полугидратным способом (36—38 % P_2O_5), разработанным НПО «Минудобре-

ния» и Воскресенским ПО «Минудобрения», на нескольких предприятиях производят практически по той же схеме и в той же основной аппаратуре, что и для типового дигидратного процесса (охлаждение пульпы воздушное). Однако если вначале были изменены только некоторые параметры процесса, то в дальнейшем по мере накопления опыта и проведения дополнительных исследований была значительно изменена и технология.

Как и при интенсификации дигидратного процесса, в полугидратном процессе с целью исключения локальных пересыщений организовано предварительное смешение исходной серной кислоты с раствором разбавления и рециркулируемой пульпой, разделены зоны разложения и кристаллизации, внедрен двухзонный сульфатный режим (на первой стадии процесс проводят при содержании H_2SO_4 в жидкой фазе пульпы 0,2—1,0 %, на второй — 2—4 %), что обеспечило повышение коэффициента извлечения P_2O_5 на 0,7 %—1,5 % (абс.) и позволило резко снизить содержание растворенного сульфата кальция (а это уменьшило инкрустацию оборудования и трубопроводов).

Таблица 2,4. Расходные коэффициенты в производстве фосфорной кислоты дигидратным способом (на 1 т P_2O_5 в готовом продукте)¹⁾

Показатель	Фосфатное сырье	
	хибинский апатитовый концентрат	рядовой каратауский фосфорит
Мощность, тыс. т P_2O_5 /год	110	136,5 ²⁾
Концентрация фосфорной кислоты, % P_2O_5	52—54	20—22
Расход фосфатного сырья в натуре, т:		
39,4 % P_2O_5	2,67	—
24,5 % P_2O_5	—	4,54
серной кислоты (мг), т	2,46	3,37
электроэнергии, кВт·ч	145	318,8
воды, м ³ :		
оборотной	245	73,3
свежей	5	0,13
пара, кДж	6,6	1,92

¹⁾ Здесь и далее: расходные коэффициенты приведены по проектным данным; расходные коэффициенты энергетических средств являются примерными, так как зависят от конкретных условий объекта. ²⁾ Две технологические линии.

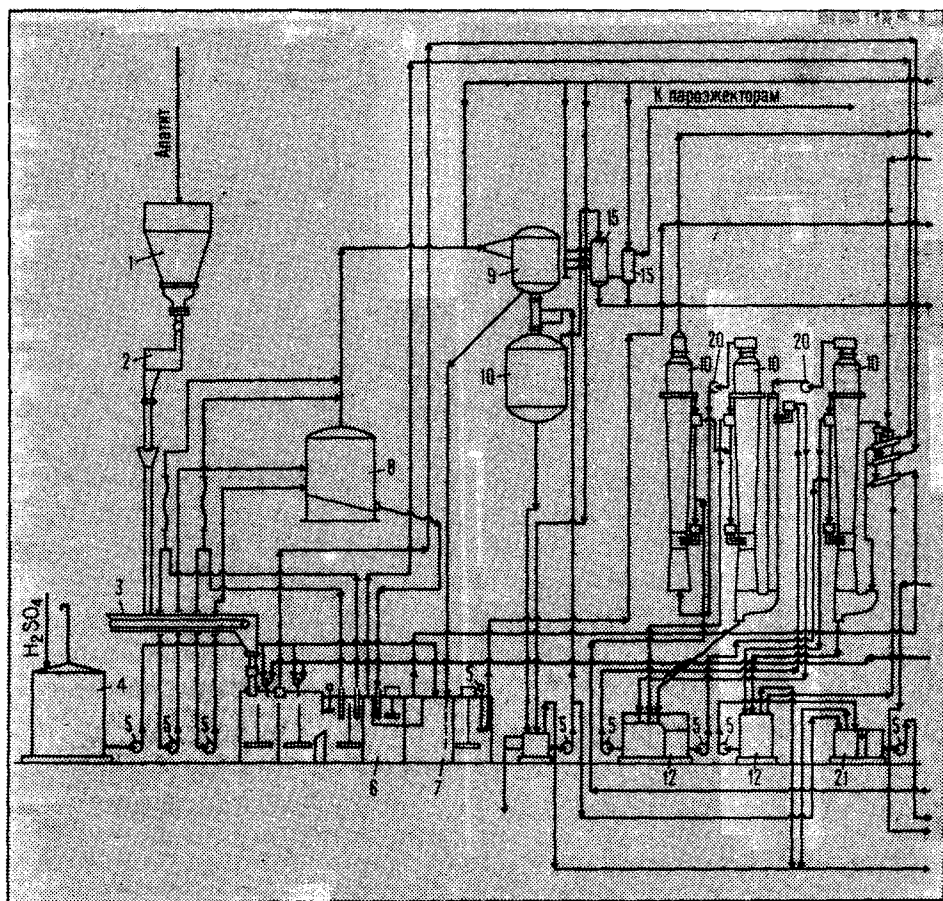


Рис. 2-10. Технологическая схема производства экстракционной фосфорной кислоты в дигидратном процессе фирмы «Прайон» мощностью 300 тыс. т P_2O_5 в год (отделение экстракции):

1 — бункер для апатитового концентрата; 2 — дозатор; 3 — скребковый конвейер; 4 — сборник серной кислоты; 5 — насос; 6 — экстрактор; 7 — дозреватель; 8 — вакуум-испаритель; 9 — брызгоуловитель;

Средние показатели процесса при испытании, проведенном в Воскресенском ПО «Минудобрения»: температура 94–97 °С; содержание в жидкой фазе пульпы (первая и вторая зоны): 0,85–2,62 % SO_3 и 1,09–0,25 % CaO ; съем с фильтра 1408,7 кг/(м²·ч);

$$K_{\text{ИЗВ}} = 97,59 \text{ \%}; \quad K_{\text{ОТМ}} = 98,92 \text{ \%};$$

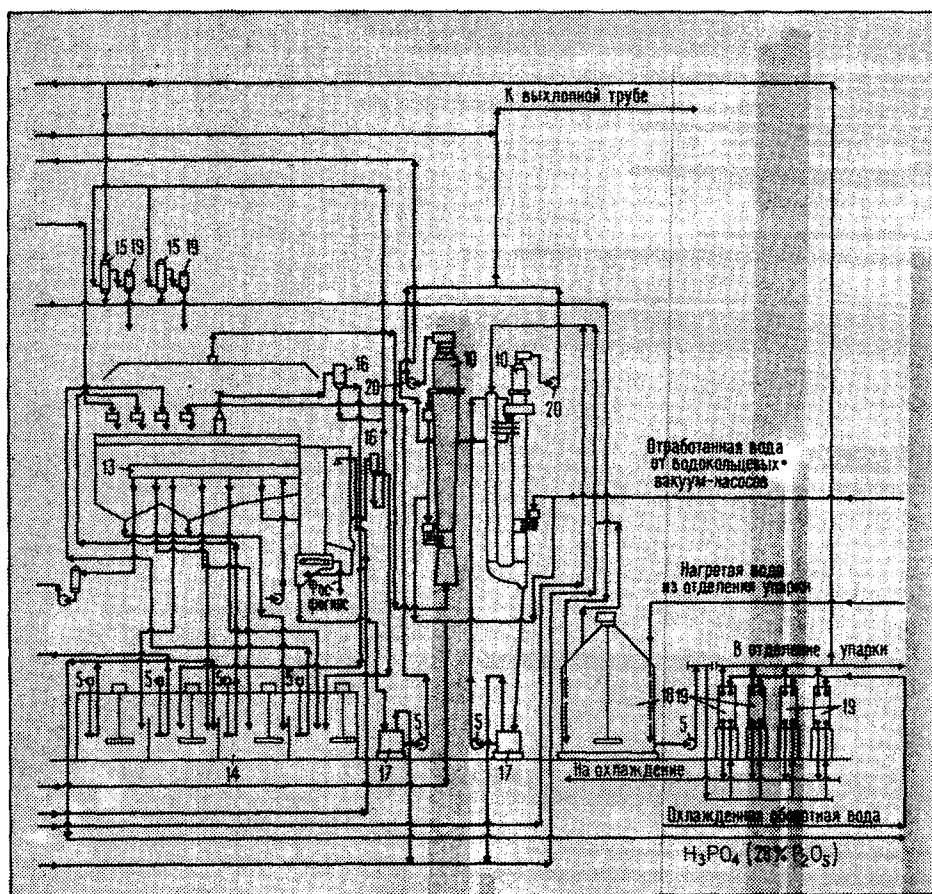
$$K_{\text{Bblx}} = 96,54 \% [82].$$

Опыт ранее проведенных опытных работ и эксплуатации промышленных производств показал, что для этого процесса предпочтительнее использовать ленточные вакуум-фильтры (улучшается про-

мывка ткани, исключаются отложения гипса).

Переход полугидрата в дигидрат, особенно при добавке в водную суспензию стабилизатора, например известкового молока, происходит медленно, что позволяет удалять его в отвал гидротранспортом.

В СССР на небольшой установке в течение длительного времени используется другой вариант полу-гидратного процесса, разработанный ЛТИ им. Ленсовета совместно с Винницким химзаводом и ЛенНИИ-гипрохимом. Разложение апатитового концентрата производят в 3—4-кратном избытке фосфорной кислоты, содержащей 45—48 % P_2O_5 .



10 — абсорбер; 11 — барометрический бак; 12 — сборник к абсорберам; 13 — вакуум-фильтр; 14 — сборник фильтратов; 15 — барометрический конденсатор; 16 — сепаратор; 17 — сборник промывных вод; 18 — сборник нагретой слабофторной воды; 19 — пластинчатый холодильник; 20 — вентилятор; 21 — сборник воды для промывки ткани вакуум-фильтра

(смесь первого фильтрата и циркулирующей суспензии) при 95—102 °С; образовавшуюся суспензию, содержащую монокальцийфосфат, в другом аппарате обрабатывают 92—93 %-ной серной кислотой. Получается кислота, содержащая 45—48 % P_2O_5 и 0,6—1,0 % H_2SO_4 . Пульпу обесфторивают содой.

Значительно позднее этот способ был реализован фирмой «Оксидентл кемикл» (США) (рис. 2-12, а). По этому способу из фторидского фосфорита (29,3 % P_2O_5) производят кислоту, содержащую 42 % P_2O_5 ($K_{\text{вых}}=93\%$) [87].

На рис. 2-12, б приведена принципиальная схема производства в полугидратном процессе фосфорной кислоты, содержащей без упарки до 50 % P_2O_5 , фирмы «Файзонс» (Англия). При переработке бедного фторидского фосфорита (29,3 % P_2O_5) $K_{\text{вых}}=92,5\%$, марокканского (33 % P_2O_5) — 94 %.

Ангидритные способы [78, 84, 85]

Фосфорную кислоту с выделением сульфата кальция в виде стабильного ангидрита можно получать в области температур и концентраций P_2O_5 , выше линии *cd* на рис. 2-7.

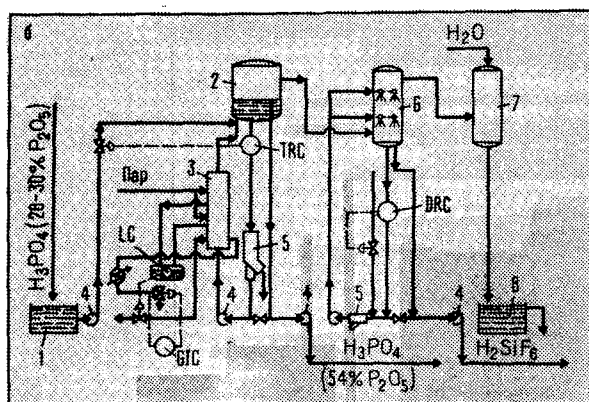
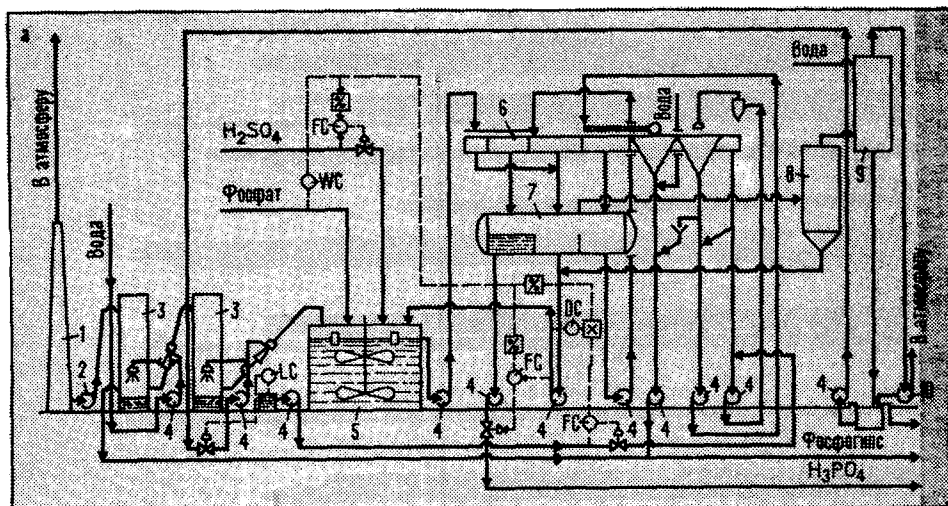


Рис. 2-11. Принципиальная схема производства экстракционной фосфорной кислоты в дигидратном процессе фирмы «Рон-Пуленк»:

а — экстракция и фильтрация: 1 — выхлопная труба; 2 — вентилятор; 3 — абсорбционный аппарат; 4 — насос; 5 — экстрактор; 6 — план-фильтр; 7 — вакуум-сборник фильтратов; 8 — брызгоуловитель; 9 — барометрический конденсатор; 10 — вакуум-насос; б — концентрирование: 1 — сборник неупаренной фосфорной кислоты; 2 — испаритель; 3 — подогреватель ЭФК; 4 — насос; 5 — фильтр; 6 — абсорбер; 7 — конденсатор; 8 — барометрический бак

Ангидритный способ производства фосфорной кислоты имеет известные преимущества перед другими способами:

непосредственно в процессе экстракции может быть получена кислота, содержащая до 50 % P_2O_5 ; при этом практически отпадает необходимость ее упарки для производства фосфорсодержащих удобрений или требуется только частичная упарка;

при экстракции в газовую фазу выделяется большая часть фтора;

образующийся фосфоангидрит легче перерабатывать, в частности, в серную кислоту, так как отпадает необходимость промывки его от

примесей P_2O_5 и фтора, а также сушки;

получаемая кислота менее загрязнена сульфатом кальция.

Недостатками этого способа являются жесткие коррозионные условия (высокие температуры и концентрации фосфорной кислоты), получение мелких кристаллов, что обуславливает низкие удельные съемы с поверхности фильтрации и необходимость большого числа ступеней противоточной промывки. Поэтому промышленного производства экстракционной фосфорной кислоты по прямому ангидритному способу пока нет ни в СССР, ни за рубежом. Однако были пред-

ложены и в небольших масштабах изучены несколько технологических схем.

В НИУИФ для получения фосфорной кислоты этим способом была испытана установка, состоящая из предварительного смесителя апатитового концентрата с подогретым промывным фильтратом (раствор разбавления), четырех последовательных экстракторов (в первом подогрев пульпы вели глухим паром, так как теплоты реакции недостаточно для поддержания автотермичного режима), ленточного вакуум-фильтра с пятью ступенями промывки.

Полузаводские опыты подтвердили принципиальную возможность устойчивой эксплуатации такого процесса: схватывания осадка при его промывке на фильтре и при гидроудалении не наблюдалось, не было гипсования фильтровальной ткани. При проведении опытных работ были получены следующие основные данные: содержание в продукционной кислоте P_2O_5 — 42—47 %, SO_3 — 4,5—5,5 %; температура пульпы в I и II экстракторах — 105—112 °C, в IV — 80 °C; норма серной кислоты — 93—94 масс. ч. на 100 масс. ч. апатитового концентрата; отношение Ж : Т в пульпе — 3,5—4,1; $K_{извл}$ = 97 %, $K_{отм}$ = 98 %, $K_{вых}$ = 95 %; расход на I т P_2O_5 в кислоте: апатитового концентрата — 1,05 т P_2O_5 , серной кислоты — 2,5 т мнг; суммарная продолжительность пребывания в экстракторах — не менее 8 ч; степень выделения фтора в газовую фазу — 70—75 % от введенного с апатитовым концентратом (т. е. выход фтора выше, чем в обычном дигидратном процессе); средняя производительность фильтра по осадку — 310 кг/(м²·ч) сухого ангидрита, т. е. 90 кг/(м²·ч) P_2O_5 (в 2,2 раза ниже, чем при дигидратном способе, и в 2,7 раза ниже, чем в полугидратном).

В 1953 г. по способу и проекту фирмы «Норденгрен энд Ко., А. В.» (г. Ландскрона, Швеция) на заводе фирмы «Продотти химици суперфосфати, С/А» (Версели, Италия) была введена в промышленную эксплуатацию установка по производству экстракционной фосфорной кислоты в ангидритном процессе мощностью по P_2O_5 15 т/сут.

Перерабатывались различные фосфориты: марокканский (34 % P_2O_5), тунисский (27 % P_2O_5) и др. Использовалась 75—82 %-ная серная кислота. Ее смешивали с частью оборотной фосфорной кислоты, подогревали до 135 °C и направляли в первый из трех экстракторов. Фосфат смешивали со второй частью оборотной фосфорной кислоты и также подавали в первый экстрактор. В нем пульпа подогревалась (в обоих случаях доутермом). Из третьего экстрактора (дозревателя), где пульпа охлаждалась до 80 °C, ее подавали на лотково-конвейерный вакуум-фильтр с четырехкратной промывкой. Время пребывания в экстракторах — 3—4 ч. Фильтраты содержали: 43—45, 40, 35, 20 и 5 %

P_2O_5 ; $K_{извл}$ = 97—98 %, $K_{отм}$ = 98 % (следовательно, $K_{вых}$ = 92,2—96 %). Съем с фильтра по P_2O_5 составлял 94 кг/(м²·ч).

В Швеции на установке небольшой мощности производили фосфорную кислоту, содержащую 40—50 % P_2O_5 , по способу Норденгрена. Осаждение ангидрита серной кислотой производили из геля монокальций-фосфата, образующегося при предварительной обработке фосфорита фосфорной кислотой при 85—90 °C в течение 0,5 ч. При введении геля в смесь серной и фосфорной кислот, содержащую 40—45 % P_2O_5 и нагретую до 140—150 °C, вначале образуются очень мелкие кристаллы, которые при дальнейшем взаимодействии с серной кислотой в реакторах в течение 2—4 ч при 125—135 °C агломерируются. После этого пульпу охлаждают воздухом и фильтруют с четырехкратной промывкой.

Из предложенных не прямых ангидритных способов следует отметить способы Пита и клинкерный.

По способу Пита фосфорит разлагают при 95—120 °C фосфорной кислотой, содержащей не менее 40 % P_2O_5 . Полученный раствор монокальций-фосфата обрабатывают серной кислотой. Выделившийся полугидрат сульфата кальция в присутствии затравки кристаллов ангидрита перекристаллизуют в дегидраторе в хорошо фильтрующийся ангидрит. Перекристаллизацию проводят в течение длительного времени (до 4 ч) при 120—130 °C и содержания в жидкой фазе 40—55 % P_2O_5 и 1—4 % H_2SO_4 . В кислоту переходит примерно 90 % P_2O_5 фосфата.

По клинкерному способу фосфорит смешивают с 98 %-ной H_2SO_4 , подогретой до 120—150 °C; полученную тестообразную массу прокаливают в течение 30 мин при 200—250 °C, а затем подвергают водному выщелачиванию с полученной кислотой, содержащей 53—55 % P_2O_5 , 1,7—1,8 % SO_3 , 0,1—0,2 % F, 2,5 % R_2O_3 . В газовую фазу выделяется до 90 % фтора.

Эти и некоторые другие не прямые ангидритные процессы, имеющие преимущества в аппаратурном оформлении, промышленного применения не получили в основном из-за низкой степени использования фосфатного сырья.

Исследования ангидритного способа производства фосфорной кислоты следует продолжить. Наибольший интерес вызывают высокотемпературные процессы разложения фосфатного сырья серной кислотой высокой концентрации. Такие нетрадиционные для технологии фосфорной кислоты процессы не имеют указанных вначале недостатков ангидритных способов и при

обеспечении достаточно высокой степени извлечения P_2O_5 в кислоту могут стать перспективными.

Двустадийные способы

Двустадийные способы были впервые разработаны и внедрены в Японии с целью повышения степени использования фосфатного сырья и получения при этом фосфогипса с небольшим содержанием P_2O_5 (0,1—0,2 %), что облегчает его применение для производства гипсовых вяжущих и в цементной промышленности в качестве регулятора скорости схватывания цемента (Япония не имеет достаточных ресурсов природного гипса и поэтому полностью использует фосфогипс). Наиболее распространенным в Японии и ряде других стран является полугидратно-дигидратный процесс, разработанный фирмой «Ниссан кемикл, Лтд». Разработаны две модификации процесса: Н и С.

Сущность процесса Н с одной ступенью фильтрации (рис. 2-12, в) заключается в проведении его в две стадии: вначале при повышенной температуре процесс ведут в полугидратном режиме, затем, после снижения температуры, проводят перекристаллизацию — гидратацию полугидрата до дигидрата, который и отфильтровывают.

Применительно, например, к переработке каратауских фосфоритов процесс характеризуется следующими данными: фосфорит кратковременно смешивают с серной и оборотной фосфорной кислотами в предварительном смесителе, затем пульпа поступает в экстракторы, где фосфорит разлагается при 90—95 °С в полугидратном процессе, после чего охлаждается до 65—55 °С и длительное время гидратируется до полугидрата в кристаллизаторах при циркуляции пульпы. Дигидратную пульпу отфильтровывают. Продукционная фосфорная кислота содержит 30 % P_2O_5 , 3,5 % H_2SO_4 . Съем с фильтра (по P_2O_5) достигает 3 т/(м²·сут), выход 93 %. Содержание P_2O_5 в фосфогипсе 0,08—0,1 %.

Процесс С (рис. 2-12, г) — с двумя ступенями экстракции. Применительно к переработке апатитового концентрата процесс характеризуется следующими техническими решениями и данными. Апатитовый концентрат, циркулирующая пульпа и оборотная фосфорная кислота поступают в форсмеситель, откуда самотеком попадают в систему экстракторов, в которых поддерживают температуру 90—93 °С. В первый экстрактор подают серную кислоту. Получается фосфорная

кислота, содержащая 45 % P_2O_5 и 4,5 % H_2SO_4 , а сульфат кальция выпадает в виде полугидрата. Пульпу охлаждают до 70—72 °С. Полугидрат отфильтровывают и направляют в кристаллизаторы, где при температуре 60—63 °С длительное время в кислоте с очень низким содержанием P_2O_5 (из-за повышенного содержания стронция и фтора это очень длительный процесс) оводняется до дигидрата при добавке серной кислоты и промывного фильтрата со второй ступени экстракции. Дигидрат отфильтровывают на вакуум-фильтре второй ступени. Основной фильтрат в качестве промывного направляют на вакуум-фильтр первой ступени. $K_{изв} = 99\%$, $K_{отм} = 98\%$, $K_{вых} = 97\%$. Содержание P_2O_5 (вод.) в фосфогипсе — 0,2 %.

На рис. 2-12, д показана принципиальная схема двустадийного с двухступенчатой фильтрацией полугидратно-дигидратного процесса фирмы «Файзонс» (Англия), в принципе аналогичного описанному выше процессу С фирмы «Ниссан». При переработке фторидского фосфорита (29 % P_2O_5) $K_{вых} = 98,6\%$, марокканского (33 % P_2O_5) — 98,7 %.

Двустадийный дигидратно-полугидратный процесс «Централ-Прайон» менее распространен, чем полугидратно-дигидратные процессы. Сущность его (рис. 2-12, е) заключается в перекристаллизации дигидрата, полученного обычным способом, после отделения от него фосфорной кислоты, содержащей 33—35 % P_2O_5 , концентрированной серной кислотой. Полученный полугидрат сульфата кальция отфильтровывают и используют.

По данным фирмы «Митсуи энджиниринг энд шипбилдинг Ко., Лтд.» (Япония), при переработке фторидского фосфорита (35,3 % P_2O_5) на 1 т P_2O_5 в фосфорной кислоте расходуется:

Способ получения	Обычный дигидратный «Прайон»	«Централ-Прайон»
Фосфат, т:		
в натуре	2,960	2,904
в P_2O_5	1,045	1,025
Серная кислота (мнг), т	2,630	2,571
Вода, м ³ :		
оборотная	46	65
свежая	5,1	2,6
Пар, т	—	0,25
Электроэнергия, кВт·ч	115	145
Выход P_2O_5 , %	95,7	97,6

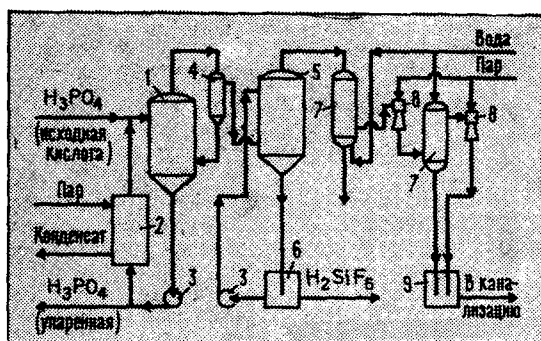


Рис. 2-13. Схема вакуум-выпарной установки для концентрирования фосфорной кислоты с графитовым подогревателем:

1 — испаритель; 2 — подогреватель; 3 — насос; 4 — брызгоуловитель; 5 — абсорбер; 6 — барометрический сборник; 7 — конденсатор; 8 — паровой вакуум-эжектор; 9 — барометрический сборник

Полученный фосфогипс содержит менее 0,3 % P_2O_5 . В условиях СССР одноступенчатый полугидратно-дигидратный процесс представляет интерес для переработки бедных фосфоритов. Дигидратно-полугидратный процесс при переработке апатитового концентрата может рассматриваться только в увязке с использованием фосфогипса для реконструкции действующих производств фосфорной кислоты (в тех случаях, когда требуется дополнительная промывка фосфогипса от P_2O_5 и фтора).

2.4.3. Концентрирование фосфорной кислоты [3, 20, 78]

В типовом производстве экстракционной фосфорной кислоты мощностью 110 тыс. т P_2O_5 в год используются три (в последнее время четыре) параллельно работающих одноступенчатых узла паровой вакуум-упарки кислоты с 28—29 до 52—54 % P_2O_5 .

Каждый узел включает (рис. 2-13) испаритель, выносной подогреватель из графитовых блоков, циркуляционный насос, брызгоуловитель, абсорбер, барометрический конденсатор, паровую вакуум-установку, подогреватель фосфорной кислоты с погружными циркуляционными насосами.

На рис. 2-14 показана схема двустадийной упарки фосфорной кислоты с промежуточным отстаиванием кислоты по способу фирмы «Прайон».

В первой стадии часть кислоты упаривают с 28—29 до 48 % P_2O_5 . Затем ее направляют в отстойник, где смешивают со второй частью неупаренной кислоты. Образовавшаяся смесь, содержащая 42 % P_2O_5 , из отстойника поступает во вторую ступень упарки, где концентрируется до 52—54 % P_2O_5 .

Каждая стадия включает 2 параллельных испарителя, брызгоуловитель, 2 последовательно установленных абсорбера и барометрический конденсатор смешения, паровую вакуум-установку, подогреватель фосфорной кислоты с погружными циркуляционными насосами.

Воду, орошающую конденсаторы смешения, охлаждают в пластинчатых холодильниках (см. рис. 2-10) и вновь возвращают в конденсаторы (так называемый малофторный цикл). Упаренную фосфорную кислоту очищают от большей части твердых взвесей в тонкослойном отстойнике типа «Ламелла».

На рис. 2-11, б представлена принципиальная схема концентрирования фосфорной кислоты по способу фирмы «Рон-Пуленк». Отличие ее от других схем в том, что в ней нет специальной вакуумной установки. Вакуум создается потоком воды в баротермическом конденсаторе.

Температура, °C:

кипения кислоты 80—90
парогазовой смеси в испарителе 55—70
греющего пара 120—130

Давление, МПа:

парогазовой смеси 0,0088
греющего пара 0,2
пара для паровых вакуум-насосов 0,6—1,0

Таблица 2.5. Режим времени работы производств экстракционной фосфорной кислоты на различном сырье (проектные данные)

Вид затрат времени	Хибинский апатитовый концентрат		Каратауское сырье тонкого помола марки «Р»	
	дни	часы	дни	часы
Работа (круглосуточно)	300	7200	280	6720
Чистка оборудования и планово-предупредительный ремонт (еженедельно)	35	840	55	1320
Капитальный ремонт (ежегодно)	30	720	30	720

Таблица 2.6. Характеристика основных типов экстракторов

Мощность технологической линии, тыс. т P_2O_5 в год (проектная) ¹⁾	Тип экстрактора	Рабочая емкость, м ³	Суммарная мощность электродвигателей мешалок, кВт	Примечания
Для переработки кольского апатитового концентрата				
55/70	Круглый, разделенный крестнакрест на 4 секции; в каждой 3 лопастных мешалки (в одной 4-я — пропеллерная)	420	300	Стальной футерованный
110/125	Прямоугольный, восьмисекционный, в каждой одна турбинная мешалка	740	607	Железобетонный футерованный. 8 рабочих секций и 2 вспомогательные
110/140	Из двух последовательно установленных круглых баков; в каждом по 6 винтовых периферийных мешалок и одна центральная пропеллерная (в диффузоре) ²⁾	900	770	Стальные футерованные
150	Круглый с одной центральной винтовой мешалкой; после него дозреватель с одной мешалкой	900 + + 100 = = 1000	595	Кроме центральной 6 поверхностных мешалок для разбрызгивания пульпы и серной кислоты. Одна такая же и центральная в дозревателе
300	Прямоугольный, восьмисекционный с дозревателем из четырех секций; в каждой из 12 секций по одной турбинной мешалке	1625 + + 900 = = 2525	1542	—
Для переработки каратауских фосфоритов				
68,2	Аналогичен экстрактору для линии мощностью 110/140 (два бака, по 7 мешалок в каждом)	900	990	Емкость указана при коэффициенте заполнения 0,8

¹⁾ Числитель — при работе в дигидратном режиме, знаменатель — в полугидратном. ²⁾ Модернизированный (6 периферийных мешалок вместо 8).

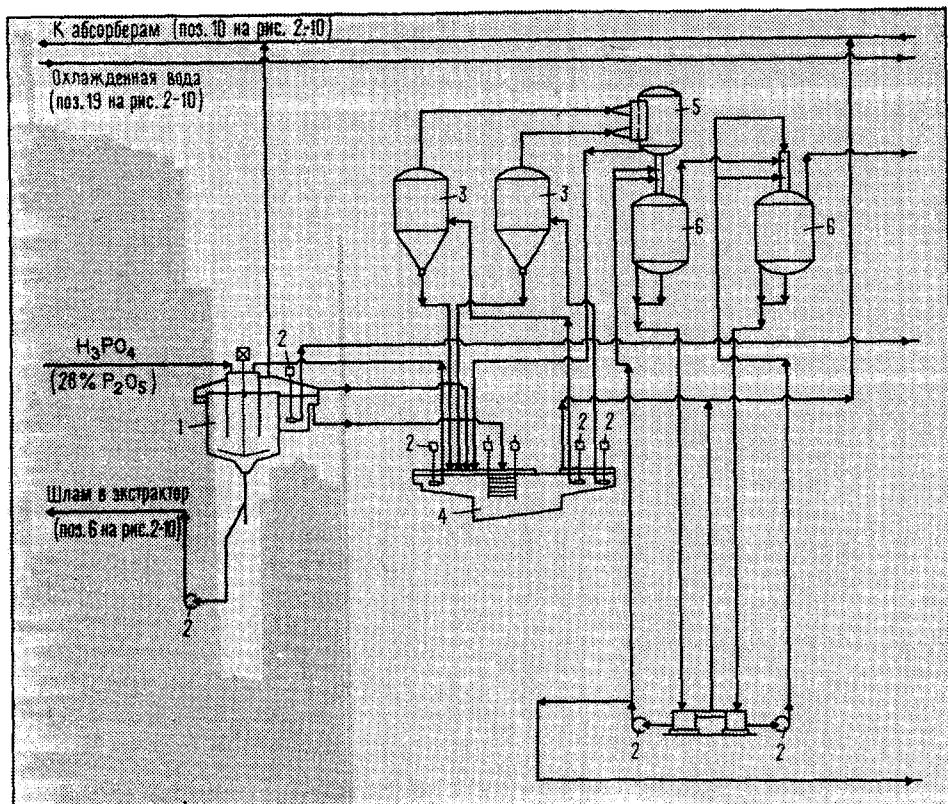


Рис. 2-14. Схема производства экстракционной фосфорной кислоты в дигидратном процессе фирмы «Прайон» мощностью 300 тыс. т P_2O_5 в год (отделение упарки):

1 — отстойник 42 %-ной фосфорной кислоты; 2 — насос; 3 — испаритель; 4 — подогреватель фосфорной кислоты; 5 — брызгоуловитель; 6 — абсорбционная башня; 7 — сборник кремнефтористоводородной

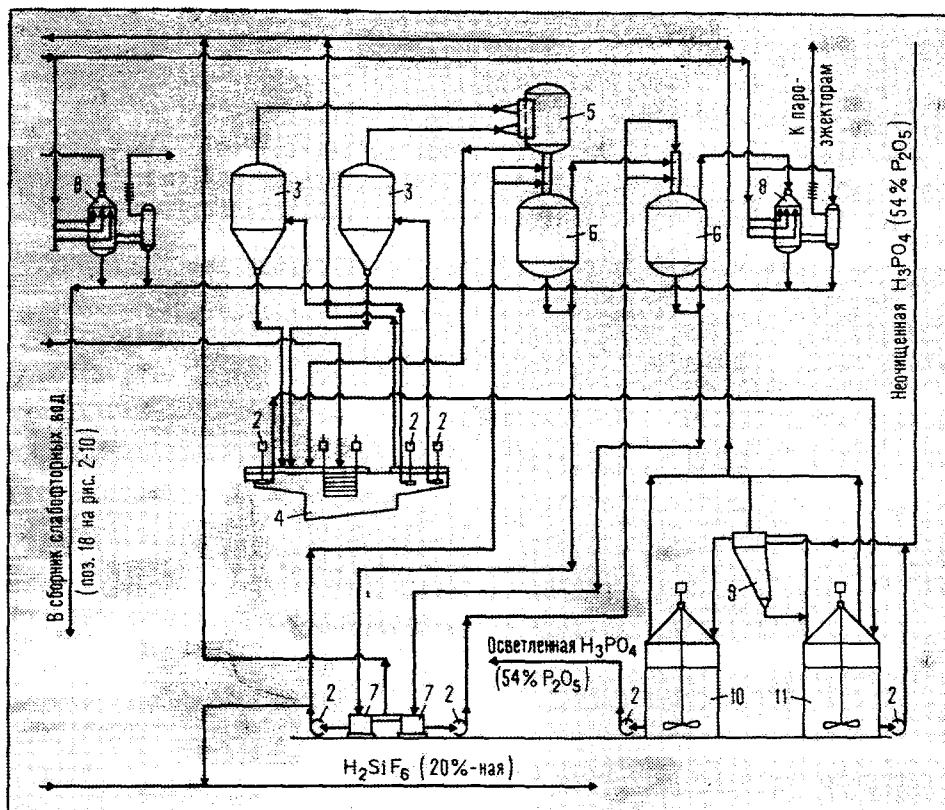
2.4.4. Основные аппараты

В СССР сооружены и строятся производства экстракционной фосфорной кислоты следующих типовых проектных мощностей (тыс. т P_2O_5 /год): для переработки хибинского апатитового концентрата в расчете на одну технологическую линию (по числу экстракторов) — 55/70 (здесь и далее: числитель — при дигидратном процессе, знаменатель — при полугидратном); 110/125, 140 (125 — при прямоугольном экстракторе рабочим объемом 740 м^3 , 140 — при двухбаковых круглых экстракторах суммарным рабочим объемом 900 м^3), 150 (с одним круглым экстрактором рабочей емкостью 900 м^3), 300 (с одним

прямоугольным экстрактором — и дозревателем суммарной рабочей емкостью 2525 м^3); для переработки каратауского сырья тонкого помола марки Р (24,5 % P_2O_5) — 136,4 (с двумя двухбаковыми круглыми экстракторами суммарной емкостью по 900 м^3) в двух технологических линиях.

Режим времени работы производств экстракционной фосфорной кислоты, принятый в СССР применительно к перерабатываемому фосфатному сырью, приведен в табл. 2,5.

Основными аппаратами в производстве неупаренной экстракционной фосфорной кислоты являются реакторы (экстракторы) и вакуум-фильтры, служащие для отделения



кислоты; 8 — барометрический конденсатор; 9 — отстойник уларенной 54 %-ной фосфорной кислоты; 10 — сборник осветленной уларенной фосфорной кислоты; 11 — сборник неосветленной уларенной фосфорной кислоты

фосфорной кислоты из экстракционной пульпы от фосфогипса.

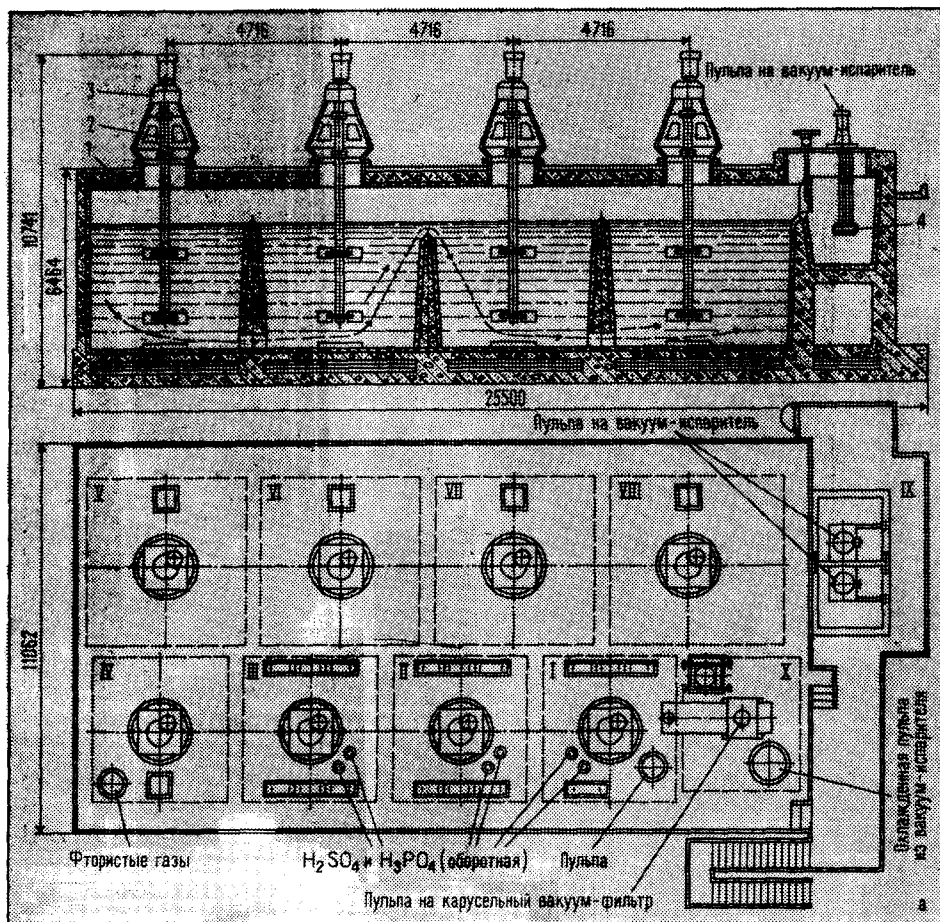
Экстракторы. Характеристика используемых в СССР основных типов экстракторов приведена в табл. 2.6. Наиболее распространены экстракторы рабочей емкостью 740 и 900 м³ (двухбачковый) для переработки хибинского апатитового концентрата и 900 м³ — для переработки каратауских фосфоритов. Перспективным является однобачковый круглый экстрактор рабочей емкостью 900 м³.

Экстрактор рабочей емкостью 740 м³ (рис. 2-15, а) представляет собой железобетонный прямоугольный аппарат с плоским днищем с наружными размерами 25200 × 11060 × 6450 мм. Он футерован кислотоупорным силикатным кирпичом по подслою из эластиды или полана и углеграфитовыми

блоками. Крышка экстрактора защищена сталью 06ХН28МДТ.

Экстрактор разделен перегородками на 10 секций, из которых 8 — рабочих, девятая — карман для установки погружных насосов, подающих пульпу на охлаждение в вакуум-испаритель, десятая — распределительная емкость, из которой поступившую туда из вакуум-испарителя охлажденную пульпу направляют частично на фильтрование, а в основном — в первую секцию. Одни перегородки между секциями имеют отверстия для перетока пульпы в последующую секцию у днища, а другие перегородки имеют меньшую высоту для перетока пульпы по верху. Вследствие этого пульпа передвигается вдоль экстрактора (по отделениям) зигзагообразно.

В каждой рабочей секции установлена двухъярусная турбинная мешалка из стали 06ХН28МДТ. Вал мешалки защищен гуммировкой. Частота вращения мешалок 72 мин⁻¹, мощность электродвигателя каждой из 8 мешалок 73,5 кВт, удельная мощность электродвигателей 0,82 кВт/м³ объема.



Экстрактор рабочей емкостью 900 м³ (рис. 2-15, б) состоит из двух круглых баков, соединенных переток. Баки стальные, футерованные кислотоупорным силикатным кирпичом по подслою из полана и углеграфитовыми блоками. Крышки баков гуммированные или из стали 06ХН28МДТ. Наружные размеры каждого бака: диаметр 13,0, высота 5,0 м. Каждый бак имеет 6 винтовых мешалок из стали 06ХН28МДТ, расположенных по периферии, и одну пропеллерную, расположенную в центре. Частота вращения винтовых мешалок 112 мин⁻¹, а пропеллерной — 140 мин⁻¹, мощность электродвигателя каждой мешалки 55 кВт, удельная мощность электродвигателей 0,86 кВт/м³ рабочего объема.

Круглый однобаковый железобетонный экстрактор (рис. 2-15, в) конструкции фирмы «Рон-Пуленк» (Франция) рабочей емкостью 900 м³ имеет наружные размеры: диаметр 13,6, высота 7,4 м; железобетонный дозреватель к нему рабочей емкостью 100 м³ имеет наружные размеры: диаметр 4,8, высота 7,4 м. Корпуса экстрактора и дозре-

вателя защищены углеграфитовыми блоками по подслою из специального материала, крышка пластмассовая.

Экстрактор имеет одну центральную двухъярусную лопастную мешалку с покрытием из стали Уранус В-6, вращающуюся с частотой 45,5 мин⁻¹, и 6 периферийных винтовых мешалок, неглубоко погруженных в пульпу, с частотой вращения 1175 (3 мешалки) и 1240 мин⁻¹. Периферийные мешалки предназначены для равномерного распределения серной кислоты по сечению экстрактора (она поступает на тарелку, установленную на валу каждой мешалки выше поверхности пульпы) и подъема пульпы для лучшего ее контакта с охлаждающим воздухом (в способе производства фосфорной кислоты этой фирмы предусмотрено воздушное охлаждение пульпы).

Мощность электродвигателя центральной мешалки 450 кВт, периферийных — 18,5 кВт, центральной мешалки дозревателя 15 кВт. Удельная мощность электродвигателя в экстракторе 0,5 кВт/м³ рабочего объема, а общая — 0,66 кВт.

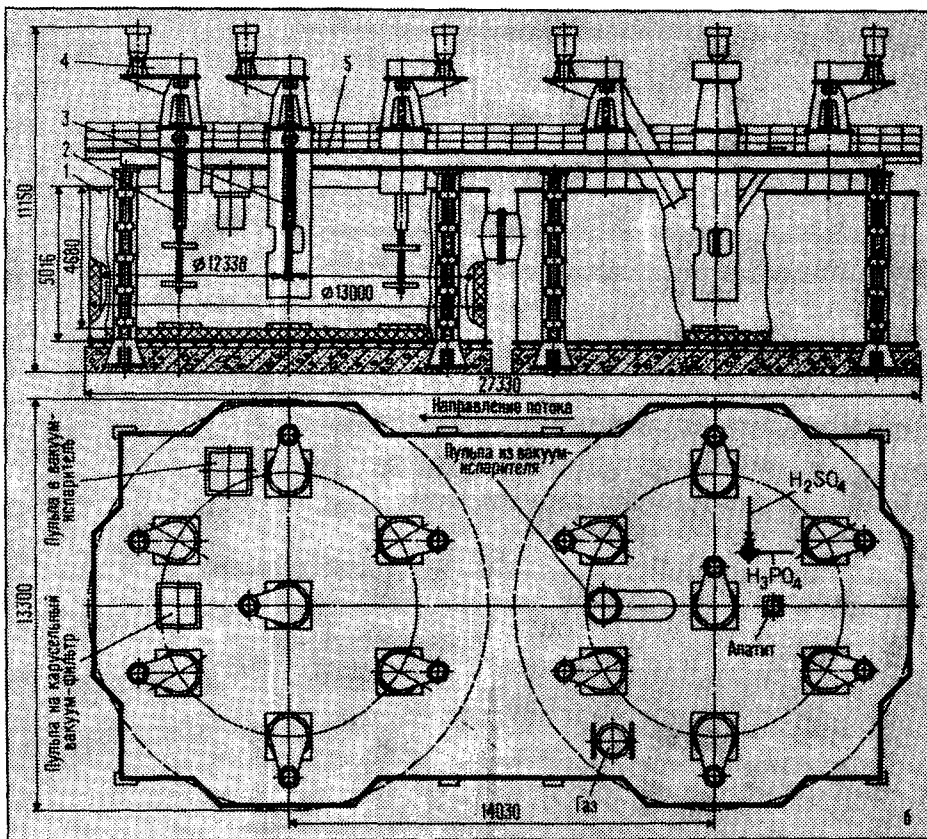
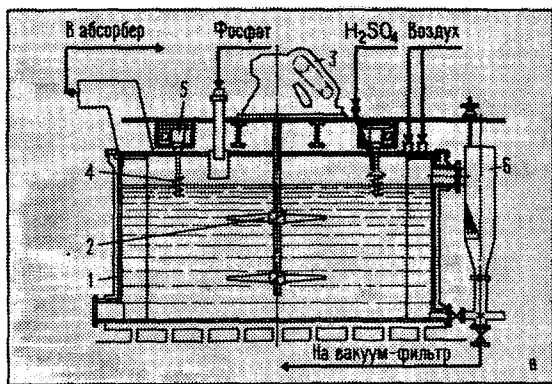


Рис. 2-15. Схемы экстракторов:

а — прямоугольный многосекционный экстрактор с железобетонным корпусом рабочей емкостью 740 м³: 1 — корпус; 2 — мешалка; 3 — привод мешалки; 4 — насос;

б — экстрактор, состоящий из двух круглых резервуаров со стальным корпусом емкостью 900 м³: 1 — корпус; 2 — мешалка периферийная; 3 — центральная мешалка; 4 — привод мешалки; 5 — опорная металлоконструкция приводов мешалок;

в — односекционный круглый экстрактор с железобетонным корпусом рабочей емкостью 900 м³ фирмы «Рон-Пуленк»: 1 — корпус экстрактора; 2 — центральная мешалка; 3 — привод центральной мешалки; 4 — периферийная мешалка для интенсификации воздушного охлаждения пульпы; 5 — привод периферийной мешалки; 6 — стойка



Экстрактор конструкции фирмы «Рон-Пуленк» имеет преимущества перед описанными выше по удельной производительности и удельной затрате мощности на перемешивание пульпы.

В табл. 2,7 приведены данные для условий переработки апатитового концентрата и каратауских фосфоритов в дигидратном (числитель) и полугидратном (знаменатель) процессах.

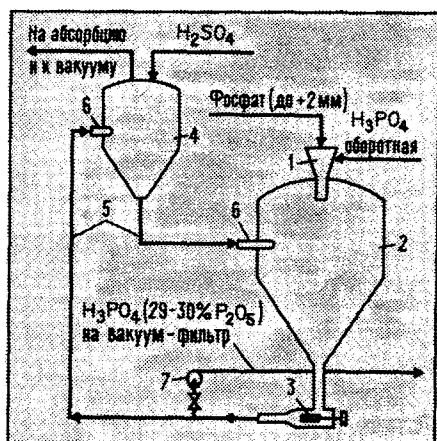


Рис. 2-17. Принципиальная схема экстракции фирмы «Келлог-Лопкер»:

1 — смеситель фосфорита с оборотной фосфорной кислотой; 2 — первый реактор; 3 — аксиальный насос; 4 — второй реактор; 5 — циркуляционный трубопровод; 6 — тангенциальные входы; 7 — центробежный насос

осуществляется осевым насосом. Ввод пульпы в испаритель также тангенциальный. Оба аппарата без мешалок. По данным фирмы, тонкое диспергирование серной кислоты, интенсивная циркуляция пульпы (кратность 60) и автоматическое поддержание оптимального технологического режима обеспечивают разность концентраций сульфатных ионов в массе пульпы не более 0,6 %, а ионов кальция — 0,32 %, разность температур равна 1 °С; кристаллы фосфогипса получаются более крупными и однородными, что увеличивает производительность фильтрации на 25—30 %.

По тем же данным, время пребывания пульпы в экстракторе 4—4,5 ч, концентрация кислоты 30—32 % P_2O_5 , $K_{вмк} = 96,5$ %. Используется фосфорит более грубого помола (10 % остатка на сите 0,8 К).

Вакуум-фильтры. Для отделения фосфорной кислоты от фосфогипса с противоточной промывкой его в СССР используют практически только 3 типа наливных вакуум-фильтров: карусельные фильтры, план-фильтры и ленточные фильтры. Характеристика используемых в СССР вакуум-фильтров (дигидратный и полугидратный способ) приведена в табл. 2,8. В числителе приведены данные при работе (7200 ч/год) в дигидратном режиме (по первоначальному проекту), в знаменателе — при работе в полугидратном режиме. По некоторым предприятиям фактические данные по производительности фильтров превышают проектные (при определении по отработанному времени). Съем фосфогипса в таблице указан в пересчете на сухой дигидрат.

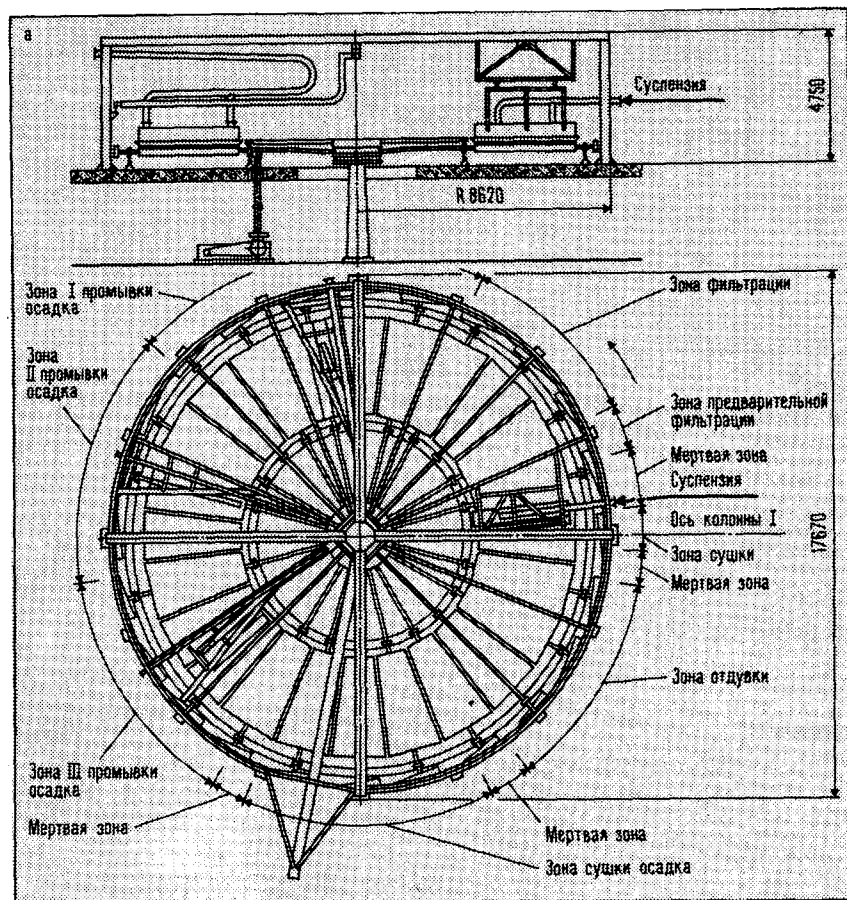
Наибольшее распространение в СССР получил карусельный вакуум-фильтр К100-15к-2 (рис. 2-18, а) с рабочей (фильтрующей) поверхностью 80 м² (общая поверхность номинально 100 м², точнее — 105 м²).

Он состоит из 24 отдельных лотков (ковшей) длиной 3,27 м, шириной 0,97 м у внутреннего и 1,92 м у наружного краев и глубиной 0,2 м (поверхность фильтрации 4,4 м²). На их днищах на опорной решетке уложена фильтровальная ткань. Лотки установлены на каретках с колесиками, движущихся по круговым рельсам. При помощи двух шайб, образующих головку фильтра, — подвижной (вращающейся вместе с лотками)

Таблица 2,8. Характеристика основных типов вакуум-фильтров

Мощность технологической линии по P_2O_5 , тыс. т/год (проектная)	Тип вакуум-фильтра	Рабочая поверхность, м ²	Число вакуум-фильтров в технологической линии	Съем с 1 м ² рабочей поверхности, кг/ч (проектный)	
				P_2O_5	фосфогипса
55/70	Карусельный	40	1	191/243	816/1038
55/158	Ленточный	10	4/7 ¹⁾	191/313	816/1337
110/125	Карусельный	80	1	191/217	816/927
110/140	»	80	1	191/243	816/1038
150	План-фильтр	109	1	191	816
300	Карусельный	136,4 ²⁾	2	153	653
68,2	»	80	2	63 ³⁾	400 ³⁾

¹⁾ По фактическим данным. ²⁾ Установлены с запасом в 30 %. ³⁾ Средние съемы.



и неподвижной, фильтраты отсасываются в соответствующие вакуум-сборники через эластичные шланги*, соединяющие лотки с головкой фильтра.

Обе шайбы головки имеют ряд отверстий. Подвижная шайба вращается по неподвижной, и отверстия одной поочередно совпадают с отверстиями другой. При этом происходит попеременное сообщение лотков с соответствующими сепараторами, соединенными с отверстиями неподвижной шайбы. Так происходит последовательное отделение первого (основного) и других (промывочных) фильтратов.

После того как лоток прошел зоны основной фильтрации и промывок, он с помощью направляющих опрокидывается для выгрузки фосфогипса. В этот момент отверстия в обеих шайбах головки совпадают с линией подачи воздуха от вентилятора, фосфогипс отдувается и падает в бункер. После промывки ткани сильной струей воды лоток вновь возвра-

щается в первоначальное рабочее положение и соединяется с вентилятором, просасывающим через ткань воздух; при этом происходит подсушка фильтровальной ткани, после чего лоток подготовлен для заливки пульпы; далее цикл повторяется.

Таким образом, цикл работы каждого лотка состоит из фильтрования, обезвоживания осадка, двух или более промывок осадка с промежуточным его обезвоживанием, разгрузки фосфогипса и регенерации ткани. Во время фильтрования, промывки и обезвоживания осадка лоток соединен с источником вакуума, при разгрузке осадка — с нагнетателем воздуха, при сушке ткани и в период промывки ткани — с атмосферой.

Детали фильтра, соприкасающиеся с кислотой, изготовлены в основном из стали 06ХН28МДТ, а также из сталей 08Х21Н6М2Т и 10Х17Н13М2Т (для менее концентрированных более холодных фильтратов).

Фильтр делает 1 оборот за 2,34—14,08 мин (частота вращения 0,428—0,0713 мин⁻¹). Мощность электродвигателя привода фильтра 7,5 кВт. Габаритные размеры фильтра: 19100×17700×4830 мм. Масса 112 т, в том числе 45 т снецсталей.

* В некоторых зарубежных конструкциях вместо эластичных шлангов — жесткие трубы с сальниковым уплотнением, что уменьшает габариты фильтра.

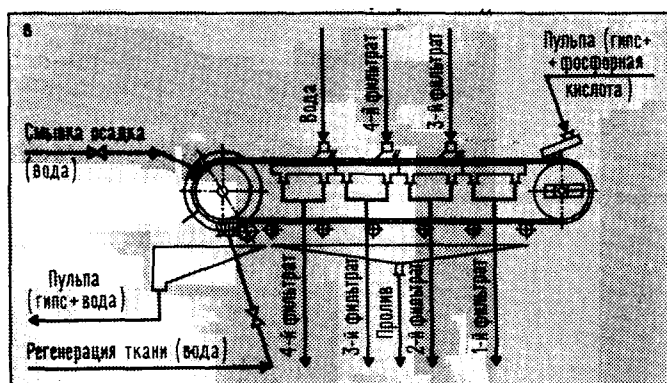
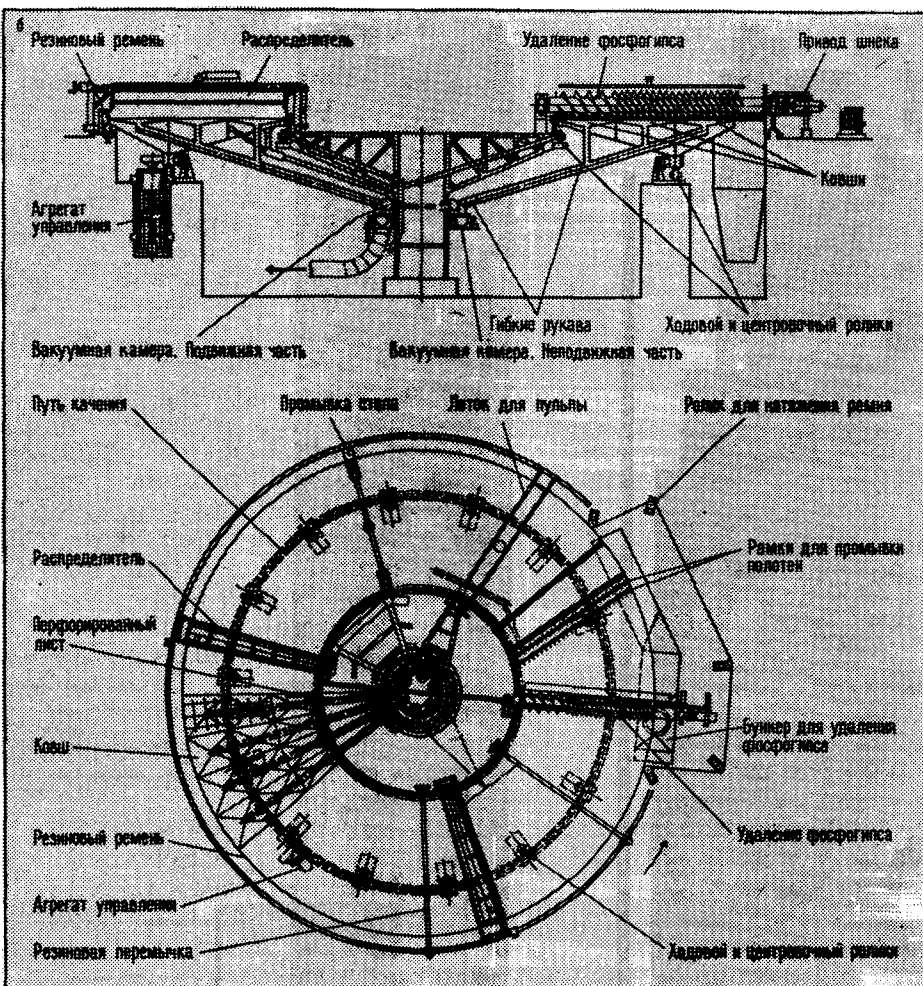


Рис. 2-18. Вакуум-фильтры:

а — карусельный вакуум-фильтр марки К100-15К-2;
 б — план-фильтр «УСЕГО» (разрез и план);
 в — ленточный вакуум-фильтр

План-фильтр типа «Усего» (рис. 2-18, б) конструкции фирмы «Рон-Пуленк» отличается от карусельного тем, что не имеет поворотных опрокидывающихся лотков.

Фильтр представляет собой кольцообразную конструкцию, поверхность которой разделена на секции. Конструкция вращается вокруг неподвижной камеры, укрепленной в центре фильтра. Вместе с ней вращается резиновая лента, борт которой удерживает слой пульпы на поверхности фильтра (она оттягивается роликами только в месте выгрузки фосфогипса). Подобно карусельному вакуум-фильтру, на камере имеется неподвижная шайба, по которой скользит подвижная, обеспечивая соединение секций с вакуумом, давлением и т. д. Промытый фосфогипс удаляют с секций неподвижным шнеком и смывают водой.

Секторы стола вакуум-фильтра (36, по 3 лотка в каждом) шнек и некоторые другие узлы изготовлены из стали «Уранус В6». План-фильтр рабочей поверхностью 109 м^2 (общая — $132,85 \text{ м}^2$) имеет частоту вращения $0,5\text{--}0,75 \text{ мин}^{-1}$. Мощность электродвигателя привода 11 кВт, шнека — 18,5 кВт. Габаритные размеры: наружный диаметр стола — 14,2 мм, внутренний — 5,7 мм.

Ленточный фильтр (см. рис. 2-18, в) состоит из двух барабанов, укрепленных на горизонтальной сварной металлической станине, на которых натянута бесконечная армированная резиновая лента.

Один из барабанов — ведущий — соединен с приводным механизмом, другой — ведомый — натяжной. Их изготовляют из стали с гуммированной поверхностью. Ленту с рифленной поверхностью выполняют из специальных сортов резины. Она может двигаться со скоростью 3—8 м/с. Плоские борта ленты на верхнем горизонтальном участке специальными направляющими отгибаются вверх, в результате лента принимает форму желоба, наполняемого экстракционной пульпой, а далее промывными водами.

При движении ленты верхняя ее ветвь скользит по столу фильтра, состоящему из золотниковой решетки, вакуум-камер и боковых направляющих. Лента на наружной поверхности имеет ребра с промежуточными канавками, образующими дренажную полость. На ребра укладывают фильтровальную ткань. Осевые сквозные отверстия в ленте совпадают с отверстиями золотниковой решетки, по которым фильтрат проходит в вакуум-камеру. Ленту поддерживают опорные ролики. Натягивают ее винтовым устройством, смонтированным на оси натяжного барабана и на раме фильтра.

Пульпа фосфогипса поступает на фильтр из лотка, и по мере движения ленты происхо-

дит отделение из нее жидкой фазы, промывка и осушка осадка. Он перемещается к ведущему барабану, где при повороте ленты растрескивается, отделяется от ткани и сбрасывается в транспортирующее устройство. Освобожденную от осадка фильтровальную ткань промывают водой (в современных конструкциях ткань при помощи системы роликов сходит с ленты, и ее промывают с обеих сторон); промывают и резиновую ленту, освобожденную от ткани.

Ленточные вакуум-фильтры отличаются высоким съемом фильтра-та и осадка с единицы фильтрующей поверхности (вследствие отложения в первую очередь крупных частиц осадка), легкой регенерируемостью фильтрующей ткани, простотой конструкции, меньшим расходом спец-стали, удобством обслуживания. Они имеют более простую конструкцию, чем карусельные и план-фильтры, меньшую массу, требуют для изготовления меньшего расхода специальных сталей, в них проще и полнее обеспечивается промывка фильтровальной ткани, они занимают меньше места. Эти преимущества особенно важны для фильтрации полугидрата сульфата кальция.

Для иллюстрации компактности ленточных вакуум-фильтров укажем, что, например, ленточный вакуум-фильтр поверхностью 80 м^2 , по каталожным данным, имеет массу в 2,5 раза меньшую, чем карусельный вакуум-фильтр той же поверхности, и занимает в 2,7 раза меньшую площадь.

Использование ленточных вакуум-фильтров в производстве экстракционной фосфорной кислоты тормозилось отсутствием аппаратов большой производительности.

Однако в настоящее время ряд фирм за рубежом изготавливает вакуум-фильтры с большой поверхностью фильтрации. Так, фирма «Фильтр Филипп» (Франция) предлагает фильтры поверхностью 60, 70, 85, 100 и 120 м^2 (рекламирует и фильтр поверхностью 200 м^2), фирма «Эймко» (США) — фильтры поверхностью 60, 70, 80, 90, 100 м^2 .

Основной и промывные фильтраты отсасываются от вакуум-фильтров в вакуум-приемники (сепараторы), расположенные под ними. Вакуум-приемники соединены с барометрическим конденсатором. В них растворы фосфорной кислоты освобождаются от воздуха

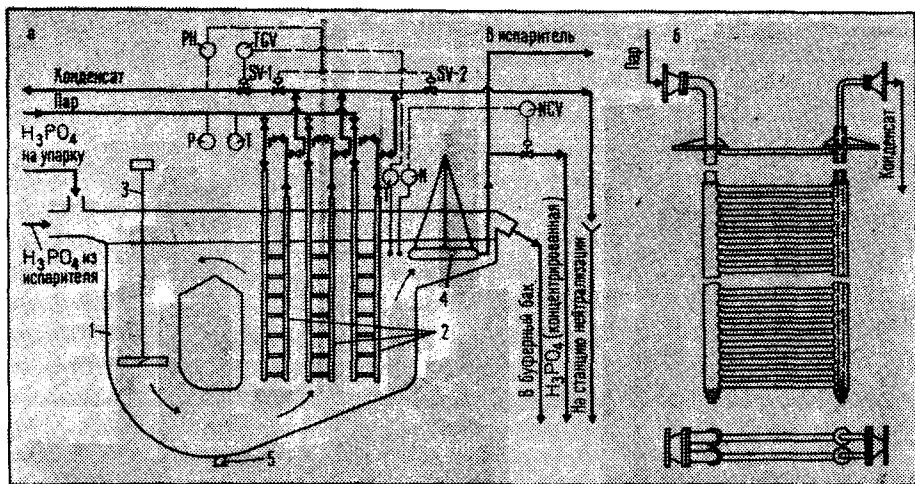


Рис. 2-19. Схема подогревателя (а) фосфорной кислоты при использовании греющих элементов из спецстали (б) конструкции фирмы «Прайон»:

1 — сборник кислоты; 2 — нагревательный элемент; 3 — циркулятор; 4 — циркуляционный насос; 5 — патрубок для опорожнения сборника

и паров воды (в последних конструкциях карусельного вакуум-фильтра разделение происходит в распределительной головке-сепараторе фильтра и специальные вакуум-приемники для этого не устанавливают).

Вакуум-приемники изготавливают из спецсталей или из пластмассы. В качестве фильтровальных тканей используют лавсановые ткани (шелковые артикулов 56038, 56049, 56050; шерстяные артикула 217), нетканые лавсановые материалы (артикулы 931506, 931057). Срок службы их невелик — 7 (для полугидрата) — 10 (для дигидрата) дней. Гораздо более стойкими являются полипропиленовые ткани из крученой мононити (при переработке апатитового концентрата в дигидратном процессе срок их службы до 6 месяцев).

Фильтровальная ткань в лотках карусельных фильтров крепится специальными прижимными планками, в план-фильтрах — резиновыми трубками, укладываемыми в щели между секциями, в ленточных фильтрах — шнурами, уложенными в продольных пазах ленты.

Вакуум-фильтры, как правило, устанавливают на барометрической высоте. Однако в ряде производств в СССР и за рубежом их устанавливают не на барометрической высоте, обеспечивая отсос жидкости из пространства, находящегося под вакуумом, специальными насосами. Такое

техническое решение является рациональным, так как уменьшается требуемый объем здания, сокращается длина коммуникаций (которые необходимо периодически чистить от инкрустаций), облегчается обслуживание производства.

Для перекачки растворов фосфорной кислоты применяют погружные насосы.

Подогреватели фосфорной кислоты. При концентрировании фосфорной кислоты в узле паровой вакуум-выпарки для подогрева кислоты обычно используют графитовые блочные теплообменники. Для производства мощностью 110 тыс. т в год устанавливают в каждом узле упарки подогреватели поверхностью 228—250 м². Недостатком этих подогревателей является трудность очистки их от инкрустаций. Более рациональным является подогреватель с погружными нагревательными элементами из стали «Саникро 28» конструкции фирмы «Прайон» (рис. 2-19, а). Нагревательные элементы (рис. 2-19, б) после их извлечения из фосфорной кислоты легко очищаются от отложений на их наружной поверхности. Поверхность нагрева одного элемента 25 м². В блоке 20 элементов.

Насосы. Для производства мощностью 110 тыс. т Р₂О₅ в год используются следующие основные насосы:

ТХМ-600/20-И — производительностью 600 м³/ч с напором 15 м столба жидкости (мощность электродвигателя N=110 кВт, частота вращения n=730 мин⁻¹) — для циркуляции экстракционной пульпы;

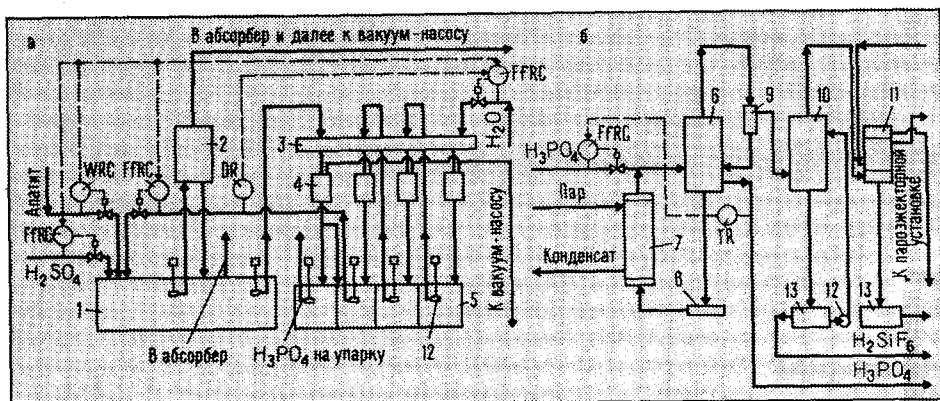


Рис. 2-20. Принципиальная схема автоматизации контроля, регулирования и управления в производстве экстракционной фосфорной кислоты:

а — блок экстракции; б — блок упарки; 1 — экстрактор; 2 — вакуум-испаритель; 3 — вакуум-фильтр; 4 — вакуум-приемник; 5 — сборник фильтратов; 6 — испаритель; 7 — подогреватель; 8 — циркуляционный насос; 9 — брызгоуловитель; 10 — абсорбер; 11 — конденсатор; 12 — насос; 13 — сборник

ТХИ-160/29-И производительностью 160 м³/ч с напором 19 м столба жидкости ($N=22$ кВт, $n=1450$ мин⁻¹) — для подачи экстракционной пульпы на вакуум-фильтр. ОХГ8-55-И производительностью 3200 м³/ч с напором 7 м столба жидкости ($N=250$ кВт, $n=735$ мин⁻¹) — для циркуляции фосфорной кислоты в узле паровой вакуум-выпарки.

Эти насосы изготовлены из стали 06ХН28МДТ.

2.4.5. Автоматизация контроля, регулирования и управления

В соответствии со структурной схемой управление производством экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) осуществляется диспетчером производства. Для этой цели предусматривается централизация средств регулирования, контроля, управления и сигнализации в едином пункте контроля и управления (ПКУ), в котором размещены щиты автоматизации, мнемонические схемы, аппаратура телефонной и производственной громкоговорящей связи; пульты дистанционного управления двигателями задвижек и агрегатов. Кроме ПКУ предусматривается помещение для датчиков, которые должны находиться в тепле, в этом помещении размещаются и неоперативные щиты автоматизации (блоков, вспомо-

могательного оборудования, преобразователей и др.).

Для регулирования параметров технологического процесса производства ЭФК принимается пневматическая система приборов, в качестве исполнительных устройств — пневматические клапаны, регулирующие органы которых футерованы фторопластом или изготовлены из специальных сталей.

Для автоматизации используют пневматические или электрические средства. Пневматические средства дешевле электрических. Их недостатком является запаздывание при передаче показаний приборов. Поэтому их применяют, когда расстояния между приборами, установленными на технологическом оборудовании, и приборами, установленными на щитах, не превышают 300 м [89], что соответствует условиям размещения их в цехах ЭФК.

Основным, наиболее динамичным звеном технологической цепи процесса является экстрактор. Обеспечение нормального режима работы экстрактора во многом обуславливает стабильное течение последующих процессов. Для этого в схеме автоматизации производства (рис. 2-20) предусматриваются следующие независимые контуры регулирования в экстракторе:

стабилизация соотношения расходов фосфо-

рита, серной кислоты и оборотной фосфорной кислоты, поступающих в экстрактор;

автоматическое корректирование расхода серной кислоты по содержанию SO_3 в жидкой фазе пульпы экстрактора, а расхода оборотной фосфорной кислоты — по содержанию твердой фазы в пульпе экстрактора;

стабилизация температуры в экстракторе воздействием на величину вакуума в вакуум-испарителе.

На стадии фильтрации предусматриваются узлы стабилизации: подачи пульпы на фильтр; расхода воды на промывку (с коррекцией его по концентрации P_2O_5 в четвертом фильтрате); температуры промывной воды, подаваемой на фильтры (стабилизируется изменением подачи пара на ее подогрев); уровней в каждом сборнике фильтратов (стабилизируются изменением перетоков).

В узле абсорбции соединений фтора предусматривается регулирование: расхода воды на орошение абсорбционных башен, уровня в приемных баках осветленной воды.

На стадии упарки фосфорной кислоты в вакуум-выпарном аппарате предусматривается стабилизация: давления пара, подаваемого в греющую камеру вакуум-выпарного аппарата; расхода фосфорной кислоты, поступающей на выпарку, с коррекцией расхода по плотности упаренной кислоты; уровней в емкостях.

При упарке кислоты в барботажном аппарате стабилизируются: расход неупаренной фосфорной кислоты, подаваемой в концентратор, с коррекцией расхода по температуре кислоты на выходе из концентратора; расход топлива, подаваемого в топку; соотношение топлива и первичного воздуха, подаваемого на горение; температура топочных газов на входе в концентратор (изменением подачи вторичного воздуха на их разбавление); уровни в емкостях; расход воды на подпитку системы абсорбции.

Кроме того, осуществляется автоматический контроль следующих параметров технологического процесса:

- температурного режима;
- манометрического режима;
- расходов серной и фосфорной кислот, осветленной воды, пара и др.;

- уровней в экстракторе, в сборниках серной, фосфорной и кремнефтористоводородной кислот, воды от промывки оборудования;
- концентрации серной кислоты, P_2O_5 в пульпе в экстракторе, плотностей в сборниках фильтратов, pH осветленной воды.

Предусматривается производственная сигнализация об отклонениях основных технологических величин от их номинальных значений и рабочего состояния механизмов и агрегатов, а также дистанционное управление некоторыми агрегатами и механизмами (пуск, останов).

Питание приборов автоматизации осуществляется электроэнергией и сжатым воздухом. Для обеспечения бесперебойного питания приборов и средств автоматизации предусматривается подвод электроэнергии напряжением

380/220 В переменного тока, для питания пневматических приборов — подача осушенного и очищенного от пыли и масла сжатого воздуха давлением 0,6—0,8 МПа от заводской магистрали.

Питание датчиков и приборов, расположенных по месту или на местных щитах, осуществляется через индивидуальные редукторы давления воздуха с фильтром.

Более высокий уровень автоматизации управления процессом производства ЭФК на базе использования средств вычислительной техники обеспечивает автоматизированная система управления технологическим процессом (АСУТП) (рис. 2-21). АСУТП является системой первого (нижнего) уровня в интегрированной АСУ предприятия (АСУП) и представляет собой специальный комплекс функционально связанных технических средств и математического обеспечения, которые совместно с коллективом людей обеспечивают централизованный контроль и оперативное управление технологическими процессами производства.

Основными задачами, предусмотренными при создании АСУТП производства ЭФК, являются:

- обеспечение автоматизированного управления технологическими процессами в соответствии с принятыми критериями оптимизации;

- повышение производительности труда;
- повышение качества продукции;
- снижение колебаний технико-экономических показателей (ТЭП) производства;
- осуществление нормативного учета материальных и энергетических ресурсов.

Система является информационной, управляющей, с применением средств вычислительной техники. Применение в АСУТП средств вычислительной техники позволяет вести технологический процесс на оптимальных режимах, осуществляя автоматическое регулирование с учетом многих корректирующих воздействий (по моделям), вести автоматическую отчетность по производству (технологические журналы, различные бланки учетного и отчетного характера), оказывать помощь оператору в предаварийных и критических ситуациях (через систему сигнализации и диалогового обмена в форме со-

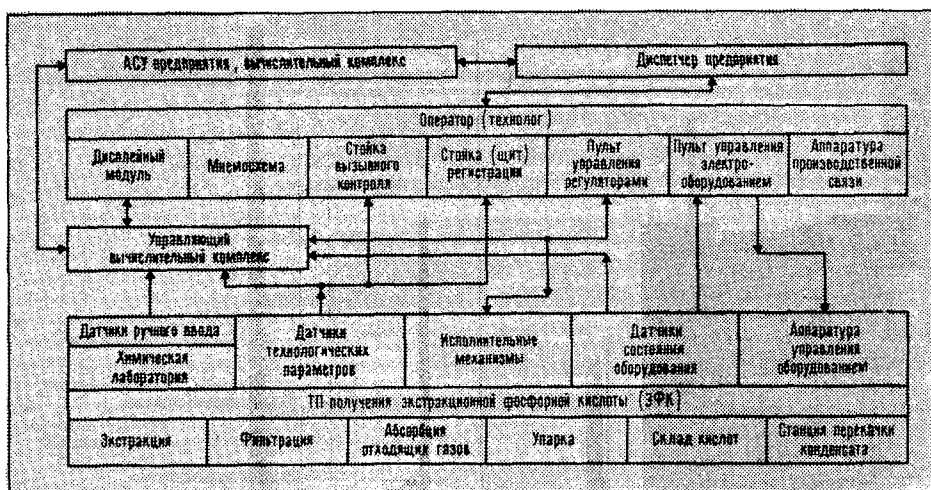


Рис. 2-21. Структурная схема АСУТП производства экстракционной фосфорной кислоты

ветов), выполнять расчеты технико-экономических показателей, оценивать деятельность персонала.

Для АСУТП характерна полная централизация контроля и управления производством.

Внедренные АСУТП производств экстракционной фосфорной кислоты на отечественных заводах выполняют следующие группы функций:

1. Информационные:

централизованный сбор информации о параметрах технологического процесса и состоянии оборудования;

контроль и сигнализация об отклонениях основных технологических параметров от заданных норм;

контроль и сигнализация о состоянии оборудования («работает — не работает»);

контроль оперативных технико-экономических показателей (часовых и сменных значений расходных коэффициентов сырья и энергоресурсов, себестоимости единицы продукции);

учет и хозрасчет производства (текущая выработка ЭФК и кремнефтористоводородной кислоты, наличие запасов в сборниках, на складах, анализ хода выполнения плана, качества получаемых кислот);

вывод информации на более высокий уровень управления — АСУП.

2. Управляющие:

автоматическое регулирование основных технологических параметров процесса, включающее: оптимальное управление (по моделям) процессами экстракции, фильтрации и упарки, стабилизацию и регулирование отдельных величин — температурного режима, уровней в сборниках и т. д.;

управление оборудованием — дистанционные централизованные пуск и останов технологических агрегатов и механизмов;

управление исполнительными механизмами и локальными регуляторами (изменение установок, переход с автоматического на ручное дистанционное управление);

ситуационный анализ и предотвращение предаварийных и аварийных ситуаций (автоматические блокировки, выдача советов оператору).

3. Вспомогательные:

протоколирование действий оперативного персонала с оценкой за смену;

расчет неизмеряемых параметров (например, количества P_2O_5);

проверка достоверности информации;

прочие функции, обеспечивающие решение внутрисистемных задач.

Реализация информационных и управляющих функций АСУТП осуществляется взаимосвязанным комплексом технических средств; программного (математического) обеспечения и оперативного персонала — технологов-операторов, инженеров, прибористов, обеспечивающих правильность функционирования технических средств управления и технологического процесса.

Комплекс технических средств (КТС) включает в себя:

датчики, первичные приборы, преобразователи сигналов измеряемых параметров (физических величин);

стандартные приборы и регуляторы государственной системы приборов (ГСП);

устройства ручного ввода информации (в том числе результатов лабораторных химических анализов);

управляющий вычислительный комплекс (УВК);

устройства связи с оперативным персоналом (телефонная связь, производственная громкоговорящая связь);

диспетчерское оборудование.

Существенную роль в системе управления производством экстракционной фосфорной кислоты играет человек (диспетчер, оператор), который выполняет функции общего наблюдения и принятия решений. Рабочее место оператора-технолога (диспетчера) оборудовано средствами представления информации и выполнения команд, включающими: дисплейный модуль (ДМ);

стойку вызывного контроля параметров (с миниатюрными узкопрофильными показывающими приборами);

стойку (шит) регистрации (с многоточечными регистраторами важнейших технологических параметров);

мнемосхему производства с сигнализацией об аварийных и предаварийных ситуациях, а также отклонениях важнейших технологических параметров от номинальных значений и о изменении состояния оборудования;

пульт управления электрооборудованием;

пульт оператора с ключами управления регуляторами, мнемосхемой и аппаратурой связи.

2.4.6. Технологические расчеты [78, 125]

Материальный расчет экстракции

Расчет проведен в кг на 100 кг фосфата.

1. Расход серной кислоты

Стехиометрический расход 100 %-ной серной кислоты (S) для фосфатного сырья с небольшим содержанием соединений магния:

$$S = C_{\text{CaO}} \cdot 98 : 56 = 1,75 C_{\text{CaO}}.$$

Для фосфатов со значительным содержанием магния дополнительно учитывают стехиометрический расход серной кислоты на связывание MgO:

$$C_{\text{MgO}} \cdot 98 : 40,3 = 2,43 C_{\text{MgO}}.$$

Если требуется избыток серной кислоты (a в %), определяемый опытным путем, расход ее составит:

$$S_1 = S (1 + a : 100).$$

Расход серной кислоты в натуре ($S_{\text{нат}}$):

$$S_{\text{нат}} = S (100 + a) : C_{\text{H}_2\text{SO}_4}.$$

Здесь C_{CaO} и C_{MgO} — содержание CaO и MgO в фосфате, %; 98, 56 и 40,3 — масса 1 моль H_2SO_4 , CaO и MgO; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ — концентрация серной кислоты, %.

2. Масса продукционной фосфорной кислоты:

$$G_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 100 \cdot C_{\text{P}_2\text{O}_5(\text{ф})} K_{\text{вых}} : C_{\text{P}_2\text{O}_5(\text{к})},$$

где $C_{\text{P}_2\text{O}_5(\text{ф})}$ и $C_{\text{P}_2\text{O}_5(\text{к})}$ — содержание P_2O_5 в фосфате и кислоте, %; $K_{\text{вых}}$ — коэффициент выхода P_2O_5 , учитывающий степень извлечения P_2O_5 в раствор при разложении фосфатного сырья ($K_{\text{извл}}$) и степень отмывки P_2O_5 при фильтрации ($K_{\text{отм}}$):

$$K_{\text{вых}} = K_{\text{извл}} \cdot K_{\text{отм}}.$$

3. Масса фосфогипса:

$$G_{\text{ф-г. сух.}} = 100 \text{ Г}; \quad G_{\text{ф-г. влажн.}} = \frac{10^4 \cdot \text{Г}}{100 - C_{\text{ж.ф}}},$$

где $G_{\text{ф-г}}$ — выход фосфогипса (сухого и влажного); Г — гипсовое число — количество сухого фосфогипса, полученного из 1 т фосфата (1,6 — для дигидрата, 1,45 — для полугидрата, 1,3 — для ангидрита), кг; $C_{\text{ж.ф}}$ — содержание жидкой фазы в фосфогипсе, %.

4. Масса воды [$G_{\text{H}_2\text{O}(\text{исп.})}$], испарившейся в экстракторе при охлаждении пульпы (если оно производится дополнительно вне экстрактора) и при фильтрации пульпы, и масса выделившихся одновременно соединений F, CO_2 и др. ($G_{\text{п.г}}$) определяются, как правило, экспериментально (при наличии данных о температуре и степени насыщения воздуха количество испаряющейся влаги может быть рассчитано).

5. Массу воды, которая может быть использована для промывки фосфогипса на вакуум-фильтре ($G_{\text{H}_2\text{O}(\text{пром.})}$), определяют из уравнения материального баланса производства:

$$\begin{aligned} 100 + S \frac{100 + a}{C_{\text{H}_2\text{SO}_4}} + G_{\text{H}_2\text{O}(\text{пром.})} &= G_{\text{H}_3\text{PO}_4} + \\ &+ \frac{10^4 \cdot \text{Г}}{100 - C_{\text{ж.ф}}} + G_{\text{п.г}}; \\ G_{\text{H}_2\text{O}(\text{пром.})} &= G_{\text{H}_3\text{PO}_4} + \frac{10^4 \cdot \text{Г}}{100 - C_{\text{ж.ф}}} + \\ &+ G_{\text{п.г}} - 100 - S \frac{100 + a}{C_{\text{H}_2\text{SO}_4}}. \end{aligned}$$

6. Материальный баланс экстрактора рассчитывают по уравнению

$$\begin{aligned} 100 + S \frac{100 + a}{C_{\text{H}_2\text{SO}_4}} + G_{\text{H}_3\text{PO}_4(\text{обор.})} &= G_{\text{пульпы}} + \\ &+ G_{\text{п.г}}, \end{aligned}$$

где $G_{\text{H}_3\text{PO}_4(\text{обор.})}$ — масса оборотной фосфорной кислоты, подаваемой в экстрактор для поддержания необходимого соотношения Ж : Т в пульпе (раствор разбавления) — n; $G_{\text{пульпы}}$ — масса пульпы, $G_{\text{пульпы}} = 100 \text{ Г} (n + 1)$; $G_{\text{п.г}}$ — масса водяного пара и газов, выделяющихся при разложении фосфата.

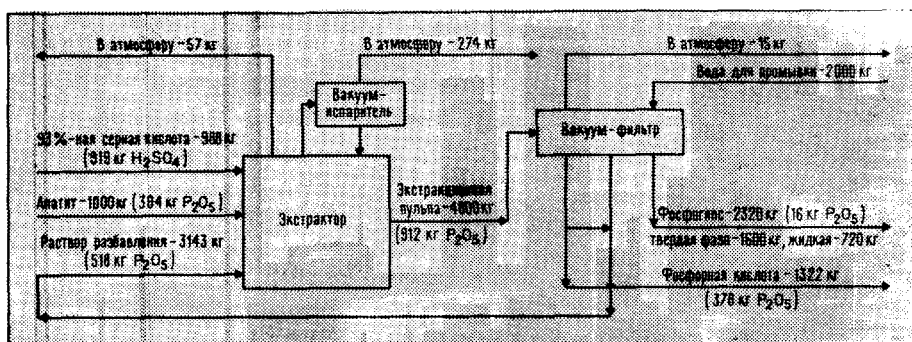


Рис. 2-22. Схема материального баланса производства неупаренной экстракционной фосфорной кислоты из апатитового концентрата (на 1000 кг апатитового концентрата)

Концентрацию P_2O_5 в пульпе определяют, исходя из содержания P_2O_5 в оборотной фосфорной кислоте (часть основного и весь промывной фильтраты), количества испаряющейся воды и выделяющихся газов.

7. Материальный баланс фильтрации составляют, исходя из массы испарившейся воды (с поверхности фильтра и при прохождении воздуха через слой фосфогипса), содержания P_2O_5 (вод.) и влаги в промытом фосфогипсе.

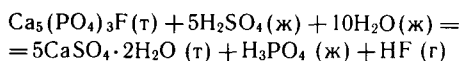
На рис. 2-22 приведен материальный баланс производства фосфорной кислоты на 1000 кг апатитового концентрата следующего состава: 39,4 % P_2O_5 ; 52 % CaO ; 3 % F ; 1 % H_2O . Баланс составлен, исходя из данных табл. 2.3. В нем учтены механические потери P_2O_5 в размере 1 %.

Схема расчета теплового баланса экстрактора

Расчет проведен на 1000 кг апатитового концентрата.

Приход тепла. В приходе тепла учитывают тепло, вносимое апатитовым концентратом, серной кислотой, раствором разбавления, теплоту разбавления серной кислоты в экстракторе, теплоты реакций, тепло, вносимое поступающим воздухом и циркулирующей пульпой.

Для расчета теплоты реакции



принимают следующие теплоты образования (кДж): $Ca_5(PO_4)_3F(\tau)$ — 6879,7; $H_2SO_4(\text{ж})$ — 814,6; $H_2O(\text{ж})$ — 286,0; $CaSO_4 \cdot 2H_2O(\tau)$ — 2025,8; $H_3PO_4(\text{ж})$ — 1266,7; $HF(\tau)$ — 269,6.

Расход тепла. В расходе тепла учитывают тепло пульпы, направляемой на вакуум-фильтр, и тепло, уносимое испарившейся водой и отходящими газами. Это тепло определяют по разности суммарного прихода тепла и тепла, выводимого с экстракционной пульпой.

Материальный и тепловой балансы однокорпусной выпарки

Если обозначить начальное (до выпарки) и конечное (после выпарки) количества раствора фосфорной кислоты через $G_{\text{нач}}$ и $G_{\text{кон}}$, начальную и конечную концентрации P_2O_5 в растворе через $C_{\text{нач}}$ и $C_{\text{кон}}$ (в массовых долях) и количество выпаренной воды через W (в кг), то можно написать уравнение материального баланса для всего количества вещества:

$$G_{\text{нач}} = G_{\text{кон}} + W$$

и по количеству P_2O_5 :

$$G_{\text{нач}} C_{\text{нач}} = G_{\text{кон}} C_{\text{кон}}.$$

Решая совместно эти два уравнения, находим:

$$G_{\text{кон}} = \frac{G_{\text{нач}} C_{\text{нач}}}{C_{\text{кон}}}$$

$$W = G_{\text{нач}} - G_{\text{кон}} = G_{\text{нач}} \left(1 - \frac{C_{\text{нач}}}{C_{\text{кон}}} \right)$$

Все тепло, необходимое для выпаривания, расходуется на нагревание упариваемого раствора фосфорной кислоты ($Q_{\text{нагр}}$), на испарение воды (теплота парообразования $Q_{\text{исп}}$) и на преодоление связи в растворе между молекулами растворенного вещества и воды (теплота концентрирования $Q_{\text{конц}}$). Кроме того, часть тепла (3—5 %) теряется в окружающую среду.

Таким образом, тепло, затрачиваемое на выпаривание раствора (в кДж/ч), определяется уравнением

$$Q = Q_{\text{нагр}} + Q_{\text{исп}} + Q_{\text{конц}} + Q_{\text{пот}},$$

причем

$$Q_{\text{нагр}} = G_{\text{нач}} C_{\text{нач}} (t_{\text{кип}} - t_{\text{нач}});$$

$$Q_{\text{исп}} = W r; \quad Q_{\text{пот}} = \alpha F_{\text{нар}} (t_{\text{ст}} - t_{\text{возд}}),$$

где $C_{\text{нач}}$ — теплоемкость разбавленного раствора фосфорной кислоты, кДж/(кг·К); $t_{\text{кип}}$ — температура кипения раствора в выпарном

аппарате, °C; $t_{\text{нач}}$ — температура, при которой разбавленный раствор поступает в аппарат, °C; r — теплота испарения воды, кДж/кг; α — коэффициент теплоотдачи от стенки аппарата к воздуху помещения, кДж/(м²·ч·K); $F_{\text{нар}}$ — наружная поверхность аппарата, м²; $t_{\text{ст}}$ — температура стенки аппарата, °C; $t_{\text{возд}}$ — температура воздуха в помещении, °C.

Расход греющего пара в выпарном аппарате (в кг/ч):

$$D = Q / r_{\text{г.п}}$$

где $r_{\text{г.п}}$ — теплота конденсации греющего пара, кДж/кг.

Выбор основного оборудования (см. также разд. 2.3.4)

Экстрактор. Необходимый полезный объем экстрактора ($V_{\text{пол}}$, м³) определяют, исходя из часовой производительности установки, а также часового объема экстракционной пульпы ($V_{\text{п}}$, м³/ч); из времени пребывания пульпы в экстракторе (τ , ч), которое является экспериментальной величиной, определяемой для каждого вида фосфатного сырья с учетом тех условий, которые создаются в данном экстракторе (тип и мощность перемешивающих устройств, кратность циркуляции пульпы):

$$V_{\text{пол}} = V_{\text{п}} \tau.$$

Геометрический объем экстрактора ($V_{\text{геом}}$, м³) определяют с учетом коэффициента заполнения экстрактора (K_3), который также является экспериментальной величиной для данного вида сырья и типа экстрактора:

$$V_{\text{геом}} = V_{\text{пол}} / K_3$$

Карусельный вакуум-фильтр. Необходимую поверхность фильтрации (F_{ϕ}) рассчитывают на основе данных об удельном съеме P_2O_5 или сухого фосфогипса с 1 м² рабочей поверхности фильтра в час, определяемых экспериментально, так как эта величина зависит от многих факторов: типа используемого фосфата, концентрации продукционной фосфорной кислоты, необходимой степени отмывки фосфорной кислоты, часовой производительности цеха фосфорной кислоты.

Рабочая поверхность вакуум-фильтра

$$F_{\phi} = G / g,$$

где G — количество P_2O_5 или фосфогипса (сухого дигидрата), т/ч; g — то же, на 1 м²/ч.

Зная требующуюся поверхность фильтрации, с учетом выпускаемых промышленностью типоразмеров фильтров определяют число устанавливаемых фильтров.

Вакуум-выпарной аппарат. Для выбора выпарного аппарата необходимо определить требуемую поверхность нагрева подогревателя выпарного аппарата (F , м²), которую

находят по основному уравнению теплопередачи (Q , кДж/ч):

$$Q = KF \cdot \Delta t_{\text{пол}},$$

где Q — количество тепла (кДж/ч), передаваемого теплоносителем выпариваемому раствору, которое определяют из уравнения теплового баланса (см. выше); K — коэффициент теплопередачи [кДж/(м²·ч·K)], который либо определяют экспериментально для выпарного аппарата данного типа и данного упариваемого раствора, либо рассчитывают по формуле

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \sum \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}}$$

где α_1 и α_2 — коэффициенты теплоотдачи от греющего теплоносителя к стенке подогревателя и от стенки к нагреваемой кислоте, кДж/(м²·ч·K); δ — толщина стенки, м; λ — коэффициент теплопроводности материала стенки, кДж/(м·ч·K); δ/λ — термическое сопротивление стенки, кДж/(м²·ч·K).

Практически большинство греющих поверхностей приходится рассматривать как многослойные стенки, так как во время работы они постепенно покрываются накипью, маслом или ржавчиной; термическое сопротивление многослойной стенки равно сумме сопротивлений всех слоев:

$$\sum \frac{\delta}{\lambda} = \frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} + \dots + \frac{\delta_n}{\lambda_n}.$$

Теплопроводность некоторых загрязнений и нержавеющей стали в кДж/(м·ч·K): накипь — 4,2—6,3; известь — 5,0; ржавчина — 4,2; масло — 0,50; нержавеющая сталь — 62,8.

Полезную разность температур ($\Delta t_{\text{пол}}$), т. е. разность между температурой греющего пара и температурой кипящего раствора в выпарной установке, определяют из уравнения

$$\Delta t_{\text{пол}} = \Delta t_{\text{общ}} - \Delta,$$

где $\Delta t_{\text{общ}}$ — общая разность температур в выпарном аппарате (в °C), т. е. разность между температурой греющего пара и температурой вторичного пара, выходящего из выпарного аппарата; Δ — полная депрессия (в °C), которая равна сумме температурной (Δ') и гидростатической (Δ'') депрессии:

$$\Delta = \Delta' + \Delta'';$$

температурная депрессия Δ' — является разностью температур кипения данного раствора и воды при одинаковом давлении; гидростатическая депрессия Δ'' вызывается тем, что нижние слои жидкости за счет гидростатического давления верхних слоев закипают при более высокой температуре (в среднем она составляет 1—3 °C).

2.4.7. Общие принципы компоновки аппаратуры (рис. 2-23)

Компоновка технологического оборудования производства экстракционной фосфорной кислоты выполняется исходя из следующих основных принципов: обеспечение последовательности технологического процесса; доступность и простота обслуживания аппаратов, арматуры и приборов; исключение встречной перекачки кислот; соблюдение необходимой барометрической высоты установки аппаратов, работающих под вакуумом; обеспечение уклонов трубопроводов и, где это необходимо, самотека кислот; максимально возможное сокращение длины газопроводов, вакуум-проводов и трубопроводов; возможность проведения демонтажа и ремонта оборудования.

Для примера описываем компоновку оборудования цеха экстракционной фосфорной кислоты мощностью 110 тыс. т P_2O_5 в год, перерабатывающего кольский апатитовый концентрат.

Все отделения производства (экстракции, фильтрации, концентрирования) расположены в одном здании.

Бункер апатитового концентрата расположен на отм. 23 м, дозатор — на отм. 15,6 м; экстрактор — на нулевой отметке, вакуум-испаритель — на отм. 18,2 м, вакуум-фильтр — на отм. 15,6 м, вакуум-приемники под ним — на отм. 10,8 м, сборники фильтратов — на нулевой отметке. В узле упарки блочный подогреватель расположен между отм. 10,8 и 6 м, циркуляционный насос — на постаменте на первом этаже, испаритель — на отм. 15,6 м, абсорбер — на отм. 20,4 м. На нулевой отметке установлены сборники серной кислоты, неупаренной (перед упаркой) и упаренной (перед перекачкой в цех фтористых солей), а также сборник-накопитель воды от еженедельной промывки оборудования, которую затем в течение 6 дней работы производства используют для промывки фосфогипса на вакуум-фильтре.

Пункт контроля и управления производством располагается на отм. 10,8 м, на нулевой отметке — трансформаторные подстанции.

Габариты здания в плане 78,0 м × 30 м. Площадь его около 2,4 тыс. м², объем около 85,0 тыс. м³. Для обслуживания оборудования устанавливается мостовой кран грузоподъемностью 10 т.

Рядом с производством располагаются силосный склад апатитового концентрата и градирни оборотного водоснабжения.

2.4.8. Очистка фосфорной кислоты [3, 25, 237]

Экстракционная фосфорная кислота содержит ряд примесей, основными из которых являются соединения железа, алюминия, магния, кальция, натрия, калия, кремния, фтора и серы.

В зависимости от направления использования этой кислоты и вида сырья, из которого она получена, определяют, от каких из указанных примесей и каким способом ее следует очищать.

При использовании экстракционной фосфорной кислоты, полученной из апатитового концентрата вместо значительно более дорогой термической, для производства технических фосфатов (например, синтетических моющих средств) и кормовых фосфатов ее необходимо очищать от соединений фтора.

Для производства любых форм фосфорсодержащих удобрений не требуется очистка кислоты, полученной из апатитового концентрата. Очистка же кислоты из каратауских фосфоритов от соединений магния (при переработке фосфоритной муки марки Р в кислоте содержится 2,4—3,0 % MgO) даст возможность упаривать ее до тех же концентраций, что и кислоту, полученную из апатитового концентрата, а значит, также использовать ее для производства фосфорсодержащих удобрений любых форм, а не только аммофоса, который и в настоящее время получают из неупаренной кислоты, содержащей 20—22 % P_2O_5 .

Существует несколько способов очистки экстракционной фосфорной кислоты:

- 1) обесфторивание кислоты при ее концентрировании, а также продувка горячими газами в колонном аппарате при добавке активного диоксида кремния (для кислоты, полученной из апатитового концентрата с выделением соединений фтора в газовую фазу);
- 2) осаждение соединений фтора из кислоты в виде кремнефторидов;
- 3) очистка кислоты с использованием органических растворителей;

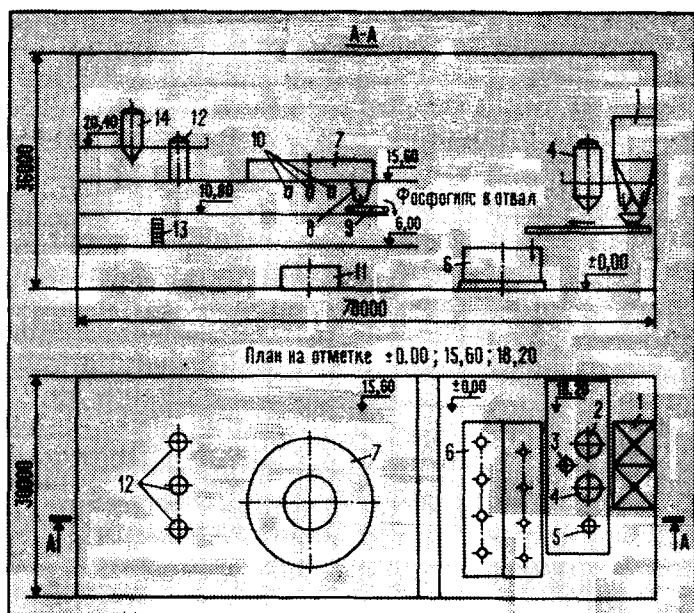


Рис. 2-23. Примерная схема компоновки оборудования производства экстракционной фосфорной кислоты мощностью 110 тыс. т P_2O_5 /год:

1 — бункер апатитового концентрата; 2 — вакуум-испаритель; 3 — брызгоуловитель; 4, 14 — абсорберы; 5 — конденсатор; 6 — экстрактор; 7 — карусельный вакуум-фильтр; 8 — бункер для фосфогипса; 9 — конвейер для фосфогипса; 10 — вакуум-приемники; 11 — сборник фильтрата; 12 — испаритель узла упарки; 13 — подогреватель

4) очистка кислоты сорбционным способом. Поскольку способы 1 и 2 описаны в других разделах книги (разд. 2.4.3 и гл. 6), остановимся на последних двух.

Очистка органическими растворителями основана на экстрагировании ими фосфорной кислоты из ее водного раствора, отделении раствора фосфорной кислоты в растворителе от остальной ее части — «грязной» кислоты — отстаиванием с последующим отделением очищенной кислоты от растворителя введением воды или дистилляцией.

В качестве растворителей можно применять различные органические соединения. Рассмотрим в качестве примера процесс очистки кислоты, освоенный на заводе фирмы «Олбрайт энд Уилсон, Лтд.» (г. Уайтхевен, Англия) для замены термической фосфорной кислоты экстракционной в производстве триполифосфата натрия. Исходную упаренную кислоту (50—54 % P_2O_5) смешивают с растворителем — метилизобутилкетон, который при температуре 35—40 °C экстрагирует большую часть H_3PO_4 . При этом примеси фосфорной кислоты остаются в той ее части, которая не экстрагировалась, т. е. осталась в водном растворе. Очищенную кислоту отделяют от растворителя разложением водой, подаваемой противотоком. После смешения с водой растворитель и водный раствор очищенной фосфорной кислоты разделяют отстаиванием.

Выход очищенной кислоты составляет 70 % от загруженной, остальную часть («гряз-

ную» кислоту) используют в производстве удобрений. Содержание примесей в очищенной кислоте — менее 0,01 %. Из очищенной кислоты (38—40 % P_2O_5) отгоняют растворитель (до остаточного его содержания около 2 %), после чего ее упаривают.

На других действующих за рубежом установках в качестве растворителей используют изобутанол, трибутилфосфат и др. В СССР проведены исследования, показавшие эффективность использования в качестве экстрагентов также изопропилового спирта, ацетона, триалкиламина в среде керосина и др.

Данных о промышленном использовании сорбционных способов очистки экстракционной фосфорной кислоты пока нет. Отечественными исследованиями показана возможность очистки от магния катнонитом КУ-2. При этом содержание оксида магния в кислоте снижается с 1,9 до 0,14 %, полностью удаляются ионы кальция. После такой очистки фосфорную кислоту, полученную из каратауских фосфоритов, можно упаривать до 55—65 % P_2O_5 с обесфториванием на 80—85 %. Внедрение сорбционных способов очистки фосфорной кислоты — одно из важных направлений совершенствования технологии переработки магнийсодержащих фосфатов.

При упарке такой ЭФК экономически оправданно ее транспортирование на большие расстояния.

2.4.9. Фосфогипс

При дигидратном способе производства экстракционной фосфорной кислоты на 1 т P_2O_5 в кислоте получается (считая на сухой дигидрат) 4,27 т фосфогипса при переработке хибинского апатитового концентрата (39,4 % P_2O_5) и 6,58 т — при переработке каратауских фосфоритов (24,5 % P_2O_5) * [98]. Ниже рассмотрены свойства фосфогипса, способы удаления его в отвал, хранение и использование [90—117].

— Примерный химический состав фосфогипса приведен в табл. 2,9.

Ниже приведен гранулометрический состав воздушно-сухого фосфогипса, полученного из хибинского апатитового концентрата — см. стр. 101 (I).

Плотность свободнонасыпанного (в числителе) и уплотненного (в знаменателе) фосфогипса зависит от содержания свободной влаги — см. стр. 101 (II).

Зависимость коэффициента фильтрации от плотности фосфогипса приведена ниже — см. стр. 101 (III).

Некоторые физические и физико-механические свойства фосфогипса представлены на стр. 101 (IV).

При транспортировании фосфогипса ленточными конвейерами, автомашинами и по железной дороге фосфогипс разжижается. Исследования показали, что для предотвращения этого фосфогипс, полученный из апатитового концентрата, должен содержать менее 42 % общей влаги и не более 0,6 % P_2O_5 (вод.).

В СССР применяется несколько способов удаления фосфогипса в отвал и его складирования в отвалах [96].

1. Гидроудаление фосфогипса ($T:Ж = 1:2,5 \div 3$) с нейтрализацией и возвратом осветленной воды на репульпацию фосфогипса (трубы для транспортирования пульпы фосфо-

гипса со скоростью 1,6—1,7 м/с гуммированные, стеклопластиковые; для пульпы фосфогипса предусматривается резервная труба). Дамба отвала сооружается вначале из природного грунта, затем наращивается за счет высохшего фосфогипса с помощью драглайнов и бульдозеров.

Грунт защищают противofilътрационным экраном из полиэтиленовой пленки по песчаному или, лучше, глинистому основанию с последующей засыпкой песком. Высота складирования фосфогипса до 25 м.

2. Удаление фосфогипса ленточными конвейерами и с помощью канатных дорог хребтового типа. Ленточные конвейеры (их обычно бывает два) располагаются в отапливаемых галереях. Фосфогипс доставляется ими к месту загрузки в вагонетки канатной дороги на границе площадки предприятия. Высота отвала до 100 м. Защита грунта аналогична описанной выше.

3. Аналогичный второму варианту, но транспортирование фосфогипса до отвала осуществляется ленточными конвейерами, а складирование — с помощью маятниковых канатных дорог до высоты отвала 120 м. При этом более полно загружается площадь отвала.

В табл. 2.10 приведены для сравнения показатели трех вариантов. Это сравнение является относительным и составлено для предприятия с большим количеством удаляемого и складированного фосфогипса (около 5 млн. т в год в натуре) применительно к условиям промышленной площадки.

При выборе способа удаления и хранения фосфогипса для вновь сооружаемых предприятий следует учитывать конкретные условия промышленной площадки и технологичность каждого способа. К таким условиям необходимо отнести:

количество удаляемого фосфогипса;

удаленность места складирования фосфогипса от цеха экстракционной фосфорной кислоты;

* Для апатитового концентрата расход 2,67 т/т P_2O_5 , гипсовое число 1,6; для каратауских фосфоритов расход 4,44 т/т P_2O_5 , гипсовое число 1,45.

Размер частиц, мм	1,6	1,0	0,63	0,4	0,1	0,05	—0,05
Гранулометрический состав, %	0,75	0,35	0,35	0,35	40,8	35,8	21,6 (I)

Содержание свободной влаги, %	29,2	14,9	3,0	0,3	0		
Плотность, т/м ³	<u>0,72</u>	<u>0,66</u>	<u>0,55</u>	<u>0,50</u>	<u>0,49</u>		(II)
	0,93	0,84	0,70	0,68	0,67		

Плотность, г/м ³	1,25	1,35	1,40	1,45	1,50		
Коэффициент фильтрации, 10 ⁻³ см/с	1,20	1,03	0,92	0,66	0,54		(III)

Удельная поверхность, см ² /г					3800 ¹⁾		
Растворимость в воде при 25 °С, %					0,20—0,22		
Плотность, г/см ³					2,2—2,4 ²⁾		
Температура смерзания при общей влажности 42—45 %, °С					—4		
Коэффициент внутреннего трения при влажности 44 %					0,60		
Угол внутреннего трения при общей влажности 44 %, град					31		(IV)
Угол естественного откоса при общей влажности 40—44 %, град					50—55		

¹⁾ Определяют методом воздухопроницаемости на приборе ПСХ.

²⁾ Определяют после измельчения и просеивания через сито № 0063.

Таблица 2.9. Химический состав фосфогипса [97, 98].

Фосфатное сырье	Содержание, % (на сухое вещество — ангидрит)						
	CaO	SO ₃	P ₂ O ₅ (общ.)	P ₂ O ₅ (вод.)	R ₂ O ₃	F	H. о. (SiO ₂)
Хибинский апатитовый концентрат	39—40	56—57	1,0—1,2	0,5—0,6	0,5—0,6	0,3—0,4	0,7—0,8
Фосфоритная мука Каратау	32,5	46,5	До 1,6	До 0,6	0,5	0,3	17,0

Таблица 2.10. Показатели различных способов удаления в отвал и складирования фосфогипса (в %)

Показатель	Варианты		
	1	2	3
Себестоимость транспортирования и складирования, руб/т фосфогипса	176	100	76
Удельные капиталовложения, руб/т фосфогипса	212	100	91
Приведенные затраты, руб/т фосфогипса	208	100	85
Численность обслуживающего персонала (включая ремонтный)	48	100	42
Производительность труда одного работающего, тыс. т фосфогипса в год	210	100	237

наличие непригодных для использования земель и их рельеф (овраги, обработанные карьеры и т. п.);

климатические условия (например, скорость ветра, так как при скорости в поперечном направлении выше 25 м/с для однопролетных маятниковых дорог и выше 15 м/с для всех остальных канатных дорог их эксплуатация не допускается);

геологические условия на площадке складирования фосфогипса.

Практика использования различных способов позволяет сделать следующие выводы.

1. При больших расстояниях и необходимости перевалок транспортирование ленточными конвейерами практически невозможно, также затруднительно использование канатных дорог хребтового типа. При относительно небольших расстояниях (0,5—0,7 км) и скоростях ветра такой способ удаления является вполне удовлетворительным для транспортирования сравнительно небольших и средних количеств фосфогипса (1—1,3 млн. т в год в натуре).

2. Использование маятниковых канатных дорог вполне надежно.

3. Применение автосамосвалов и бульдозеров связано с необходимостью иметь большой парк автотранспорта и специальное ремонтное хозяйство, сооружением автодорог тяжелого типа, использованием большого штата водителей и ремонтников, а также затруднено в зимнее время в средних широтах.

4. В настоящее время наиболее надежным способом, обеспечивающим бесперебойную эксплуатацию многотоннажных производств экстракционной фосфорной кислоты, является гидротранспорт фосфогипса, менее зависящий от внешних условий.

Количество фосфогипса (и фосфополугидрата), получаемого в качестве отхода при производстве экстракционной фосфорной кислоты, непрерывно возрастает. Так, в 1981 г., по данным 19 предприятий, оно составило 13,3 млн. т (считая на сухой

дигидрат). На 1.I. 1982 г. в отвалах находилось 108,4 млн. т [90]. При намеченных масштабах производства фосфорсодержащих удобрений количество получаемого фосфогипса к 2000 г. возрастет более чем в 3 раза [90].

Мировое количество сбрасываемого фосфогипса в 1981 г. составило 105 млн. т.

Поскольку в настоящее время и в обозримой перспективе в СССР и за рубежом концентрированные простые и сложные удобрения, содержащие P_2O_5 в водорастворимой форме, производятся и будут производиться в основном на базе экстракционной фосфорной кислоты, получаемой сернокислотным разложением фосфатного сырья, количество фосфогипса будет непрерывно возрастать (на отдельных предприятиях оно достигнет 2,7—5,0 млн. т в год (в натуре), поэтому проблема использования фосфогипса будет все более актуальной.

Это объясняется следующим:

1) хранение фосфогипса в отвалах и транспортирование его в отвалы связано с большими капитальными и эксплуатационными затратами; например, капитальные затраты составляют, по отчетным данным, в среднем 22 руб/т P_2O_5 , т. е. примерно 18 % от стоимости сооружения собственно производства экстракционной фосфорной кислоты; они значительно возрастут при переходе на более надежный гидротранспорт фосфогипса. Эксплуатационные затраты составляют в среднем 5 руб/т P_2O_5 , или примерно 12 % от стоимости переработки сырья;

2) транспортирование и хранение фосфогипса усложняют эксплуатацию предприятий, ухудшают санитарное состояние площадки завода и прилегающей к нему территории; во многих случаях неритмичная работа цехов ЭФК связана с нарушениями системы удаления фосфогипса;

3) для создания отвалов приходится отчуждать большие площади, которые часто превышают раз-

меры промышленных площадок соответствующих предприятий. Поэтому решение проблемы использования фосфогипса в ряде случаев становится условием осуществления строительства новых предприятий фосфорсодержащих удобрений и расширения или даже дальнейшей эксплуатации существующих.

Вместе с тем существует техническая возможность и экономическая целесообразность утилизации фосфогипса в следующих основных направлениях:

в сельском хозяйстве (для химической мелиорации солонцовых почв вместо природного сыромолого гипса и кислых почв в смеси с известковыми материалами);

в цементной промышленности (в качестве минерализатора при обжиге сырьевой смеси и как добавка к цементному клинкеру при помоле вместо природного гипса);

для производства гипсовых вяжущих (вместо использования природного гипса): высокопрочного — α -модификации полугидрата сульфата кальция, в том числе повышенной водостойкости, используемого в стройиндустрии — непосредственно и в виде изделий; в шахтах угольной промышленности для заполнения закрепного пространства и выкладки охранных полос при бесцеликовой добыче угля; для изготовления тампонажного цемента, используемого в низкотемпературных скважинах в нефтяной и газовой промышленности и в геологии; для строительства автодорог, а также стандартного строительного гипса — β -модификации полугидрата;

для производства ангидритового вяжущего;

для производства серной кислоты и цемента или извести;

для производства элементной серы;

в качестве наполнителя в производствах бумаги (вместо каолина), при производстве лаков, красок и пластмасс (вместо микробарита, мела, талька и др.).

Исследуется возможность использования фосфогипса для производства теплоизоляционного материала, как заменителя сульфата натрия в производстве стекла, в качестве добавки к аммиачной селитре.

В СССР фосфогипс частично используется в сельском хозяйстве и цементной промышленности вместо природного гипса. По данным ВО «Стромсырье», потребность в гипсовом сырье промышленности строительных материалов и сельского хозяйства, которую намечено удовлетворить за счет добычи природного гипсового камня, составляет ≈ 18 млн. т.

За рубежом — во Франции, Бельгии, ФРГ, Австрии, ПНР, Финляндии, Ирландии, Австралии, Индии, Бразилии, ЮАР, Сенегале — фосфогипс используется в производстве цемента и гипсовых вяжущих, освоена в промышленном масштабе переработка фосфогипса в серную кислоту и цемент [92—94]. Значительное увеличение в последние годы масштабов переработки фосфогипса в странах Западной Европы и Японии связано не только с экономической эффективностью переработки фосфогипса и недостатком природного гипса, но и с ужесточением требований к охране окружающей среды.

Ниже рассматриваются вопросы, связанные с использованием фосфогипса в СССР по отдельным направлениям. Решение этих задач позволит значительно увеличить его использование в этих направлениях (прежде всего для замены природного гипса).

В сельском хозяйстве фосфогипс, как и природный гипс, на солонцовых почвах связывает малоподвижный натрий в сульфат натрия, вымываемый из почвы осадками [100, 101].

На кислых почвах фосфогипс целесообразно использовать в смеси с известковыми материалами (соотношение 40 : 60). По данным ЦИНАО [101, 102], при правильном применении смесей на основе фосфогипса с учетом особенностей почв и требований культур экономическая

эффективность внесения смеси на кислых почвах составит 5 руб. на 1 т продукта.

В соответствии с ТУ 6-08-418—80 фосфогипс должен поставляться сельскому хозяйству для химической мелиорации солонцовых почв в зависимости от влажности двух сортов, причем содержание влаги в продукте 1-го сорта должно быть не более 6 %, 2-го сорта — не более 20 %. Продукт 1-го сорта получают высушиванием фосфогипса текущего производства, продукт 2-го сорта представляет собой фосфогипс, отгружаемый из отвалов.

Отгрузку фосфогипса из отвалов можно рассматривать как упрощенный вариант, поскольку такой фосфогипс не соответствует основному требованию сельского хозяйства — быть монодисперсным, сыпучим, неслеживающимся. Кроме того, поставка фосфогипса из отвалов не может производиться круглогодично из-за смерзаемости его в холодное время года. В настоящее время рассматривается вопрос о доставке его на поля в зимнее время, когда они более проходимы для автотранспорта.

В будущем масштабы потребления фосфогипса в сельском хозяйстве могут быть значительно увеличены, так как потенциальная потребность в сульфате кальция для химической мелиорации солонцов огромна (в СССР до 100 млн. га солонцов, а разовая норма внесения гипса составляет 5—8 т/га и более). Возрастает также потребность в фосфогипсе за счет внесения его в кислые почвы в смеси с известковыми материалами. При реализации намеченных планов в 2000 г. в сельском хозяйстве можно будет использовать около 17 % получаемого фосфогипса.

Потребность цементной промышленности в фосфогипсе, добавляемом в сырьевую смесь в качестве минерализатора, а также при использовании его в качестве регулятора скорости схватывания цемента — добавки к цементному клинкеру при по-

моле (вместо природного гипса) — составит, по данным НИИЦемент, примерно 3,2 млн. т. Согласно требованиям ТУ 6-08-409—78 для цементных заводов фосфогипс должен поставляться в гранулированном виде. В ИОНХ АН АрмССР разработана технология гранулирования фосфогипса. Она основана на том, что примерно половина влажного фосфогипса обезвоживается до растворимого ангидрита, который смешивается со второй половиной фосфогипса, и смесь гранулируется в окаточном барабане [103]. Схема гранулирования приведена на рис. 2-24. Опытная партия гранулированного фосфогипса прошла успешные испытания на трех цементных заводах [104—106].

По этому же принципу построены установки гранулирования фосфогипса (с использованием тарельчатого гранулятора) фирмой «Зальцгиттер индустрибау Г. м. б. Х» (ФРГ). Она отказалась от ранее используемой ею технологии фирмы «Онода цемент» (Япония), согласно которой обезвоживается все количество фосфогипса, высушенный продукт при увлажнении гранулируется, а затем вновь сушится.

На основе технологии ИОНХ АН АрмССР построен и введен в эксплуатацию первый цех гранулирования фосфогипса мощностью 540 тыс. т в год. Это производство может быть усовершенствовано за счет снижения влажности фосфогипса перед его обезвоживанием путем замены барабанных вакуум-фильтров центрифугами для фильтрации пульпы (резко снижается расход топлива, повышается производительность оборудования) и выдерживания гранулированного продукта на конвейере для набора прочности в течение 20—25 мин.

Разрабатывается также технология окусковывания фосфогипса пресованием под давлением 450—500 МПа. НИУИФ и его Воскресенский филиал разработали технологию гранулирования смесей фосфо-

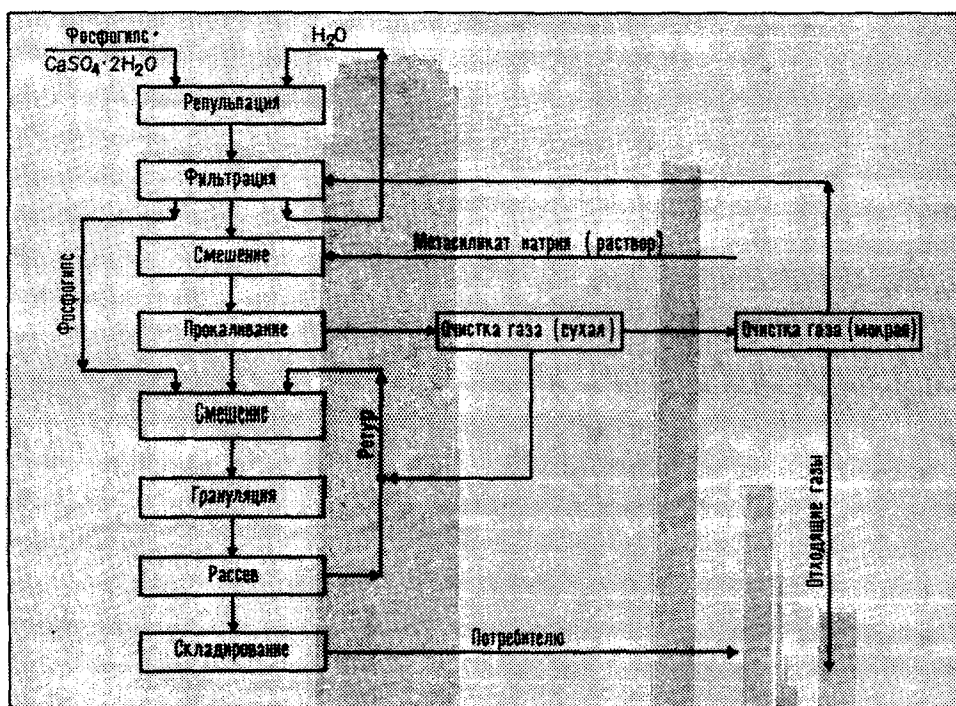


Рис. 2-24. Блок-схема гранулирования фосфогипса по способу ИОНХ АН Армянской ССР

гипса с колчеданным огарком (в различных соотношениях) для использования в производстве цемента [107].

ВНИИСТРОМ и ИОНХ АН АрмССР разработана технология переработки фосфогипса, полученного из апатитового концентрата и каратауских фосфоритов, в высокопрочное гипсовое вяжущее (α -модификацию полугидрата сульфата кальция), прочность при сжатии которого через 28 дней составила 35,0—40,0 МПа, а при изгибе 8—10 МПа, т. е. в несколько раз больше, чем у стандартного строительного гипса [91, 108—110, 112]. Сроки схватывания гипсового вяжущего: начало не ранее 10—15 мин, а конец не позднее 20—30 мин.

В основе технологии гипсового вяжущего лежит гидротермальная переработка фосфогипса в автоклаве (рис. 2-25) при добавлении малеиновой кислоты в качестве регулятора

скорости кристаллизации. Температура процесса 125—130 °С, давление 0,2—0,3 МПа. Автоклавную пульпу фильтруют на ленточном вакуум-фильтре, затем сушат и размалывают до крупности, соответствующей 300—350 м²/кг. Сточные воды, содержащие малеиновую кислоту, направляются на биологическую очистку.

Водостойкость этого вяжущего, по данным ВНИИСТРОМ, при добавке 10 % пуццоланового цемента достаточная (коэффициент размягчения 0,6—0,7) для производства кирпича и блоков для наружных стен зданий. Такое вяжущее может быть использовано в угольной промышленности для заполнения закрепного пространства, в нефтяной и газовой отраслях промышленности для изготовления тампонажных смесей.

НИИАиС ЛитССР разработана и внедряется технология строительного гипса, качество которого соот-

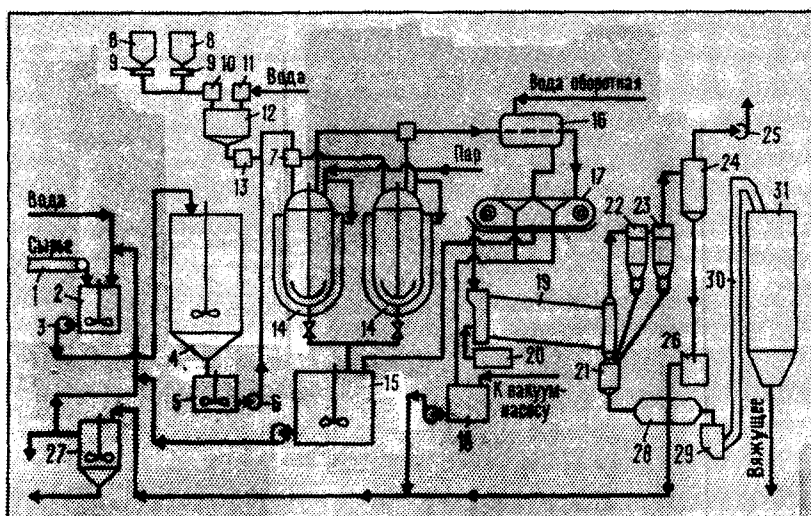


Рис. 2-25. Схема производства высокопрочного гипсового вяжущего из фосфогипса:

1 — конвейер; 2 — смешительная емкость; 3 — центробежный насос; 4 — накопительная емкость; 5 — расходная емкость; 6 — насос; 7 — распределитель; 8 — бункеры для добавок; 9 — дозаторы добавок; 10 — дозатор смеси; 11 — дозатор воды; 12 — смешитель добавок; 13 — дозирующий насос; 14 — автоклав; 15 — аварийная емкость; 16 — холодильник; 17 — ленточный вакуум-фильтр; 18 — емкость для фильтрата; 19 — сушильный агрегат; 20 — топка; 21 — бункер; 22 — циклон; 23 — фильтр тонкой очистки; 24 — скруббер; 25 — дымосос; 26 — сборник; 27 — нейтрализатор-отстойник; 28 — шаровая мельница; 29 — бункер элеватора; 30 — элеватор; 31 — силосный склад

ветствует маркам Г5-Г7 (ГОСТ 125—79) на строительный гипс (β-модификация полугидрата сульфата кальция) [91, 111]. Принципиальная схема показана на рис. 2-26.

Характеристика вяжущего приведена ниже:

Прочность, МПа:	
при сжатии	5—7
при изгибе	2,5—3,5
Сроки схватывания, мин:	
начало, не ранее	2
конец, не позднее	30

Технология получения строительного материала основана на нейтрализации фосфогипса известью. Образующийся продукт высушивают и обжигают в варочном котле, затем охлаждают и размалывают. Производство не имеет загрязненных стоков. Технология прошла проверку на крупной полужаботной установке. Из полученного вяжущего изготовлены изделия, которые были использованы в строительстве.

В МХТИ им. Д. И. Менделеева разработана технология ангидритового

цемента из фосфогипса [91]. Фосфогипс с добавками мела и кремнефторида натрия подвергается обжигу при температуре 850—900 °С до ангидрита II. Полученный спек охлаждается и размалывается до удельной поверхности 300—400 м²/кг (рис. 2-27). Сроки схватывания: начало — не ранее 15 мин, конец — не позднее 180 мин. Прочность при сжатии 40, при изгибе — 5,5 МПа. Коэффициент размягчения 0,9, т. е. получаемое вяжущее отличается не только высокой прочностью, но и повышенной водостойкостью.

Также высокотемпературным обжигом до ангидрита II с последующим совместным размолотом с прокаленным алунином может быть получено вяжущее по технологии Грузинского политехнического института. Алунино-фосфогипсовое вяжущее имеет несколько более растянутые сроки схватывания (160—720 мин), чем ангидритовое, и характеризуется примерно такой же прочностью при сжатии (45—50 МПа). Недостатком технологии

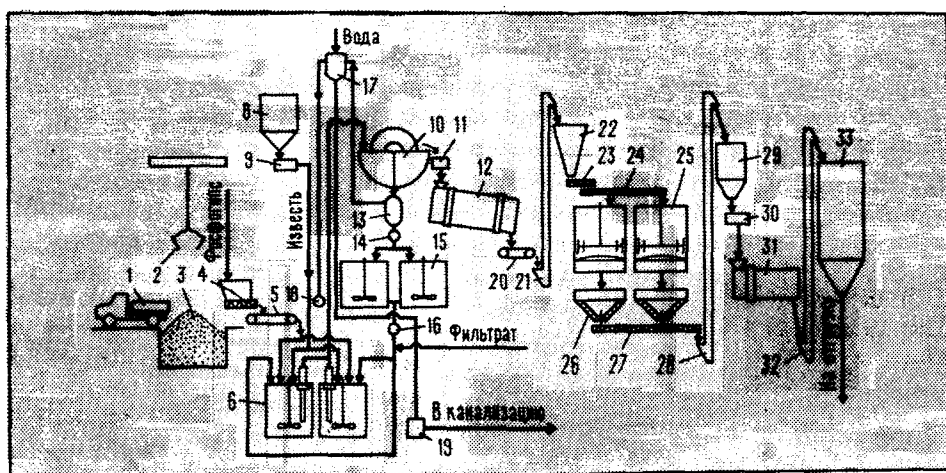


Рис. 2-26. Принципиальная схема производства из фосфогипса строительного гипса (β — модификации полугидрата сульфата кальция) по способу Литовского НИИСИА:

1 — транспорт фосфогипса; 2 — грейфер; 3 — склад фосфогипса; 4, 11, 30 — питатели; 5, 20 — ленточные конвейеры; 6 — реактор нейтрализации; 7 — насос; 8 — бункер извести; 9 — весовой дозатор; 10 — барабанный вакуум-фильтр; 11 — питатель; 12 — сушильный барабан; 13 — вакуум-приемник; 14, 16 — насосы для фильтрата; 15 — сборник фильтрата; 17 — барометрический конденсатор; 18 — вакуум-насос; 19 — барометрический сборник; 21, 23, 32 — элеваторы; 22 — бункер высушенного фосфогипса; 23, 24, 27 — винтовые конвейеры; 25 — гипсоварочный котел; 26 — бункер томления; 29 — бункер сухого полугидрата; 31 — шаровая мельница; 33 — силос для готового продукта

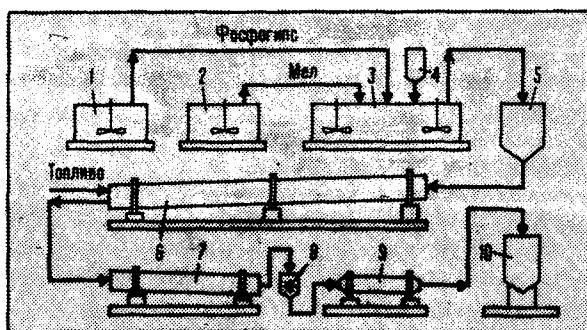


Рис. 2-27. Принципиальная схема получения ангидритового цемента из фосфогипса по способу МХТИ им. Д. И. Менделеева:

1 — шламбассейн фосфогипса; 2 — шламбассейн мела; 3 — смесительный шламбассейн; 4 — бункер хранения кремнефтористого натрия; 5 — расходная емкость; 6 — вращающаяся печь; 7 — барабанный холодильник; 8 — молотковая дробилка; 9 — шаровая мельница; 10 — силос для хранения цемента

ангидритовых вяжущих является значительный расход топлива.

Для удовлетворения потребности в гипсовых вяжущих за счет производства их из фосфогипса в 2000 г. можно будет использовать примерно 20 % фосфогипса текущей выработки.

Изучается возможность использования фосфогипса и фосфополугидрата в дорожном строительстве

Аналогичные исследования ведутся и за рубежом.

Промышленная переработка фосфогипса в серную кислоту и це-

мент освоена фирмой «Хеми-Линц А. Г.» (Австрия) в цехе мощностью по 80 тыс. т в год серной кислоты и цемента (70 % фосфогипса, 30 % природного ангидрита) и в цехе завода в г. Фалаборва (ЮАР) мощностью по 100 тыс. т в год серной кислоты и цемента [90, 92—95, 117]. Оборудование поставлено фирмой «Крупп—Копперс Г. м. б. Х» (ФРГ). Выход по сере

составляет 95 %.

Клинкер соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ к марке «400» (прочность при сжатии

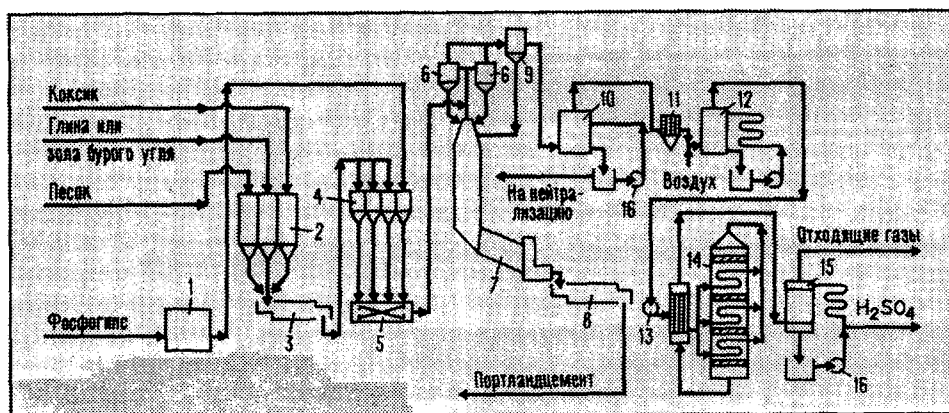


Рис. 2-28. Принципиальная схема производства из фосфогипса серной кислоты и цемента:

1 — сушилка для обезвоживания фосфогипса до ангидрита; 2, 4 — бункеры для добавок и сырьевой смеси; 3, 8 — шаровые мельницы для добавок и цементного клинкера; 5 — смеситель сырьевой смеси; 6 — циклон; 7 — обжигная печь с преднагревателем сырьевой смеси обжиговыми газами и холодильником клинкера; 9 — сухой электрофильтр; 10 — промывная башня; 11 — мокрый электрофильтр; 12 — сушильная башня; 13 — газодувка; 14 — контактный аппарат; 15 — абсорбер; 16 — насос

40 МПа, при изгибе — 5,5 МПа). Принципиальная схема показана на рис. 2-28.

Промышленного опыта переработки фосфогипса в серную кислоту и известь пока нет ни в СССР, ни за рубежом. В настоящее время в НИУИФ ведутся лабораторные и опытные работы по этой проблеме [115]. Проводятся они и за рубежом [116].

В ГИГХС разработана технология получения из фосфогипса элементной серы и извести.

Ориентировочные показатели производства серной кислоты и сопутствующих продуктов из фосфогипса по сравнению с показателями по переработке традиционных видов сырья (привед. затраты на 1 т мнг):

I вариант:

H_2SO_4 из серы, цемент из карбонатного сырья 98,3 руб.

H_2SO_4 из серы, известь из карбонатного сырья 93,8 руб.

II вариант:

H_2SO_4 из фосфогипса с попутным получением цемента 104,7 руб.

H_2SO_4 из фосфогипса с попутным получением извести 94,8 руб.

III вариант:

H_2SO_4 из серы, получаемой из

фосфогипса, и извести 88,3 руб.

Из этих данных следует, что стоимость кислоты и извести на 5,5 руб. ниже, чем при прямом их получении. В 1986 г. намечается опытная проверка технологии получения элементной серы из фосфогипса на установке ГИГХС в Маарду мощностью 12 т/сут.

Из литературных данных известно, что в США ведутся опытные работы (фирма «Дейви Мак Кей») по разложению фосфогипса на круглой агломерационной машине. По расчетам авторов, процесс экономичен в условиях США [114].

Разработана технология серной кислоты из фосфогипса — отхода производства фосфорной кислоты из каратауских фосфоритов с попутным получением сульфоминерального цемента [113].

Изучение и последующая разработка технологии серной кислоты и попутных продуктов могут стать одним из главных направлений в решении проблемы утилизации фосфогипса с возвратом серной кислоты в процесс производства экстракционной фосфорной кислоты, т. е. в создании безотходной технологии.

Технически освоена технология
сульфата аммония из фосфогипса.

Однако дополнительной потребности в сульфате аммония как в товарном продукте, в том числе и как в азотном удобрении, нет. Потребность сельского хозяйства полностью удовлетворяется количеством сульфата аммония, получаемого на коксохимических заводах и попутно в производстве капролактама. Производить товарный сульфат аммония вместо другого азотного удобрения (например, аммиачной селитры) с использованием соответствующего количества аммиака нерационально. Приведенные народнохозяйственные затраты на производство сульфата аммония конверсией фосфогипса с одновременным получением мела в 1,7 раза превышают соответствующие затраты при раздельном производстве аммиачной селитры и мела. Получение сульфата аммония конверсией фосфогипса можно рассматривать как промежуточную стадию азотносернокислотного разложения фосфатного сырья (с оборотным сульфат-ионом).

Народнохозяйственная эффективность использования фосфогипса (по приведенным затратам) по сравнению с применением традиционных видов сырья по основным перспективным направлениям приведена ниже:

2.5. Производство ортофосфорной кислоты разложением фосфатов другими кислотами [78, 88]

Экстракционная фосфорная кислота, полученная разложением фосфатов серной кислотой, в настоящее время является основным видом кислоты для производства концентрированных фосфорных и комплексных фосфорсодержащих удобрений в СССР и за рубежом. Однако этот способ, несмотря на непрерывное совершенствование, сохраняет присущие ему основные недостатки: необходимость затраты значительного количества серной кислоты (в зависимости от вида фосфатного сырья — 2,5—3,5 т мнг на т P_2O_5) и переработки или складирования отхода — фосфогипса (4,27—6,58 т на 1 т P_2O_5 в пересчете на сухой дигидрат).

Как сказано ранее, транспортирование фосфогипса в отвал и хранение его в отвале связаны со значительными капитальными и эксплуатационными затратами, использование же его в народном хозяйстве полностью (даже при условии полного удовлетворения потребности в нем непосредственно или в продуктах его переработки) невозможна. Поэтому

Области использования	Эффективность, руб/т сухого дигидрата
В сельском хозяйстве:	
фосфогипса для химической мелиорации солонцовых почв:	
2-го сорта (из отвалов)	+14,5
1-го сорта (высушенный)	+7,0 ¹⁾
смесей фосфогипса с известковым материалом	+21,7
В цементной промышленности (гранулированный фосфогипс), в среднем ²⁾	—2,3
В производстве гипсовых вяжущих (в строительной индустрии):	
высокопрочного повышенной водостойкости	+16,3
строительного гипса	+7,4

¹⁾ Без учета эффективности использования за счет более равномерного распределения по площади и лучшего перемешивания с почвой, что обусловит уменьшение количества вносимого фосфогипса 1-го сорта и снизит затраты на транспортирование и внесение.

²⁾ По некоторым цементным предприятиям эффект положительный.

значительный интерес представляют способы экстракции фосфорной кислоты из фосфатов другими кислотами: азотной, соляной, кремнефтористоводородной, фтористоводородной.

Получаемая при разложении фосфата азотной кислотой азотно-кислотная вытяжка представляет собой раствор нитрата кальция в фосфорной кислоте и перерабатывается различными способами в нитрофосфаты — нитрофоску, азофоску (см. разд. 4.3 и 9.4).

Товарная фосфорная кислота (для использования ее в производстве других продуктов) может быть получена из азотнокислотной вытяжки следующим способом: двух- или трехстадийной кристаллизацией нитрата кальция (с охлаждением на первой стадии водой, на второй — до -10°C — рассолом или испаряющимся аммиаком); обработкой раствора для удаления оставшегося нитрата кальция водной суспензией карбоната бария, а затем серной кислотой; отделением осадка нитрата бария и конверсией его в нитрат аммония и карбонат бария при взаимодействии с аммиаком и оксидом углерода под давлением; отделением карбоната бария от концентрированного раствора нитрата аммония и возвращением его после промывки на стадию окончательного удаления нитрата кальция; обработкой полученной фосфорной кислоты, содержащей около 5 % кальция от его первоначального количества, серной кислотой с отделением выпавшего в осадок гипса. Полученная фосфорная кислота содержит 27—35 % P_2O_5 .

Использование полученной таким сложным способом фосфорной кислоты вряд ли целесообразно. Поэтому азотнокислотный способ разложения фосфатов следует рассматривать как первую стадию производства нитрофосфатов.

Преимуществами азотнокислотного способа разложения фосфатного сырья при получении концен-

трированных сложных удобрений, в которых фосфор находится в основном в водорастворимой форме, являются следующие. В отличие от сернокислотного способа при азотнокислотной переработке используется не только химическая энергия кислоты, но и азот, который переходит в состав удобрения, т. е. не требуется создания сернокислотного производства. Кальций, входящий в состав сырья, выводится из процесса в виде мела, который может быть использован без специальной переработки (если не считать получение из него извести) для химической мелиорации кислых почв, нейтрализации сточных вод и др. Количество выводимого отхода в 1,7 раза меньше, чем при сернокислотном разложении. По этому способу при переработке апатитового концентрата может быть извлечено до 80 % стронция и редкоземельных металлов.

К недостаткам способа относятся отсутствие промышленной технологии попутного получения фтористых солей хорошего качества, практическая невозможность получения товарной фосфорной кислоты.

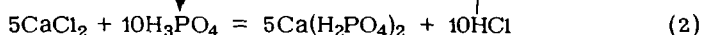
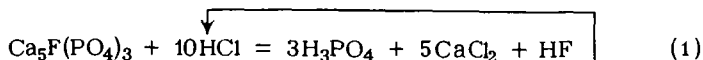
Соляная кислота для непосредственной экстракции фосфорной кислоты используется в небольших масштабах для обработки обезжиренных костей в производстве желатины. При нейтрализации известняком получают преципитат.

При солянокислотном разложении фосфатов процесс экстракции идет с большей скоростью и при более низкой температуре, чем при сернокислотной обработке; при переработке апатитового концентрата в раствор извлекается до 80 % редкоземельных металлов. Однако отделение полученной фосфорной кислоты от хлорида кальция возможно только путем ее экстракции некоторыми спиртами (например, бутанолом или изопентанолом). При этом вся фосфорная и часть соляной фазы переходят в спиртовой раствор, а хлорид кальция и основная часть соляной кислоты остаются в водном растворе,

из которого отгоняют хлористый водород, а хлорид кальция направляется в отброс. При этом получают очень чистую кислоту, содержащую 55—58 % P_2O_5 . Однако применение солянокислотного способа для получения товарной фосфорной кислоты нерационально, так как отход производства — хлорид кальция — не может быть использован.

Возможно применение соляной кислоты для разложения фосфатов в производстве двойного суперфосфата.

В НИУИФ предложен и изучен способ разложения фосфата с применением неупаренной фосфорной кислоты и оборотной соляной кислоты. Химизм процесса ясен из следующих реакций, протекающих при его осуществлении:



$7H_3PO_4$ (из отделения экстракции)

Ретур двойного суперфосфата смешивают со смесью фосфорной кислоты и хлорида кальция и смесь высушивают. При этом протекает реакция (2). Выделяющийся хлористый водород поглощается в абсорбционном аппарате, орошаемом фосфатной пульпой. При этом протекает реакция (1). В сборник абсорбционного аппарата подается предварительно обесфторенная (поваренной солью) экстракционная фосфорная кислота.

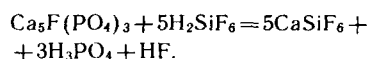
Выделяющийся HF реагирует с SiO_2 с образованием H_2SiF_6 , которая нейтрализуется поваренной солью. Образующаяся в свою очередь при нейтрализации соляная кислота компенсирует потери ее в производстве.

Этот способ, по нашему мнению, также не является перспективным.

Известный интерес представляют циклические способы получения фос-

форной кислоты разложением фосфатов кремнефтористоводородной и фтористоводородной кислотами.

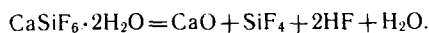
При переработке апатитового концентрата процесс разложения его кремнефтористоводородной кислотой протекает по уравнению



Часть кремнефторида кальция ($\approx 70\%$) выпадает в осадок в виде $CaSiF_6 \cdot 2H_2O$, а образующийся HF реагирует с SiO_2 с образованием SiF_4 , тетрафторид кремния абсорбируют водой с получением H_2SiF_6 , которую возвращают в процесс. Процесс экстракции протекает при 70—80 °C.

Полученная экстракционная пульпа, содержащая 25—30 % P_2O_5 ,

упаривается при ≈ 80 °C до содержания $\approx 50\%$ P_2O_5 . При этом практически весь кремнефторид кальция выпадает в осадок и отфильтровывается от фосфорной кислоты, которая используется в производстве концентрированных фосфорных удобрений, а кремнефторид кальция разлагается при 900—1000 °C в присутствии кремнезема и водяного пара:



Эквимолекулярная смесь SiF_4 и HF поступает на абсорбцию водой, а образующаяся кремнефтористоводородная кислота возвращается в процесс экстракции (который может быть совмещен с процессом абсорбции в одном аппарате). Получаемый в качестве отхода оксид кальция можно использовать непосредственно как строительный материал или

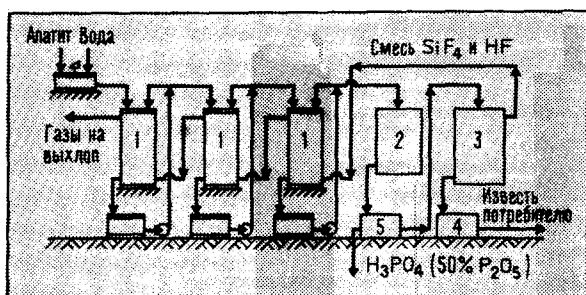


Рис. 2-29. Схема экстракции фосфорной кислоты оборотной кремнефтористоводородной кислотой:

1 — поглотители-экстракторы; 2 — упарка фосфорной кислоты; 3 — аппарат для обжига кремнефтористого кальция в кипящем слое; 4 — холодильник извести; 5 — отделение фосфорной кислоты от кремнефтористого кальция

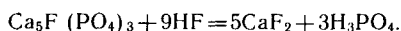
вместо известняка в производствах цемента, глинозема (при переработке нефелина) и т. п.

Принципиальная схема производства фосфорной кислоты экстракцией оборотной кремнефтористоводородной кислотой представлена на рис. 2-29.

На этой же технологии основан процесс получения двойного суперфосфата, предложенный и изученный НИУИФ в лабораторном масштабе.

Недостатками процесса экстракции фосфорной кислоты кремнефтористоводородной кислотой являются высокая химическая агрессивность реакционных сред и трудность подбора специальных конструктивных материалов, а также необходимость затраты топлива на разложение кремнефторида кальция.

При использовании для экстракции фосфорной кислоты фтористоводородной кислотой процесс в основном протекает по реакции



Кремнефторид кальция подвергают разложению с целью возвращения в процесс HF.

Хотя циклические процессы производства фосфорной кислоты пока не могут быть внедрены в промышленность, однако они представляют несомненный интерес при решении проблемы создания безотходной технологии (т. е. полного использования всех компонентов фосфатного сырья).

Исследование таких процессов

следует продолжить, прежде всего для подбора стойких конструктивных материалов.

2.6. Производство суперфосфорной кислоты [23, 78]

Концентрированную фосфорную кислоту, содержащую помимо ортофосфорной значительное количество полифосфорных кислот (пирофосфорную $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, триполифосфорную $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, тетраполифосфорную $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ и др.), называют суперфосфорной кислотой. Практически (без учета примесей) она содержит 68—72 % P_2O_5 . В кислоте, содержащей 72 % P_2O_5 и полученной из экстракционной фосфорной кислоты, примерно 25—50 % кислот находится в полиформах; в ней присутствуют также соли фосфорной и полифосфорной кислот и примеси из исходной кислоты.

Плотность суперфосфорной кислоты, содержащей 73,12 % P_2O_5 , составляет при 25 °C 1,887 т/м³; вязкость кислоты (69—72,6 % P_2O_5) при 50 °C — 540—6170 мПа·с (для кислоты, полученной из экстракционной фосфорной кислоты). Для снижения вязкости суперфосфорную кислоту при хранении и перед погрузкой в цистерны подогревают.

Суперфосфорная кислота в основном используется для производства жидких комплексных удобрений, а также кормовых средств.

Суперфосфорную кислоту производят путем упаривания экстракционной фосфорной кислоты; она

может быть также получена и при поглощении водой или фосфорной кислотой паров фосфорного ангидрида, образующегося при сжигании элементарного фосфора, а также введением твердого фосфорного ангидрида в обычную термическую фосфорную кислоту. Однако на практике суперфосфорную кислоту получают концентрированием экстракционной кислоты.

Экстракционная кислота, содержащая более 0,3 MgO, непригодна для получения суперфосфорной кислоты. Перед упариванием экстракционная кислота должна быть очищена от механических примесей в отстойниках или центрифугированием до содержания не более 0,3 % твердых взвесей.

Концентрирование экстракционной фосфорной кислоты осуществляется в настоящее время двумя промышленными способами: упаркой горячими дымовыми газами в аппаратах барботажного типа либо паровой вакуум-выпаркой.

При непосредственном контакте горячих газов с кислотой с отходящими газами уносятся значительные количества кислоты в виде брызг и тумана. Поэтому эти газы необходимо тщательно очищать для уменьшения потерь и сведения к минимуму вредных выбросов.

Существуют различные варианты этого способа: погружного горения, распыливания кислоты в токе горячего газа, барботажный.

Схема производства суперфосфорной кислоты из экстракционной фосфорной барботажным способом, разработанная НИУИФ, показана на рис. 2-30 (по проекту Гипрохима).

По этой схеме упаривание проводится в две последовательные ступени. В первой ступени кислота упаривается до содержания 63,5 % P_2O_5 , во второй — до 70 % P_2O_5 . Обе ступени оформлены одинаково. В схеме предусмотрено глубокое улавливание брызг и тумана и возможно более полное использование тепла отходящих газов. Исходная экстракцион-

ная фосфорная кислота подогревается в предиспарителе первой ступени, затем подупаривается в предиспарителе второй ступени, из которого поступает сначала в концентратор первой ступени, а затем самоотком — второй. Начальная температура горячих газов 900 °C.

Продукционная суперфосфорная кислота (300 °C) охлаждается в теплообменниках и направляется на склад. Выходящие из концентраторов газы проходят предиспарители, где охлаждаются, и после отделения брызг в циклонном сепараторе проходят последовательно абсорберы, а затем вентилятором выбрасываются в атмосферу.

Расходные коэффициенты* (проектные) на 1 т P_2O_5 суперфосфорной кислоты (70 % P_2O_5) при мощности производства 150 тыс. т P_2O_5 /год приведены ниже:

Экстракционная фосфорная кислота, т P_2O_5	1,06
Топливо, т у. т	0,091
Вода оборотная (28 °C), м ³	48
Пар насыщенный (0,6 МПа), ГДж	0,46
Электроэнергия, кВт·ч	56

Схема производства суперфосфорной кислоты способом вакуум-упаривания фирмы «Свенсон» (США) показана на рис. 2-31. Эта схема аналогична схеме концентрирования фосфорной кислоты до 52—54 % P_2O_5 , но в ней отсутствует абсорбер для улавливания соединений фтора ввиду незначительного выделения его в газовую фазу. Отличаются от обычных режим работы и материалы, из которых изготовлено оборудование.

При концентрировании экстракционной фосфорной кислоты, полученной из апатитового концентрата (температура кипения 200 °C при 8,6 кПа), применяют подогреватель, испаритель и циркуляционный насос должны быть изготовлены из вы-

* Часть P_2O_5 с промывной водой используется в производстве ЖКУ.

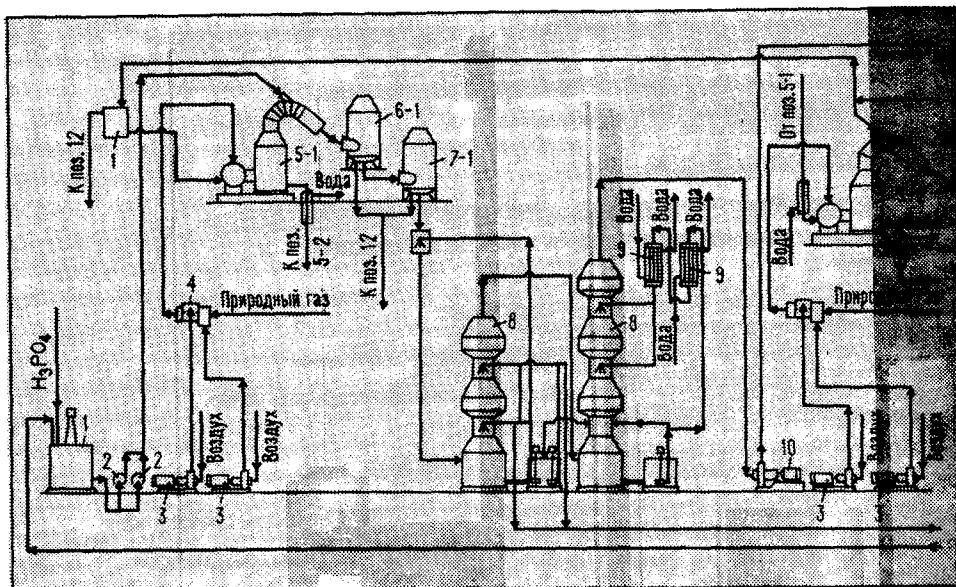


Рис. 2-30. Схема производства суперфосфорной кислоты упаркой экстракционной фосфорной
1 — бак; 2 — насос; 3 — воздухоувка; 4 — топка; 5 — концентратор; 6 — предиспаритель; 7 — сепара-

соколегированных материалов*: инконеля 625 или хастеллоя G. Возможно, что может быть использована и сталь Саникро-28 при добавке 0,15—0,25 % (масс.) магния в виде MgO, образующего на греющей поверхности трубчатого подогревателя защитную пленку фосфатов магния.

Примерные расходные коэффициенты (по данным фирмы) на 1 т P_2O_5 в готовом продукте (70 % P_2O_5) при мощности производства 150 тыс. т P_2O_5 в год приведены ниже:

Экстракционная фосфорная кислота, т P_2O_5	1,0025
Пар, т:	
давлением 4 МПа	1,2
давлением 1,1 МПа	0,15
Вода оборотная, м ³ (28 °С)	100
Электроэнергия, кВт·ч	19

Основное количество суперфосфорной кислоты за рубежом производится способом паровой вакуум-выпарки.

* См. Приложение № 1.

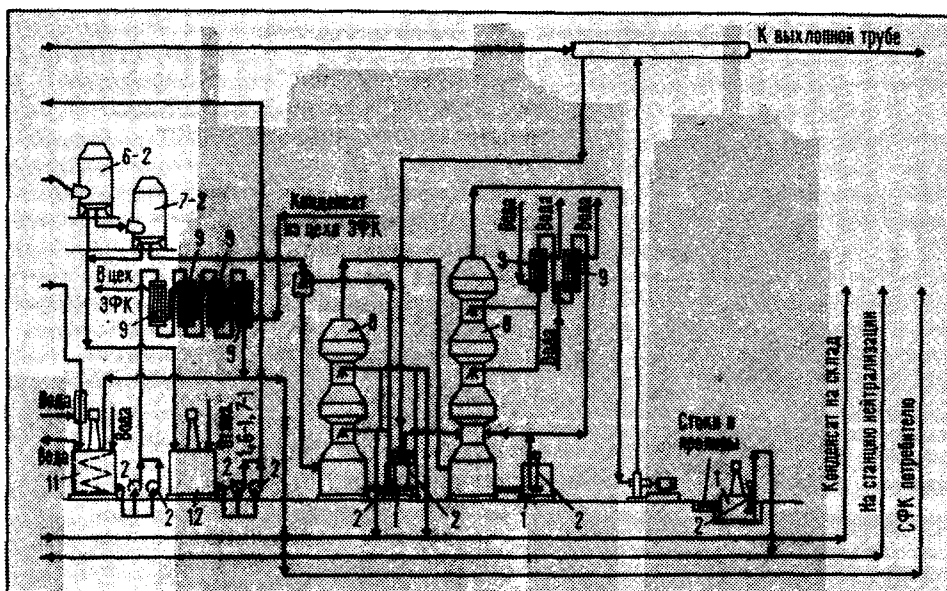
Один из вариантов получения суперфосфорной кислоты — при упарке с органическим теплоносителем — показан на рис. 2-32.

2.7. Основные задачи и направления совершенствования технологии и аппаратуры

С учетом общих задач, упомянутых во введении, ниже будут изложены конкретные пути и направления усовершенствования, разработки или внедрения технологических процессов и аппаратов для производства экстракционной фосфорной кислоты: внедрение рациональной технологии переработки новых видов фосфатного сырья, в том числе чилийского флотконцентрата, содержащего более 2 % R_2O ;

обогащение каратауских фосфоритов;

предотвращение или ликвидация пенообразования (применение фор-экстрактора, доступных активспени-



кислоты горячими газами:

тор; 8 — абсорбер; 9 — теплообменник; 10 — вентилятор; 11, 12 — циркуляционные баки

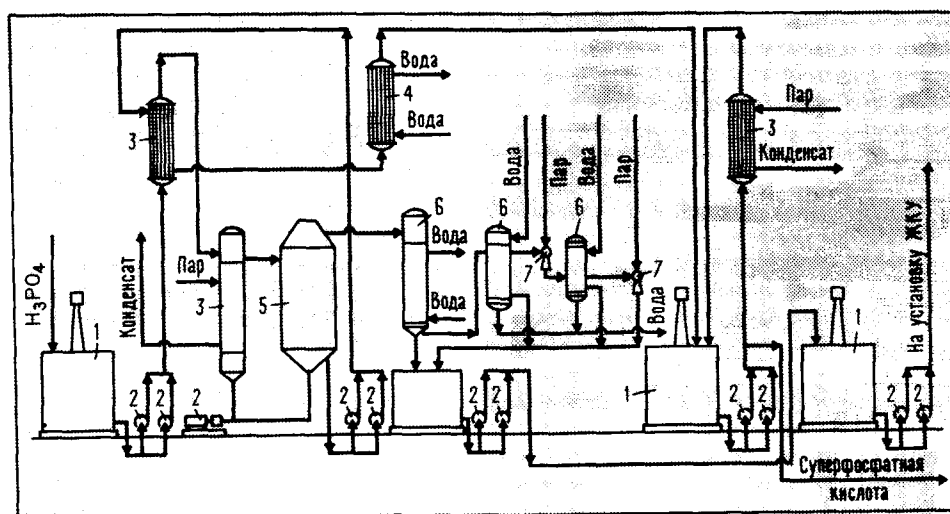


Рис. 2-31. Схема производства суперфосфорной кислоты вакуум-упаркой экстракционной фосфорной кислоты:

1 — сборник; 2 — насос; 3 — подогреватель; 4 — холодильник; 5 — испаритель; 6 — конденсатор; 7 — эжектор

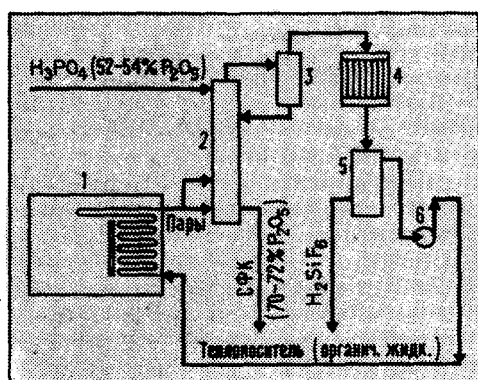


Рис. 2-32. Один из вариантов получения фосфорной кислоты при упарке с органическим теплоносителем:

1 — трубчатая печь; 2 — пустотелая выпарная колонна; 3 — брызгоуловитель; 4 — конденсатор; 5 — сепаратор; 6 — насос

вателей, механического подавления пены) при переработке фосфоритов;

очистка кислоты от примесей (в первую очередь очистка кислоты из каратауских и других фосфатов, характеризующихся высоким содержанием MgO), что позволит получать из нее любые формы фосфорсодержащих удобрений, технические, кормовые и пищевые фосфаты (селективная очистка органическими растворителями, сорбционная очистка);

осуществление полугидратного процесса получения экстракционной фосфорной кислоты, содержащей 45 % P_2O_5 ;

интенсификация дигидратного процесса за счет разделения зон, введения двухзонного сульфатного режима, предварительного смачивания сырья, добавки азотной кислоты;

извлечение из кислоты стронция и редкоземельных металлов;

интенсификация воздушного охлаждения экстракционной пульпы;

модернизация перемешивающих устройств в экстракторах, что позволит повысить их интенсивность;

модернизация карусельных вакуум-фильтров (исключение вакуум-приемников, увеличение их поверхности при сохранении тех же габаритов);

внедрение ленточных вакуум-фильтров большой производительности;

модернизация узла упаривания фосфорной кислоты путем двухступенчатого процесса с промежуточным отстаиванием, применение погружных трубчатых нагревательных элементов из спецстали и погружного циркуляционного насоса; организации замкнутого малофорного цикла орошения барометрического конденсатора;

создание рациональной конструкции отстойников для подупаренной и упаренной кислоты;

расширение использования пластмасс для изготовления оборудования, арматуры и трубопроводов.

Производство фосфорных удобрений

К фосфорным удобрениям относятся фосфоритная мука (см. разд. 1), простой и двойной суперфосфаты, преципитат, термические фосфаты — обесфторенные фосфаты, плавленые магниевые фосфаты, термофосфаты, фосфатные сталеплавильные шлаки и полифосфаты кальция [2].

3.1. Простой суперфосфат [118—122, 144]

Простой суперфосфат является дешевым и распространенным фосфорным удобрением, которое эффективно используют под любые культуры и на любых почвах, непосредственно или в составе тукосмесей.

В небольших количествах его потребляют в дрожжевой и сахарной промышленности, в качестве огнезащитного покрытия древесины и в других целях.

3.1.1. Виды и свойства продуктов

Суперфосфат по внешнему виду представляет собой рассыпчатый порошковидный или гранулированный продукт серого цвета различных оттенков — от светло-серого, почти белого, до темно-серого, — содержащий некоторое количество жидкой фазы. Его выпускают в виде следующих продуктов: порошковидный ненейтрализованный с содержанием до 5,5 % свободного P_2O_5 (как товарный продукт не выпускается; используется для производства сложно-смешанных удобрений); порошковидный нейтрализованный (после подсушки выпускается как товарный продукт); гранулированный; аммонизированный (состав этих продуктов приведен в табл. 2 Введения).

Фосфор в суперфосфате находится главным образом в виде $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ и свободной фосфорной кислоты. Его твердая фаза состоит из $Ca(H_2PO_4) \cdot H_2O$, $CaSO_4$ с примесью $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, неразложившихся минералов, кремнегеля $SiO_2 \cdot H_2O$ и др. Доля твердых веществ в суперфосфате составляет 65—72 %, в том числе 50—55 % $CaSO_4$. Жидкая фаза состоит из водного раствора фосфорной кислоты, насыщенного монокальцийфосфатом; в качестве примесей в растворе присутствуют катионы Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и анионы SiF_6^{2-} , AlF_6^{3-} и др.

Качество суперфосфата оценивают по содержанию в нем усвояемого P_2O_5 , который присутствует в виде различных соединений: H_3PO_4 , $Ca(H_2PO_4)_2$, $Mg(H_2PO_4)_2$, $CaHPO_4$, $MgHPO_4$, фосфаты железа и алюминия.

Насыпная плотность порошковидного суперфосфата из апатитового концентрата 1,0—1,1 т/м³, а из фосфорита Каратау 0,5—1,0 т/м³; при хранении в кучах высотой до 10—11 м она увеличивается до 1,25 т/м³. Насыпная плотность гранулированного суперфосфата в неуплотненном слое 0,84—0,87, а в уплотненном (глубина 7,3 м) 0,95—0,98 т/м³.

Угол естественного откоса для негранулированного суперфосфата в среднем принимается 45° и для гранулированного 32,5—34°.

Удельная теплоемкость высушенного до постоянной массы при 105—110 °С порошковидного не нейтрализованного суперфосфата, полученного из апатитового концентрата, $C_{20}^{100} = 1,004$, а суперфосфата влажностью 15,1 % значительно выше — 1,444 Дж/(г·К). Теплоемкость гранулированного продукта из этого же

фосфата в зависимости от влажности составляет 0,967 — 1,03 Дж/(г·К).

Гигроскопичность (по шкале Пестова) нейтрализованного суперфосфата, полученного из апатитового концентрата, при влажности 10—15 % находится в пределах 3—5 баллов. При нейтрализации свободной кислотности известняком или аммиаком балл гигроскопичности снижается до 1 [36, 119]. Сушка увеличивает гигроскопичность суперфосфата, которая при низкой кислотности возрастает до 5—7 баллов. При одинаковых условиях гигроскопичность суперфосфата из фосфоритов Каратау, содержащего сильногигроскопичный мономатнийфосфат, на 1,5—3 балла выше, чем из апатита. Суперфосфаты из фосфоритов Каратау отличаются большой влагоемкостью.

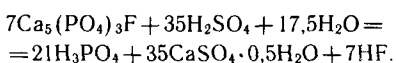
Слеживаемость суперфосфата вызывается кристаллизацией $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ из жидкой фазы. Охлажденный и вызревший на складе суперфосфат, в котором закончилась кристаллизация монокальцийфосфата, не слеживается [119].

Рассеиваемость, или сыпучесть, суперфосфата определяет способность его высеваться сеялками. Рассеиваемость и сыпучесть суперфосфата резко возрастают при нейтрализации его и сушке.

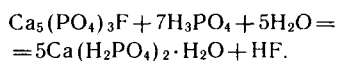
Химический и гранулометрический составы товарных видов суперфосфатов, данные о статической прочности их гранул и рассыпчатости, обусловленные требованиями соответствующих ГОСТов и ТУ, приведены во Введении.

3.1.2. Физико-химические основы производства

Химизм процесса [119]. Процесс разложения протекает в две стадии. Вначале фторапатит и серная кислота реагируют до образования свободной H_3PO_4 и $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$:

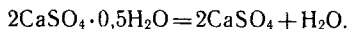


После полного использования серной кислоты выделившаяся H_3PO_4 реагирует с фторапатитом, образуя $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$:



Образующийся $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вначале находится в растворе, при пересыщении которого начинает кристаллизоваться. Коэффициенты в уравнениях показывают, что при стехиометрических соотношениях компонентов в первой стадии реагирует 70, а во второй — 30 % фторапатита.

Первая стадия процесса разложения апатита начинается сразу же после смешения реагентов и заканчивается через 30—40 мин. По мере кристаллизации CaSO_4 реакционная масса постепенно затвердевает в результате образования структурной сетки из микрокристаллов сульфата кальция, заполненной большим количеством жидкой фазы. Схватывание реакционной массы происходит еще до полного израсходования серной кислоты, в присутствии которой образование $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ исключено. Поэтому причиной затвердевания массы является только кристаллизация сульфата кальция. Этому способствует также перекристаллизация сульфата кальция из полугидрата в ангидрит:



Это объясняется тем, что в указанных условиях наименее растворимой (стабильной) формой является CaSO_4 . В других условиях в вызревшем суперфосфате при 15—25 °С CaSO_4 является метастабильным, но переход его в стабильный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ заторможен.

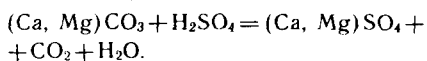
Фазовое превращение $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в CaSO_4 идет при растворении метастабильного полугидрата в жидкой фазе с образованием пересыщенного раствора и кристаллизацией из него CaSO_4 . С повышением концентрации кислоты и температуры интенсивность растворения $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и кристаллизации CaSO_4 возрастают. Установлено, что в готовом суперфосфате кальций присутствует в основном в виде безводного CaSO_4 и в очень небольшом количестве в виде $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Вторая стадия начинается в период камерного вызревания и продолжается при хранении продукта на складе в течение длительного времени (6—25 сут в зависимости от состава сырья, режима производства и от условий дозревания).

Одновременно с разложением фторапатита происходит разложение

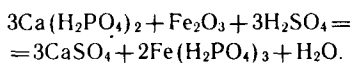
и других минералов, входящих в состав природных фосфатов.

Карбонаты кальция и магния легко разлагаются серной кислотой:



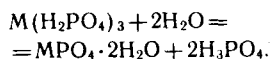
Интенсивность разложения повышается с ростом температуры. Выделяющийся в процессе разложения диоксид углерода способствует лучшему перемешиванию реагентов и придает суперфосфатному пирогу в камере пористую структуру, что улучшает его свойства и облегчает выгрузку. С другой стороны, присутствие в сырье карбонатов вызывает повышенный расход серной кислоты на разложение фосфоритов и уменьшает содержание P_2O_5 в продукте.

Присутствующие в некоторых фосфоритах оксиды железа разлагаются серной и фосфорной кислотами:



В начальной стадии процесса разложения природных фосфатов соли железа находятся в растворе, так как их растворимость во много раз выше концентрации их в жидкой фазе суперфосфата.

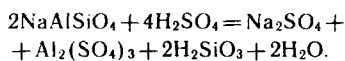
В конце второй стадии разложения фосфата, когда концентрация P_2O_5 в жидкой фазе и количество жидкой фазы уменьшаются, может начаться выпадение фосфатов железа. Сульфат железа не может выпасть из раствора вследствие меньшей растворимости фосфатов железа по сравнению с сульфатом железа. По мере уменьшения содержания свободной H_3PO_4 фосфаты железа выпадают в виде $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В твердой фазе суперфосфата в основном содержится $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кроме того, часть железа остается в жидкой фазе суперфосфата:



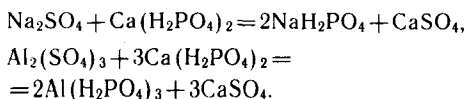
Разложение соединений алюминия происходит в основном аналогично разложению оксидов железа — с образованием фосфатов алюминия. Последние несколько более растворимы, чем фосфаты железа, поэтому выпадение фосфатов алюми-

ния происходит при несколько меньшей кислотности суперфосфата.

Из минералов, сопутствующих апатиту, наибольшее практическое значение имеет нефелин $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSiO}_4$. Нефелин разлагается серной кислотой с выделением геля кремневой кислоты:



Образующиеся Na_2SO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ во второй стадии реагируют с $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$:

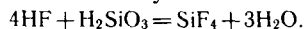


Выделяющаяся гелем H_2SiO_3 (содержание SiO_2 в суперфосфате составляет 0,8—1,2 %) способствует схватыванию суперфосфата.

Повышенное содержание в природных фосфатах кислотнорастворимых соединений железа и алюминия приводит к ухудшению качества суперфосфата, снижению в нем содержания водорастворимого P_2O_5 , к значительному увеличению расхода серной кислоты.

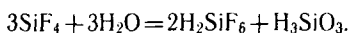
Другие минералы, сопутствующие хибинскому апатиту, — эгирин $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$, титаномagnetит $m\text{FeTiO}_3 \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_4$, сфен CaTiSiO_5 , — малорастворимы в кислотах.

Выделяющийся при разложении фосфата HF взаимодействует с содержащимся в сырье кремнеземом с образованием SiF_4 и H_2SiF_6 . Кремнефтористоводородная кислота остается в суперфосфате, связывается с основаниями в кремнефтористые соли: Na_2SiF_6 , Na_3AlF_6 — криолит и подобные ему соединения, например Na_3FeF_6 . Кроме того, часть H_2SiF_6 остается в суперфосфате в свободном состоянии. Из общего количества фтора, содержащегося в фосфатном сырье, в суперфосфате остается как в разложенном, так и в неразложенном виде 55—60 %. Остальной удаляется с газами:



В смесителе и суперфосфатной камере при 110—120 °C в присутствии паров воды SiF_4 стабилен и выделяется в газообразном виде.

При охлаждении SiF_4 взаимодействует с парами воды:



Вследствие частичного протекания этой реакции в газоходе (за суперфосфатной камерой) происходит отложение гелеобразного SiO_2 .

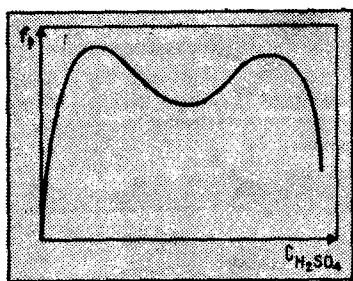


Рис. 3-1. Зависимость (общий вид) степени разложения f_p фосфата от концентрации исходной серной кислоты $C_{H_2SO_4}$ (изохрона)

Норма серной кислоты. Стехиометрическую норму серной кислоты рассчитывают по данным химического анализа природных фосфатов. С целью ускорения процесса и достижения более высокого коэффициента разложения апатитового концентрата практически применяют более высокую норму серной кислоты — 68—72 масс. ч. на 100 масс. ч. апатитового концентрата. При этом коэффициент разложения колеблется соответственно в пределах 83—86 %, а содержание P_2O_5 (своб.) — 11,4—12 %.

Расчет нормы серной кислоты на разложение фосфоритов предложено вести, исходя из следующих молярных соотношений: 1 моль P_2O_5 эквивалентен 2,333 моль H_2SO_4 ; 1 моль CO_2 , Fe_2O_3 или Al_2O_3 — 1 моль H_2SO_4 . В соответствии с этим расчетный коэффициент расхода H_2SO_4 в масс. ч. на 1 масс. ч. для P_2O_5 равен 1,61, для CO_2 — 2,23, для Fe_2O_3 — 0,61, для Al_2O_3 — 0,96. Эти коэффициенты позволяют ориентировочно определять расход серной кислоты. Практически применяемая норма H_2SO_4 при переработке фосфоритов на 3—5 % превышает стехиометрическую.

Скорость процесса разложения и начальная концентрация серной кислоты [119]. Скорость разложения природного фосфата зависит от концентрации кислоты и от степени пересыщения раствора продуктами реакции.

Общий вид зависимости степени разложения фосфата за определенное время (изохрона) от концентрации исходной серной кислоты показан на рис. 3-1. При увеличении концентрации разбавленных (начиная от нулевой) и уменьшении концентрации крепких растворов (от 100 % H_2SO_4) активность их повышается, в результате чего скорость процесса и степень разложения фосфата увеличиваются. Однако, начиная с некоторых концентраций кислоты, возрастает пересыщение системы сульфатом кальция. Это вызывает уменьшение скорости и степени разложения в области малых и больших концентраций. Поэтому на кривой рис. 3-1 имеются два максимума и минимум между ними, который характеризует область наибольшего пересыщения раствора сульфатом кальция с образованием на зернах фосфата корки, труднопроницаемой для кислоты. Положение максимумов зависит от вида сырья, отношения $T:Ж$, температуры, времени и др.

Торможение разложения фосфата кислотой может быть обусловлено кристаллизацией сульфата кальция на поверхности зерен фосфата непосредственно из диффузионного слоя и замедлением вследствие этого диффузии ионов кальция в массу раствора. Установлено, что эффект пассивирования зерен фосфата определяется размерами и формой образующихся кристаллов сульфата кальция.

При высоких концентрациях H_2SO_4 (выше 63 %) жидкая фаза быстро пересыщается сульфатом кальция, вследствие чего выделяется большое количество мелких (длиной 5—7 мкм и шириной 1—2 мкм) кристаллов $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ и $CaSO_4$ в форме иголочек, образующих налеты, которые покрывают почти всю поверхность зерен апатита. Это снижает скорость реакции, в результате чего процесс протекает недостаточно полно и суперфосфатная масса с недостаточным количеством сульфата плохо схватывается, содержащаяся в ней жидкая фаза остается на поверхности твердых частиц, и получается продукт с плохими физическими свойствами, не рассыпчатый, а «мажущийся».

При концентрациях H_2SO_4 ниже 63 % жидкая фаза пересыщается в меньшей степени, поэтому выделяются более крупные кристаллы сульфата кальция (10—15 мкм). Они образуют сплошную пористую рыхлую корку на зернах фосфата, которая в меньшей степени затрудняет диффузию кислоты к зернам. Поэтому реакция идет быстро и получается сухой рассыпчатый продукт, так как остающаяся жидкая фаза не распределяется на поверхности зерен, а впитывается в поры между кристаллами. Чем меньше концентрация H_2SO_4 , тем крупнее получаются кри-

сталлы; при этом кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ сохраняют свою игольчатую форму, а CaSO_4 образуют пластинки и призмы.

При применении кислоты низкой концентрации (в диапазоне левого максимума рис. 3-1) вводится большое количество воды и вместо твердого продукта образуется нехватывающаяся пульпа.

Образование сульфатной корки на зернах фосфата обусловлено прилипанием к ним кристаллов размерами меньше 5—10 мкм. Кристаллы крупнее 30—40 мкм, близкие по величине к зернам фосфата, почти не прилипают к их поверхности и не образуют шламового покрова. Размеры образующихся кристаллов сульфата кальция зависят от условий кристаллизации, прежде всего от степени пересыщения жидкой фазы. При периодическом смешении фосфатной муки и серной кислоты в жидкой фазе в начальный момент имеется лишь H_2SO_4 исходной концентрации. В этих условиях для разложения апатитового концентрата должна применяться 61,7—64,0 %-ная серная кислота, а для фосфоритов Каратау 65—65,5 %-ная. При использовании более концентрированной H_2SO_4 получается медленно твердеющий суперфосфат с плохими физическими свойствами [36].

При непрерывном питании смесителя серной кислотой и фосфатом и непрерывном удалении смеси в аппарате находится постоянный объем пульпы, содержащей в жидкой фазе раствор фосфорной кислоты, которая непрерывно разбавляет вводимую серную кислоту. Это позволяет избежать неблагоприятных условий, ведущих к образованию непроницаемых пленок, даже при использовании относительно концентрированной H_2SO_4 (68,5—69,5 %). В этих условиях обеспечиваются сравнительно высокая скорость разложения фосфата и получение суперфосфата с хорошими физическими свойствами.

Оптимальный режим смешения устанавливают путем подбора соответствующей продолжительности пребывания пульпы в смесителе. С этой целью изменяют полезный объем смесителя регулированием уровня пульпы. При начальной концентрации серной кислоты 68,5—69,5 % время пребывания пульпы в смесителе составляет 5—7 мин. В условиях непрерывного перемешивания разложение фосфоритов Каратау

проводят серной кислотой такой же концентрации, как и апатитового концентрата. Выбор концентрации H_2SO_4 зависит от способа смешения компонентов, степени измельчения фосфорита, отношения Ж : Т в суперфосфатной пульпе и температуры процесса.

Продолжительность смешения фосфорита с H_2SO_4 ограничена 1—7 (5—7 мин для апатитового концентрата, 2—3 мин для фосфоритов Каратау) мин из-за быстрого затвердевания массы. Поэтому в процессе смешения природные фосфаты реагируют с H_2SO_4 лишь в незначительной степени. Дальнейшее разложение их, а затем H_3PO_4 происходит без перемешивания массы в камерах.

Температура разложения. Повышение начальной температуры H_2SO_4 ускоряет реакцию разложения фосфата, улучшает физические свойства суперфосфата, снижает содержание в нем влаги в результате более интенсивного выделения воды из суперфосфата в смесителе и увеличивает степень извлечения фтора [118, 119, 123].

Существует определенный температурный оптимум, выше которого начинается кристаллизация сульфата кальция, задерживающая растворение фосфата и ухудшающая физические свойства суперфосфата. Температура кислоты должна быть увязана с ее концентрацией, так как чем выше концентрация кислоты, тем ниже находится температурный оптимум.

В зимнее время температура H_2SO_4 должна быть на 5—10 °C выше. В оптимальных условиях температура пульпы на выходе из смесителя находится в пределах 110—115 °C. В камерах температура суперфосфата достигает 115—120 °C. Снижение температуры пульпы при указанных температурах серной кислоты свидетельствует о недостаточном разложении фосфата.

Оптимальная температура H_2SO_4 для разложения апатитового концен-

трата при непрерывном смешении реагентов приведена ниже:

вый концентрат образует в бункерах своды над высыпными отверстия-

Концентрация H_2SO_4 , %	64,0	65,5	67,0	68,5
Температура, °C	65—70	60—70	55—65	50—60

Тонина помола природных фосфатов. С увеличением тонины помола возрастает поверхность контакта фосфата с кислотой и ускоряется процесс разложения. Однако при повышении степени измельчения резко снижается производительность размольной аппаратуры. Поэтому для каждого вида природного фосфата опытным путем устанавливается степень измельчения, которая необходима и достаточна для хорошего разложения [124].

Для хибинского апатитового концентрата остаток на сите 016K должен быть не более 11,5 %, для фосфатного сырья Каратау — не более 14 % (см. табл. 1,5). За рубежом применяется помол фосфоритов с остатком 10—15 % на сите 0,15 мм.

Скорость разложения фосфатов H_2SO_4 зависит от их физической структуры, которая характеризуется общей (внутренней) удельной поверхностью элементарных зерен. При одинаковой степени измельчения фосфаты, обладающие высокоразвитой общей удельной поверхностью, химически более активны.

Влажность фосфоритной муки [123]. Влажность фосфоритной муки оказывает влияние на ее сыпучесть. При ухудшении сыпучести снижается производительность транспортных механизмов, происходит заклинивание муки в бункерах, течках, расстраивается работа весов и т. д. Все это нарушает нормальную работу суперфосфатного цеха, вследствие чего снижается его производительность и ухудшается качество продукта.

Наибольшая сыпучесть достигается при оптимальном содержании влаги (≈ 1 %). При меньшем и большем содержании влаги сыпучесть апатитового концентрата снижается. При влажности более 1 % апатито-

ми. Увеличение давления в бункере с ростом высоты его заполнения ведет к снижению сыпучести апатитового концентрата. В этом случае образование сводов начинается при содержании влаги более 0,5 %. При содержании влаги 0,2—0,3 % и более апатитовый концентрат смерзается при охлаждении его ниже 0 °C, что, естественно, ухудшает его сыпучесть.

Смешение реагентов. Перемешивание в смесителях обеспечивает однородность пульпы и большую скорость потока жидкой фазы по отношению к поверхности частиц фосфата, ускоряет диффузионный обмен ионов в пограничном слое и объеме раствора и повышает скорость реакции разложения фосфата. Кроме того, турбулентный режим перемешивания снижает степень пересыщения раствора в пограничном слое. Это способствует образованию более крупных кристаллов сульфата кальция и, следовательно, более проницаемых пленок на зернах фосфата, что ускоряет процесс разложения. При неблагоприятном концентрационном и температурном режимах с помощью только интенсификации смешения невозможно значительно ускорить процесс разложения фосфата.

Коэффициент разложения. При стехиометрической норме H_2SO_4 расчетный коэффициент разложения апатита в момент окончания I стадии реакции составляет около 70 %. При любой норме H_2SO_4 этот показатель рассчитывается по формуле [118, 119]:

$$K_1 = 70n/n_0 = 70(n/63,4) = 1,104n,$$

где n — фактическая норма H_2SO_4 в масс. ч. на 100 масс. ч. апатита; n_0 — стехиометрическая норма.

Во II стадии апатит разлагается водным раствором H_3PO_4 , в котором

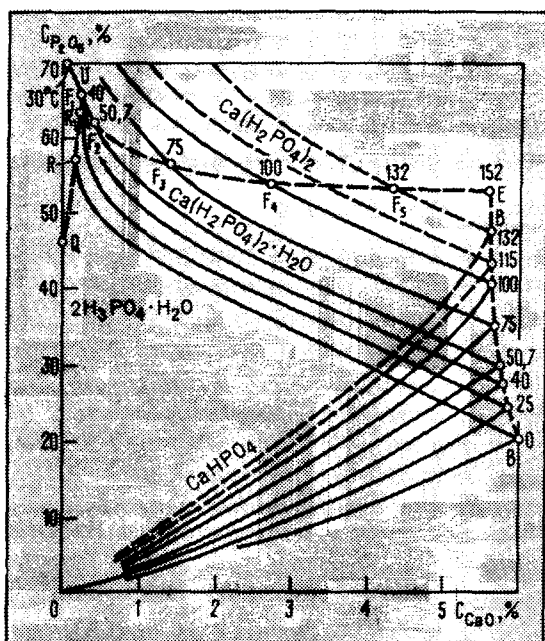


Рис. 3-2. Система $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$

Температура, состав жидкой и твердой фаз, степень нейтрализации фосфорной кислоты, соответствующие точкам P, R, F, B, Q, U и E , представлены в табл. 3.1

все больше накапливается монокальцийфосфат. По мере увеличения степени нейтрализации H_3PO_4 активность раствора уменьшается, и скорость процесса замедляется. После насыщения жидкой фазы моно- и дикальцийфосфатов (совпадает с окончанием созревания суперфосфатной массы в камере) скорость разложения еще больше снижается. Это обусловлено снижением активности жидкой фазы и образованием на зернах непрореагировавшего фосфата плохо проницаемых корок фосфатов кальция, кристаллизующихся из пересыщенных растворов системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$. Несмотря на наличие образовавшейся в I стадии корки сульфата кальция на зернах фосфата и присутствие фосфата, состоящего из относительно крупных частиц, II стадия процесса в камере протекает еще с достаточной скоростью вследствие высокой температуры и разложения фосфата малонейтрализованными растворами H_3PO_4 . В дальнейшем при дозревании суперфосфата на складе процесс идет очень медленно.

Фосфатный комплекс суперфосфата и его фазовый состав. Систему, состоящую из твердых и растворенных фосфатов кальция, свободной H_3PO_4 и воды, называют фосфатным комплексом [118]. Состав комплекса определяется при помощи диаграммы равновесия в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 3-2).

Возможность применения этой диаграммы обусловлена тем, что образовавшийся сульфат кальция (и стронция) находится в твердой фазе и не принимает участия в химических реакциях. Фтористые соединения частично улетучиваются, а частично образуют малорастворимые соединения. Содержание примесей других минералов в апатитовом концентрате составляет всего 3 %. Поэтому II стадию процесса получения суперфосфата можно рассматривать как растворение $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ в H_3PO_4 . Фосфорная кислота реагирует с остальной частью фосфата, образуя раствор H_3PO_4 и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, находящийся в равновесии с твердой фазой — моно- и дикальцийфосфатом. Жид-

кая фаза состоит в основном из раствора H_3PO_4 , насыщенного фосфатами кальция (табл. 3,1). В качестве примесей в жидкой фазе могут находиться катионы Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и анионы SO_4^{2-} , SiF_6^{2-} , F^- и др.

Изотермы системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ для 25, 40 и 100 °C приведены в нижней части рис. 3-3.

Лучи, исходящие из точки начала координат диаграммы, представляют шкалу степени нейтрализации. Луч 100 %-ной нейтрализации заканчивается в точке N .

Зависимость степени нейтрализации от степени разложения апатитового концентрата и нормы H_2SO_4 находят при помощи верхней диаграммы, а концентрации P_2O_5 в жидкой фазе к началу II стадии реакции от конечной влажности готового суперфосфата — при помощи вспомогательного графика, расположенного слева.

Лучи растворения гидроксилapatита и H_3PO_4 различной концентрации направлены в точку состава $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ (P_2O_5 — 42,38 % и CaO — 55,82 %). Точки составов фосфатного комплекса находятся на пересечении лучей растворения и степени нейтрализации (A , D_1 , D_2 , D_3 и D_4).

Соотношение между количеством жидкой и твердой фаз в комплексе при различных температурах подсчитывают по правилу рычага при помощи луча кристаллизации, проведенного из точки N через точку A . Точки пересечения луча кристаллизации с изотермами и определяют состав жидкой фазы при соответствующей температуре (например, точка P для 25 °C).

Из положения точек $D_1 - D_4$ следует, что при влажности суперфосфата 16 % фосфатный комплекс при 100 °C и выше не содержит твердого $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (точка D_1 лежит в поле ненасыщенных растворов), а при влажности 14 % содержит его незначительное количество (точка D_2 лежит близко к изотерме 100 °C). С уменьшением влажности суперфосфата возрастает количество кристаллического $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в фосфатном комплексе камерного суперфосфата (см. положение точек D_3 и D_4). Охлажденный до 40—25 °C камерный суперфосфат содержит в фосфатном комплексе твердый $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при влажности не более 16 %.

Дозревание суперфосфата. При понижении температуры до 40—50 °C дозревание суперфосфата, полученного из апатита, ускоряется [118, 119]. Это объясняют кристаллизацией $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ из жид-

Таблица 3,1. Растворимость в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$

Обозначение точек на рис. 3-2	Температура, °C	Состав жидкой фазы, %		Степень нейтрализации H_3PO_4 , %	Твердая фаза
		P_2O_5	CaO		

Моновариантные равновесия

P	0	57,20	0,112	0,5	$2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
R_1	25	63,02	0,204	0,8	То же
F_1	40	65,4 ¹⁾	0,2 ¹⁾	0,8	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
F_2	50,7	62,01	0,336	1,4	То же
F_3	75	56,82	1,35	6,0	»
F_4	100	54,0 ¹⁾	2,7 ¹⁾	12,7	»
F_5	132	54,43	4,327	20,6	»
B	0	20,55	6,008	74,3	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
B_1	25	24,40	5,885	61,3	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4$
B_2	40	27,5	5,8	53,6	То же
B_3	50	29,56	5,77	49,6	»
B_4	50,7	29,7	5,75	49,2	»
B_5	75	35,0 ¹⁾	5,7 ¹⁾	41,4	»
B_6	100	40,4 ¹⁾	5,65 ¹⁾	35,5	»
B_7	115	43,60	5,623	32,8	»

Инвариантные равновесия

Q	—100	46,2	Следы	0	$2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} +$ + лед
U	30	69,8 ¹⁾	Следы	0	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} +$ + $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
E	152	53,0	5,60	26,8	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} +$ + CaHPO_4

¹⁾ Точки определены графической интерполяцией.

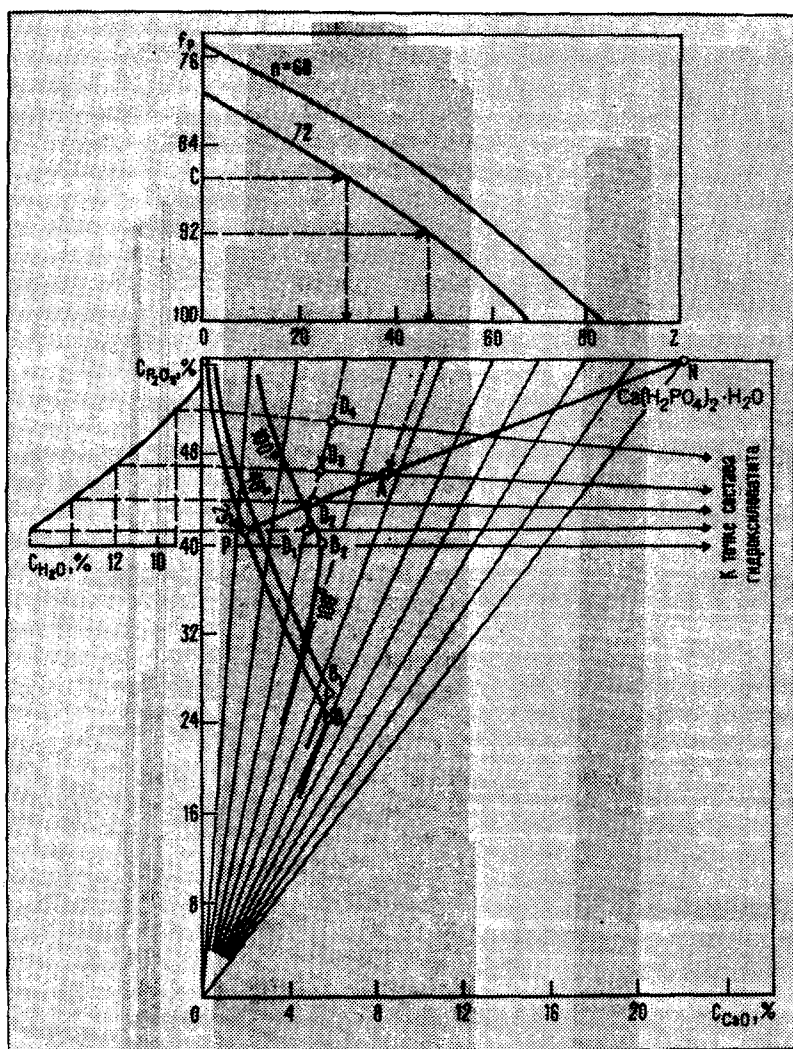


Рис. 3-3. Номограмма для определения фазового состава фосфатного комплекса суперфосфата из апатитового концентрата

кой фазы при охлаждении суперфосфата, уменьшением возможности возникновения пассивирующих корок CaHPO_4 и микроперемешиванием жидкой фазы, возникающим в результате кристаллизации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Охлаждение суперфосфата проводят распылением камерного продукта дисковыми, дутьевыми или барабанными разбрасывателями и периодическим перелопачиванием суперфосфатных куч грейферами или экскаваторами.

С увеличением нормы H_2SO_4 дозревание суперфосфата на складе значительно ускоряется (рис. 3-4). Это связано с изменением в составе жидкой фазы суперфосфата, т. е. уменьшением степени нейтрализации жидкой фазы и началом кристаллизации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с образованием корки при большей общей степени разложения фосфата. При очень большой норме H_2SO_4 и высокой активности жидкой фазы меньше проявляется или совсем не наблю-

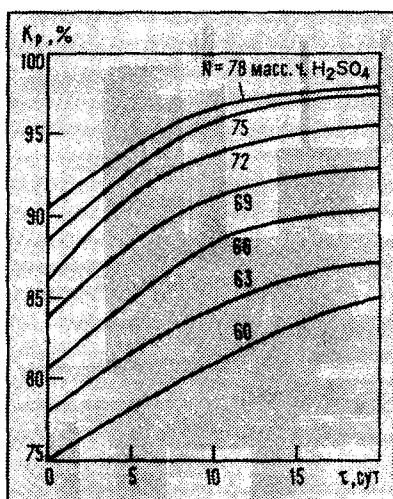


Рис. 3-4. Зависимость дозревания суперфосфата из апатита от нормы H_2SO_4

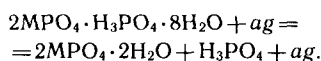
дается температурная аномалия в процессе дозревания суперфосфата.

При оптимальных условиях производства суперфосфата из апатитового концентрата (норма H_2SO_4 69—70 масс. ч. на 100 масс. ч. апатита, концентрация H_2SO_4 68 %, температура 55 °C, продолжительность смешения реагентов 6 мин, время вызревания в камере 1 ч) среднесуточный прирост усвояемой P_2O_5 в первые 5 сут хранения суперфосфата при 40—50 °C составляет 0,3 %, в следующие 5 сут $\approx 0,1$ % и в последующие 10 сут — 0,045 %. Общий прирост усвояемой P_2O_5 за 20 сут достигает 2 %.

К недостаткам процесса производства суперфосфата с применением высоких норм H_2SO_4 относятся образование полупродукта с большим содержанием P_2O_5 (своб.) и потребность в большем количестве нейтрализующих добавок, например фосфоритной муки.

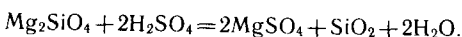
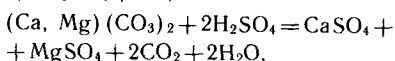
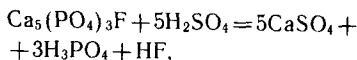
Дозревание суперфосфата, полученного из осадочных фосфоритов, имеет особенности, обусловленные присутствием в сырье большего количества фосфатов трехвалентного железа и алюминия. В процессе дозре-

вания возникают условия для кристаллизации фосфатов железа и алюминия типа $MPO_4 \cdot 2H_2O$ или $2MPO_4 \cdot H_3PO_4 \cdot 8H_2O$, растворимость которых резко падает с уменьшением концентрации P_2O_5 (своб.) в жидкой фазе. Средние фосфаты полторных оксидов практически нерастворимы в воде и потому относительно плохо усваиваются растениями. Кислые фосфаты в нейтральной среде разлагаются по реакции



При дозревании суперфосфата с высоким содержанием оксидов железа количество P_2O_5 (цит.) возрастает, а водорастворимой P_2O_5 (вод.) уменьшается, т. е. происходит его ретроградация. Уменьшение последней особенно заметно, если отношение $100 Fe_2O_3/P_2O_5$ в сырье превышает 7,5—8. Это объясняют образованием двойной соли $Ca[Fe(HPO_4)_2]_2 \cdot 6H_2O$, которая растворима в цитратном растворе более чем на 80 %. Оксид алюминия, особенно в присутствии Fe_2O_3 , вызывает образование P_2O_5 (цит.) в суперфосфате из апатитового концентрата ($100Fe_2O_3/P_2O_5 = 2—4$); ретроградация P_2O_5 обычно не происходит. Цитратнонерастворимые формы P_2O_5 образуются при отношении $100Fe_2O_3/P_2O_5$ до 20. При содержании полторных оксидов выше указанных пределов фосфориты не могут быть эффективно использованы для производства суперфосфата без глубокого обогащения.

Разложение магниесодержащих фосфоритов. В присутствии магниевых соединений разложение фосфоритов протекает в три стадии [118]. Первая стадия заканчивается образованием растворов H_3PO_4 и $MgSO_4$:



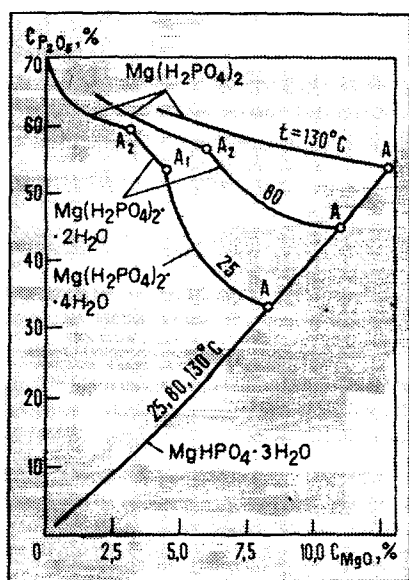
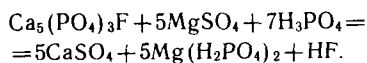
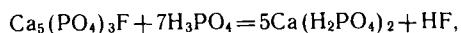


Рис. 3-5. Изотермы системы $\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ при 25, 80 и 130 °C (A, A₁, A₂ — эвтонические растворы, равновесные с двумя твердыми фазами)

Во второй стадии происходит разложение части непрореагировавшего фосфата H_3PO_4 с образованием хорошо растворимого $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$:



В третьей стадии происходит разложение остаточного фосфата фосфорной кислотой, содержащей $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$:



Равновесие в конце II и на III стадии реакции может быть рассмотрено при помощи диаграмм систем $\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$. В системе $\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3-5) $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ более растворим, чем $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$. Степень нейтрализации при одинаковой концентрации P_2O_5 в насыщенном растворе выше в магниевой системе, чем в кальциевой (рис. 3-6).

После окончания II стадии реакции фосфатный комплекс состоит из MgO , P_2O_5 и H_2O . Для этого момента составы комплекса характеризуются ненасыщенной жидкой фазой при 50—95 °C. Образующийся фосфат магния остается в растворе, что и объясняет высокую степень нейтрализации, составляющую 13,6—55,5 % при рассматриваемых отношениях $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5$ в сырье. С увеличением степени нейтрализации H_3PO_4 оксидом магния разложение фосфата в III стадии реакции замедляется. В связи с этим наиболее целесообразна переработка в суперфосфат обогащенных фосфоритов Каратау, содержащих не более 6—8 % MgO по отношению к P_2O_5 . Присутствие гигроскопичного $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ухудшает физические свойства суперфосфата из фосфоритов Каратау.

При высокой степени разложения фосфорита Каратау образующийся в III стадии реакции $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ высаливается в твердую фазу более растворимым $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Возможно и появление в твердой фазе CaHPO_4 , особенно при повышенном содержании в фосфате оксида магния.

В суперфосфатной камере полностью протекает I и частично II стадии разложения. При созревании суперфосфата на складе заканчивается II и частично идет III стадия разложения.

При вызревании суперфосфата из фосфоритов Каратау с высоким содержанием соединений магния коэффициент разложения при 25 °C в течение 45 сут достигает 95 %; при 80 °C суперфосфат вызревает в 5—10 раз скорее, чем при 25 °C. Оптимальная температура доразложения на складе более высокая (65—80 °C), чем для суперфосфата из апатита или фосфоритов, не содержащих магния. Охлаждение суперфосфатной массы в этом случае не ускоряет, а замедляет процесс созревания. Охлаждение суперфосфата ускоряет вызревание только при

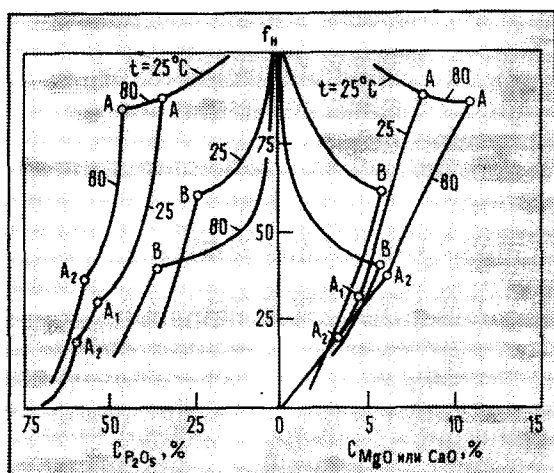
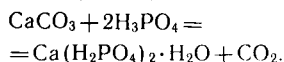
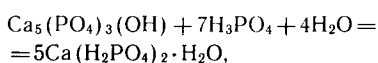


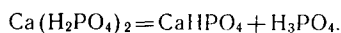
Рис. 3-6. Степень нейтрализации первого иона водорода фосфорной кислоты в насыщенных растворах систем $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 и 80 °С (точки B — узловые в кальциевой системе; точки A , A_1 и A_2 — узловые в магниевой системе)

условии переработки сырья, содержащего менее 2 % MgO .

Нейтрализация суперфосфата твердыми добавками. Вызревший суперфосфат содержит до 5,5 % P_2O_5 в виде свободной H_3PO_4 . Для снижения кислотности вызревший суперфосфат обрабатывают твердыми нейтрализующими добавками. В качестве добавок применяют фосфоритную муку, мел, известняк и др. Наиболее целесообразны фосфорсодержащие добавки, которые несколько обогащают продукт. При нейтрализации свободной H_3PO_4 добавками, содержащими кальций, образуется $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и улучшаются физические свойства суперфосфата:



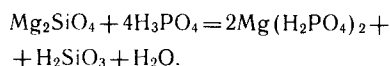
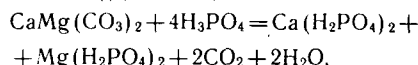
При значительном снижении общей кислотности суперфосфата возможно образование малорастворимого в воде CaHPO_4 :



При избыточном количестве извести образуется $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: $2\text{CaHPO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

Неудовлетворительное перемешивание суперфосфата с добавками может привести к местной ретроградации P_2O_5 . Добавки, содержащие

магний, в меньшей мере улучшают физические свойства суперфосфата из-за гигроскопичности образующегося $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$:



По приведенным выше уравнениям определяют коэффициенты расхода нейтрализующихся добавок на единицу свободной P_2O_5 .

Гранулирование суперфосфата [125]. Наиболее распространенным способом гранулирования суперфосфата является процесс окатывания. Прочность и плотность гранул зависят от величины сил агломерации, связывающих частицы порошковидного материала в гранулы.

Для выпуска продукта стандартного качества при смешивании порошковидного суперфосфата с ретуром и известняком важно выдерживать определенное соотношение компонентов. При неправильном дозировании нарушается процесс гранулирования. Обычно процесс гранулирования ведут таким образом, чтобы обеспечить максимальный выход товарной фракции. Содержание ретура в шихте, поступающей на гранулирование, составляет всего 15—30 %.

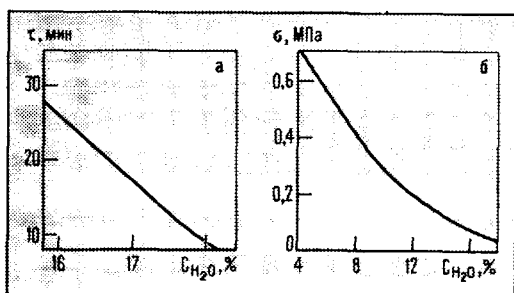


Рис. 3-7. Зависимость времени окатывания (а) и прочности гранул (б) от влажности суперфосфата

При перемешивании порошкового суперфосфата в результате механического воздействия жидкая фаза из частиц суперфосфата выступает наружу — происходит принудительный синерезис геля. При этом мельчайшие кусочки суперфосфата склеиваются выступившей на поверхности жидкой фазой, вследствие чего образуются более крупные гранулы. Так постепенно происходит окатка, или гранулирование суперфосфата, до тех пор, пока эти комочки не приобретут форму шарика. В ходе процесса из пор комочков удаляется воздух и выжимается связующая жидкость. Образующаяся жидкостная оболочка увлекает сухие частички, и гранула увеличивается до тех пор, пока поверхность растущей гранулы будет влажной.

Обычно для нормального ведения процесса гранулирования суперфосфат из апатитового концентрата дополнительно увлажняют до 16—18 %; суперфосфат из фосфоритов Каратау — до 12—13 %. При такой влажности суперфосфат приобретает пластические свойства, т. е. способность окатываться в шарики различных размеров. Причем чем больше возврата содержится в шихте, тем меньше требуемое содержание влаги.

Степень увлажнения шихты в грануляторе и способ распыления подаваемой воды оказывают большое влияние на размер гранул. При недостаточной подаче воды получаются мелкие гранулы, при попадании крупных капель воды гранулы получаются крупнее, чем требуется. При слишком быстрой подаче воды и при плохом ее распылении образуются очень крупные гранулы.

Частицы возврата так же, как и распыленная вода, являются центрами гранулирования — вокруг них происходит окатывание порошкового

суперфосфата. При высоком содержании возврата (ретура) в шихте и недостатке порошкового продукта частицы не достигают требуемой величины, и материал выходит из гранулятора неокатанным, а при увеличенной подаче воды материал становится тестообразным.

Чтобы выход гранул требуемых размеров был возможно больше, необходимо точно дозировать воду, добавляемую при гранулировании, и хорошо распылять ее до мельчайших капелек.

Введение в процессе гранулирования капельно распыленной воды в большинстве случаев необходимо. Только для суперфосфата свежего или содержащего большой процент жидкой фазы (а следовательно, и влаги) не требуется дополнительное введение воды. К вызревшему суперфосфату с относительно низким содержанием жидкой фазы добавляют примерно 2—4 % воды от массы продукта, в противном случае гранулирование происходит очень медленно или гранулы совсем не образуются. Из рис. 3-7, а видно, насколько резко уменьшается время, требуемое для получения гранул заданной крупности, с повышением влажности суперфосфата.

В процессе окатывания происходит постепенное укрупнение гранул. Вначале мелкие частицы образуют не вполне сцементированные конгломераты, слипающиеся в плотные, более крупные зерна, из которых получаются конгломераты еще большего размера. Такой многостадийный процесс укрупнения частиц су-

перфосфата в процессе гранулирования приводит к образованию смеси окатанных гранул самого различного диаметра.

Большое значение имеют также продолжительность гранулирования и коэффициент заполнения гранулятора материалом. Для того чтобы успело произойти окатывание частиц и образовались нормальные гранулы, требуется 10—12 мин. Заполнение гранулятора не должно превышать 25 % его объема. В случае налипания значительного слоя шихты на стенки рабочий объем гранулятора снижается, поэтому необходимо уменьшить его загрузку. Скорость вращения гранулятора подбирается в зависимости от угла наклона барабана и от производительности гранулятора.

Гранулы на выходе из гранулятора содержат 14—18 % влаги и обычно обладают низкой механической прочностью. Поэтому их подвергают сушке. По мере удаления влаги происходит дополнительная кристаллизация солей и цементирование гранул. Достаточной механической прочностью обладают гранулы, содержащие не более 5 % влаги (см. рис. 3-7).

Качество гранулированного суперфосфата и производительность оборудования в значительной степени зависят от соблюдения режима процесса гранулирования.

Суперфосфат, поступающий на гранулирование, не должен содержать комков, так как при их наличии не происходит полная нейтрализация свободной кислоты мелом или известняком.

Необходимо строго следить за правильностью составления шихты и ее дозированием в гранулятор. При недостаточной подаче нейтрализующей добавки получается гранулированный суперфосфат с повышенным содержанием свободной фосфорной кислоты. В случае чрезмерной подачи известняка или мела затрудняется гранулирование и снижается содержание P_2O_5 в гранулированном суперфосфате.

Существенное влияние на прочность гранул оказывают степень нейтрализации суперфосфата, интенсивность и продолжительность ока-

тывания, температурный режим сушки. Продолжительность окатывания суперфосфата изменяется в зависимости от влажности шихты; при высокой влажности шихты на окатывание требуется меньше времени, чем при низкой влажности. Увеличение продолжительности окатывания против нормы вызывает увеличение размера гранул. В процессе гранулирования и сушки снижается содержание свободной кислоты в суперфосфате.

При повышенном содержании влаги в гранулированном суперфосфате затрудняется его просев вследствие замазывания сит. И наоборот, излишнее удаление влаги ведет к пересушиванию материала, в результате чего возрастает унос суперфосфатной пыли с отходящими топочными газами.

При правильной подготовке шихты, нормальном ведении процессов гранулирования и сушки продукт, выходящий из сушильного барабана, содержит 80—84 % гранул размером от 1 до 4 мм. Отклонение от норм технологического режима ведет к снижению выхода товарной фракции и увеличению количества возврата (ретура). Повышение содержания крупных гранул вызывает повышенную нагрузку на грохоты и дробилки. При дроблении крупных гранул часть из них чрезмерно измельчается, что ведет к еще большему увеличению возврата в технологический цикл. При повышенном выходе мелочи также происходит перегрузка грохота и снижается выход гранулированного суперфосфата.

Только при точной дозировке сырья, возврата и нейтрализующей добавки, правильном ведении процессов гранулирования и сушки достигаются хорошие выходы гранулированного суперфосфата.

Это возможно при достаточно четком обслуживании гранулятора, которое заключается в непрерывном и равномерном питании гранулятора шихтой заданного состава и регулировании подачи воды и степени ее распыления. Подачу воды регулируют при

помощи вентиля на водопроводной линии. О количестве воды, увеличении или уменьшении ее подачи судят по внешнему виду суперфосфата, окатываемого в грануляторе, для чего требуется определенный опыт. Для лучшего наблюдения за процессом гранулирования суперфосфата внутреннее пространство гранулятора освещается со стороны выхода материала сильной лампой с рефлектором.

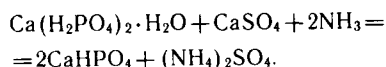
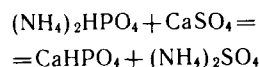
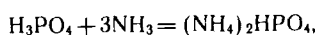
Нельзя допускать записания шихты в бункерах перед ленточными дозаторами. Время от времени следует прочищать течку, по которой окатанный суперфосфат падает из гранулятора в сушильный барабан, чтобы материал не застревал в течке.

Аммонизация суперфосфата [119, 121, 126]. При нейтрализации свободной кислотности суперфосфата аммиаком улучшаются его качественные показатели. Аммонизированный продукт представляет собой сухой негигроскопичный несслеживающийся порошок. Введенный азот (до 5 %) является питательным элементом.

При нейтрализации первого иона водорода свободной фосфорной кислоты образуется $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$:

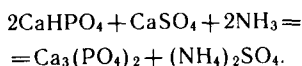


Вследствие выделения тепла при нейтрализации температура повышается до 80°C , и происходит некоторое подсушивание суперфосфата. При этом содержание P_2O_5 (вод.) в суперфосфате не снижается. При более глубокой аммонизации образуется $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, который реагирует с CaSO_4 :



Глубокая аммонизация ведет к большим потерям P_2O_5 (вод.), практически не влияет на содержание P_2O_5 (усв.).

При значительном избытке аммиака происходит ретроградация P_2O_5 , т. е. ее переход в неусвояемую форму:



Поэтому при аммонизации суперфосфата аммиаком получают продукт, содержащий около 2 % азота. Для получения продукта с большим содержанием азота применяют жидкие аммиакаты.

Особенно эффективна аммонизация суперфосфата при получении последнего из фосфоритов Каратау. В этом случае происходит почти полное высаливание фосфатов кальция и магния и при охлаждении до 25°C , в отличие от апатитового суперфосфата кристаллизуются не только $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, но и фосфаты магния и аммония с образованием различных двойных и тройных солей — кристаллогидратов. Поэтому при охлаждении аммонизированный суперфосфат схватывается и превращается в продукт с хорошими физическими свойствами.

3.1.3. Способы и параметры производства

Способы производства суперфосфата можно подразделить на периодические, полунепрерывные и непрерывные.

Периодический способ, по которому и приготовление суперфосфатной пульпы, и получение камерного продукта, и его дообработка при складировании (перед гранулированием) производились периодически, в настоящее время в промышленности не используется, поэтому здесь не рассматривается.

Полунепрерывный способ, по которому получение пульпы и камерного продукта производятся непрерывно, а дообработка камерного продукта при складском хранении — периодически (с последующим гранулированием или аммонизацией), является в настоящее время практически единственным промышленным способом и заслуживает особого внимания.

Полностью непрерывный —точный способ производства с получением гранулированного продукта без промежуточной складской дооб-

работки, разработанный НИУИФ, испытан и в ближайшее время будет реализован во вновь строящихся производствах. Ввиду отсутствия промышленного опыта о нем здесь говорится кратко.

Производство порошковидного суперфосфата полунепрерывным способом [118, 119]. Схема производства показана на рис. 3-8.

По этой схеме апатитовый концентрат из склада силосного типа системой транспортных механизмов подают в вертикальный трех- или четырехкамерный смеситель. Одновременно в смеситель подают разбавленную H_2SO_4 . Продолжительность перемешивания пульпы 5—6 мин (при работе на каратауском фосфорите 2—3 мин). Из смесителя суперфосфатная пульпа перетекает во вращающуюся камеру. По мере вращения камеры суперфосфатная масса схватывается и готовая для выгрузки подходит к фрезе. За один оборот фреза срезает слой суперфосфата толщиной 5—25 мм.

Срезанный суперфосфат по центральной трубе поступает на транспортер, передающий продукт на склад. При разбрасывании на складе суперфосфат несколько охлаждается. Для разбрасывания применяют быстро вращающийся (1000—1450 об/мин) горизонтальный барабан длиной 0,7—1 м и диаметром 0,6—0,8 м с продольными лопастями. Падая на поверхность барабана, суперфосфат отбрасывается лопа-

стями и разбивается на мелкие частицы, которые, оседая, охлаждаются окружающим воздухом с 70—90 до 30—60 °С.

Газы, содержащие соединения фтора, отсасываются от смесителя и камеры через узел абсорбции (см. гл. 6).

На складе суперфосфат вылеживается в нескольких кучах. Его периодически перелопачивают — пересыпают кучи с места на место. Это способствует охлаждению и более быстрому дозреванию суперфосфата. Перелопачивание ведут при помощи грейферных кранов, которыми оборудован склад. Срок вылеживания суперфосфата на складе составляет 2—3 недели. Поэтому при производительности суперфосфатных заводов 1000—3000 т/сут габариты склада намного превышают габариты производственного цеха (операционного отделения).

Производство гранулированного и аммонизированного суперфосфата [118, 119, 124]. Схема производства гранулированного суперфосфата из апатитового концентрата показана на рис. 3-9, а нормы технологического режима — в табл. 3,2.

Гранулированный суперфосфат с

Таблица 3.2. Показатели производства гранулированного суперфосфата

Показатель	Значения показателя
Содержание в исходном суперфосфате:	
усвояемого P_2O_5 , %, не менее	18,7
влаги, %, не более	15
свободной кислоты, %	$5,5 \pm 0,5$
Содержание $CaCO_3$ в молотом известняке или меле, %, не менее	95
Тонина размола известняка или мела (остаток на сите 0,087 мм), %, не более	5,0
Содержание в шихте свободного P_2O_5 (после нейтрализации), %	1,0—2,0
Время пребывания материала в грануляторе, мин	10—12
Окружная скорость гранулятора, м/мин	30—45
Заполнение объема гранулятора, %	20—25
Влажность гранул перед сушкой, %	16—18
Температура газов в сушилке, °С:	
на входе	600—650
на выходе	100—120
Температура продукта на выходе из сушилки, °С	75—105
Количество возврата, %, не более	25

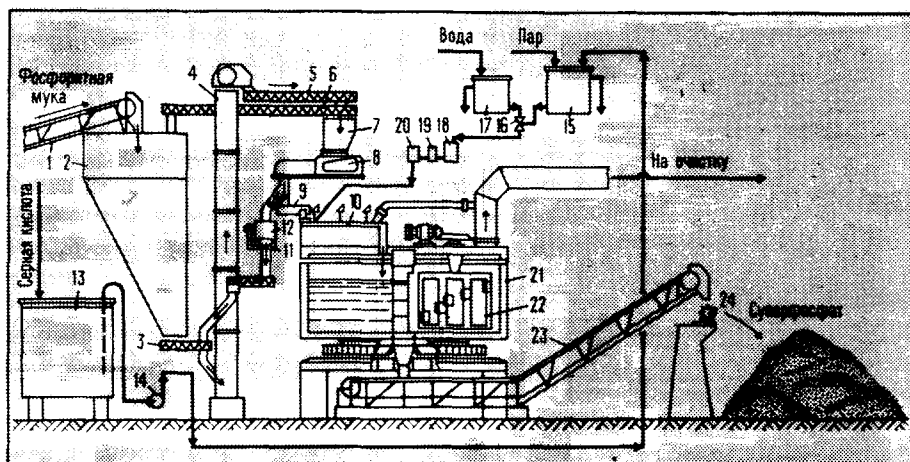


Рис. 3-8. Схема производства суперфосфата непрерывным способом:

1 — транспортер для апатитового концентрата; 2 — бункер для апатитового концентрата; 3 — шнековый питатель; 4 — ковшовый элеватор; 5, 9 — шнеки; 6 — обратный шнек для избытка апатитового концентрата; 7 — бункер весового дозатора; 8 — весовой дозатор; 10 — смеситель; 11 — контрольные весы для проверки весового дозатора; 12 — бункер контрольных весов; 13 — резервуар для серной кислоты; 14 — центробежный кислотный насос; 15 — напорный бак для кислоты; 16 — кислотный смеситель; 17 — напорный бак для воды; 18 — газоотделитель для оксидов азота, выделяющихся при разбавлении башенной серной кислоты; 19 — концентромер для кислоты; 20 — щелевой расходомер кислоты; 21 — суперфосфатная камера; 22 — фрезер; 23 — транспортер для камерного суперфосфата; 24 — разбрасыватель суперфосфата на складе

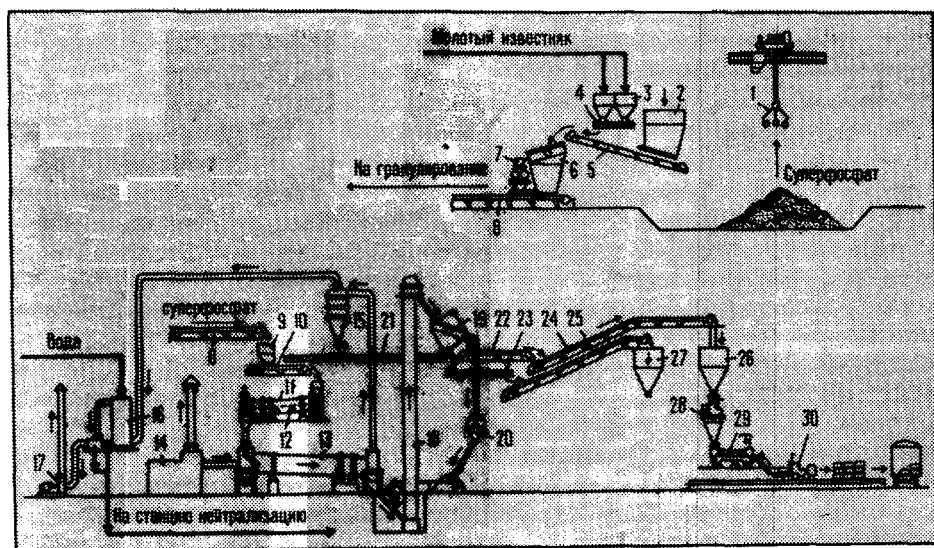


Рис. 3-9. Схема производства гранулированного суперфосфата:

1 — грейферный кран; 2, 3, 9, 26, 27 — бункеры; 4 — дозирующий питатель; 5, 10 — ленточные питатели; 6, 19 — грохоты; 7, 20 — дробилки; 8, 22, 24, 25 — ленточные транспортеры; 11 — гранулятор; 12 — форсунки; 13 — сушильный барабан; 14 — топка; 15 — циклон сухой очистки; 16 — скруббер; 17 — вентилятор; 18 — элеватор; 21, 23 — шнеки; 28 — полуавтоматические весы; 29 — зашивочная машина; 30 — автопогрузчик

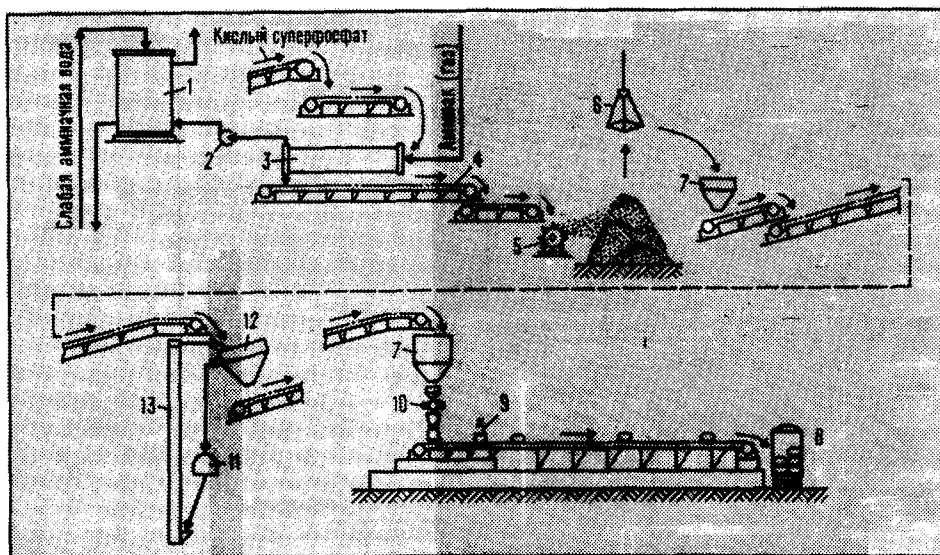


Рис. 3-10. Схема производства аммонизированного суперфосфата:

1 — абсорбционная башня; 2 — вентилятор; 3 — аммонизатор-гранулятор; 4 — транспортер; 5 — разбрасыватель; 6 — грейферный кран; 7 — бункер; 8 — железнодорожный вагон; 9 — мешкозашивочная машина; 10 — автоматические весы; 11 — молотковая дробилка; 12 — грохот; 13 — элеватор (узел сушки не показан)

добавками бора, марганца и других элементов получают по схеме, рассмотренной выше (см. рис. 3-9). По этой схеме добавки в суперфосфат вводятся на стадии его нейтрализации или в воду, подаваемую через форсунки в гранулятор.

Аммонизированный суперфосфат производят только из фосфоритов Каратау. Выпускают два его сорта, различающихся в основном гранулометрическим составом (см. табл. 2 Введения). Аппаратурно-технологическая схема его производства в принципе не отличается от схемы производства гранулированного суперфосфата (аммонизация была организована в цехах гранулирования суперфосфата).

Суперфосфат, прошедший складскую дообработку, непрерывно подают в барабанный аммонизатор-гранулятор, в котором под слой продукта прямоотком вводят газообразный аммиак [≈ 190 кг NH_3 на 1 т P_2O_5 (усв.) в готовом продукте, что соответствует содержанию в нем 2,1—2,5 % N]. Степень использования аммиака составляет 93—96 %.

Аммонизированный суперфосфат поступает в сушильный барабан, а затем на классификацию (рис. 3-10).

Выходящие из аммонизатора-гранулятора газы, содержащие аммиак, очищают в скруббере промывной водой и выбрасывают в атмосферу. Образующуюся аммиачную воду (2,0—2,5 % NH_3) используют для разбавления серной кислоты в производстве суперфосфата.

Для получения 1 т P_2O_5 (усв.) в аммонизированном гранулированном суперфосфате расходуется 1,07 т кислого суперфосфата, примерно 0,19 т аммиака, 95 кВт·ч электроэнергии, 5 м³ воды, 0,05 т у. т.

Параметры производства суперфосфата из фосфатного сырья различных видов приведены в табл. 3,3 [119].

3.1.4. Основные аппараты

Смеситель H_2SO_4 и H_2O . Равномерное автоматическое перемешивание обеспечивается дырчатой перегородкой (диаметр отверстий 6—7 мм). Концентрацию кислоты контролируют по плотностям кислот: поступающей из смесителя, и в эталонной емкости. Равенство

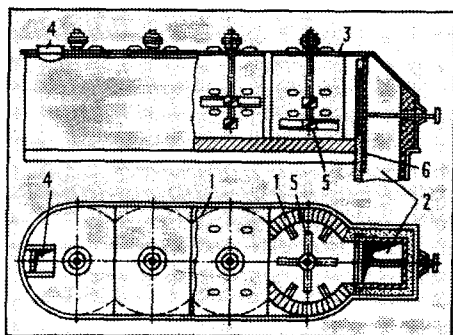


Рис. 3-11. Четырехкамерный смеситель:

1 — сообщающиеся камеры; 2 — передняя коробка; 3 — съемная крышка; 4 — входное отверстие; 5 — мешалка; 6 — чугунный шибер

их плотностей определяют при помощи дифференциального манометра — по равенству гидравлических сопротивлений при пропускании пузырьков сжатого воздуха через слои кислоты равной глубины [124].

Дозаторы H_2SO_4 . Кислоту дозируют ковшевыми и шелевыми дозаторами.

Дозаторы фосфатного сырья. Для дозировки фосфатной муки широко применяют автоматические весовые дозаторы различных конструкций [124, 137]. Системы с механическими питателями обладают большой инерционностью, что обуславливает относительно низкую точность подачи сыпучего материала (отклонения 1—2 %). Двухступенчатые дозаторы с электромагнитными вибрационными

питателями отличаются незначительной инерционностью и высокой точностью дозировки. Для дозирования муки из фосфоритов Каратау наиболее пригодны весы с шнековым питателем [127, 128].

Смесители. На отечественных заводах для смешения апатитового концентрата с кислотой применяют вертикальные трех- или четырехкамерные смесители непрерывного действия (рис. 3-11). Емкость смесителя регулируют шибером. Продолжительность пребывания пульпы в смесителе 5—7 мин (при работе на каратауском фосфорите 2—3 мин). Мешалки в первых двух-трех камерах вращаются с окружной скоростью 6,5—7 м/с, а в последней камере — около 5 м/с [119, 124, 137].

Цилиндрическая камера непрерывного действия (рис. 3-12). Кольцевая суперфосфатная камера непрерывного действия представляет собой вертикальный железобетонный цилиндр, имеющий стальной кожух и футеровку из диабазовых плиток. Цилиндр медленно вращается на роликах вокруг неподвижной оси, проходящей через осьниковое уплотнение в днище цилиндра. В течение 1,0—2,0 ч камера делает один оборот (направление вращения показано на плане стрелкой). Железобетонная крышка камеры неподвижна, к ней подвешен вертикальный поперечный щит, разделяющий зоны загрузки и выгрузки. Для вырезки готового суперфосфата служит фреза, вращающаяся с частотой 8—10 об/мин в направлении, противоположном вращению камеры.

Суперфосфатная пульпа из смесителя непрерывно поступает в камеру. По мере вра-

Таблица 3.3. Параметры технологического режима производства суперфосфата

Показатель	При переработке апатитового концентрата непрерывным способом	При переработке фосфоритов Каратау периодическим способом
Норма серной кислоты, масс. ч. на 100 масс. ч. фосфатной муки	69—72	64—66
Температура серной кислоты, °С	55—70	55—75
Концентрация серной кислоты, %	67—68	65—65,5
Продолжительность перемешивания пульпы в смесителе, мин	5—7	2—3
Разрежение в суперфосфатной камере, Па	150—200	150—200
Продолжительность пребывания суперфосфата в камере, ч	0,5—2,0	0,5—2,0
Производительность камеры непрерывного действия, т/ч	40—50	30
Содержание в камерном суперфосфате, %:		
P_2O_5 (усв.)	17,8—18,0	13,0—13,2
P_2O_5 (своб.)	12,0—12,5	7,0—8,0
влаги	12,0—13,5	11,0—14,0
Коэффициент разложения камерного суперфосфата, %	85—87	82—84
Число перелопачиваний на складе, не менее	3	3
Расход нейтрализующих добавок (для снижения свободного P_2O_5 на 1 %), %:		
костяной муки	1,3—1,4	1,3—1,4
фосфоритной муки	1,6	1,6

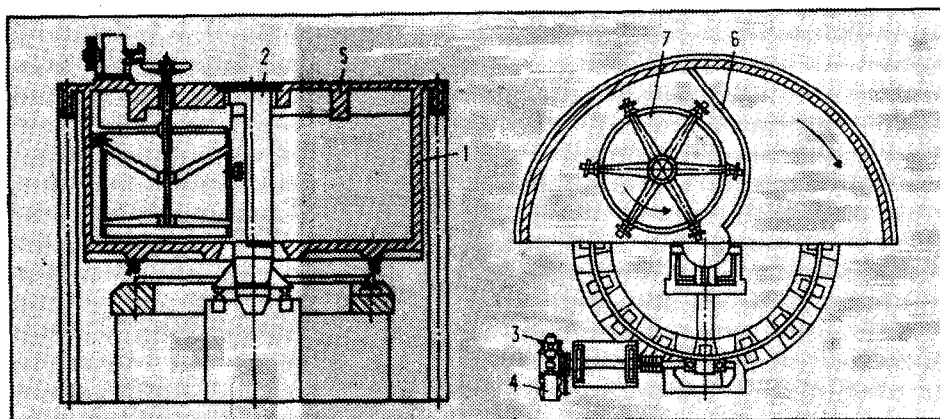


Рис. 3-12. Кольцевая суперфосфатная камера непрерывного действия:

1 — цилиндрический корпус камеры; 2 — центральная труба; 3 — электромотор; 4 — редуктор; 5 — неподвижная крышка камеры; 6 — перегородка; 7 — фрезер

щения цилиндра она затвердевает и подходит к фрезе уже готовой для выгрузки. Срезанный ножами суперфосфат попадает в центральную разгрузочную трубу через щель и сыпается на транспортер. За один оборот фрезы срезает слой суперфосфата толщиной 5—25 мм. Для уменьшения трения расширяющейся при созревании суперфосфатной массы о неподвижную стенку центральной трубы у наружной стенки этой трубы в зоне загрузки расположен эксцентрик, создающий свободный объем.

Плотность суперфосфатной массы, равная в начале схватывания $1,5 \text{ т/м}^3$, уменьшается ко времени выгрузки до $1,1 \text{ т/м}^3$. При переработке фосфоритов, содержащих карбонаты, плотность массы в камере составляет $0,8\text{--}0,9 \text{ т/м}^3$. Выделяющиеся при реакции газы удаляются через отверстие в крышке камеры в вентиляционную трубу, по которой отсасываются в абсорбционную установку.

Производительность стандартной камеры диаметром 7,1 м и высотой 2,9 м при частоте вращения 1 оборот за 1,5 ч при переработке апатитового концентрата составляет 40 т суперфосфата в 1 ч, а при частоте вращения 1 оборот за 1,33 ч — 50 т суперфосфата в 1 ч. Съем суперфосфата с 1 м^3 объема камеры достигает 650 кг/ч.

Барабанные грануляторы для гранулирования суперфосфата [124, 126]. Гранулятор представляет собой полый вращающийся барабан (рис. 3-13) диаметром 1,4 м и длиной 7,5 м ($n=7,5 \text{ об/мин}$), опирающийся бандажми на опорные ролики. На барабан насажена венцовая шестерня, которая соединена с электродвигателем через редуктор. Внутри барабана по его окружности (на расстоянии 1 м от входа) расположены направляющие лопасти. На входе в барабан и выходе из него установлены подпорные кольца,

обеспечивающие определенную загрузку суперфосфатом. Внутри барабана подведена труба с тремя форсунками для распределения воды. Для очистки стенок от налипшего на них суперфосфата нож из диэлектрической плитки установлен так, чтобы толщина налипшего слоя не превышала 20—50 мм.

Воду в форсунки подают насосом, который создает давление $0,4\text{--}0,5 \text{ МПа}$, достаточное для образования тонкой водяной пыли. Первая форсунка, через которую вводят 70 % воды, установлена на расстоянии 6,5 м от выходного отверстия гранулятора, вторая — на расстоянии 5 м и третья — на расстоянии 1 м от выхода.

Аммонизатор барабанного типа [119, 126]. Суперфосфат подают по желобу, а газообразный аммиак — через распределитель под слой материала. Аппарат аналогичен описанному ранее.

Барабанные сушилки [130]. Для сушки гранулированного суперфосфата применяют барабанные сушилки, работающие по принципу прямотока. Это необходимо для того, чтобы исключить перегрев продукта выше 95°C , так как при более высокой температуре возможен частичный переход P_2O_5 из усвояемой в менее усвояемую форму.

Барабанная сушилка представляет собой установленный наклонно вращающийся барабан, на который надеты два бандаж и зубчатый венец привода. Бандажми барабан опирается на четыре ролика, установленных на рамах. Два опорных ролика ограничивают осевое смещение корпуса барабана. На обоих концах барабана имеются камеры: в одной предусмотрен ввод газов и загрузка влажного материала, в другой — вывод сухого продукта и отвод газов. Между камерами и барабаном делают специальные уплотнения для предотвращения подсоса наружного воздуха. Максимальный наклон барабана 4° . В Советском

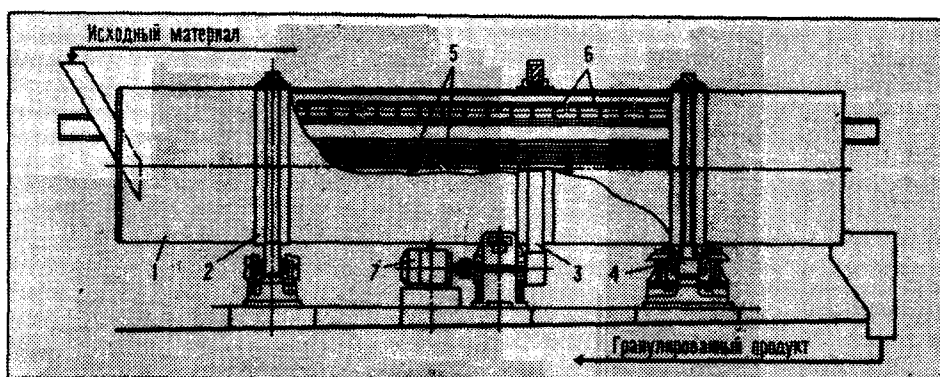


Рис. 3-13. Барабанный гранулятор:

1 — полый вращающийся барабан; 2 — бандажи; 3 — венцовая шестерня; 4 — опорные ролики; 5 — форсунки; 6 — нож для очистки стенок; 7 — электродвигатель

Союзе барабанные сушилки выпускают диаметром от 1 до 3,5 м, причем барабаны диаметром до 2,8 м могут быть различной длины ($L/D=4-8$). Барабаны диаметром 2,2; 2,8; 3 и 3,5 м выпускают только одной длины — соответственно 14; 20 и 27 м. Сушильные барабаны могут быть с насадкой или полые; первые более производительны. При $D=2,2$ м, $L=14$ м производительность сушильного барабана составляет 2,5 т продукта в 1 ч при влажосеме до 70 кг/(ч·м³), что достигается установкой топок с площадью колосниковой решетки 0,1 м² на 1 м³ объема барабана и отсасывающего вентилятора производительностью 600 м³ на 1 м³ объема сушильного барабана.

Температура топочных газов, поступающих в сушилку, 600—650 °С, а отходящих — 100—120 °С.

Аппарат для охлаждения гранулированного суперфосфата (рис. 3-14). Для уменьшения слеживаемости гранулированного суперфосфата его охлаждают воздухом в аппаратах кипящего слоя (рис. 3-14). Из сушильного барабана системой ленточных транспортеров и элеваторов гранулированный суперфосфат подают на наклонно расположенную сетчатую раму (по течке через затворный питатель), откуда гранулы скатываются в выгрузное устройство, снабженное затвором. В перекрестном направлении (движению суперфосфата) по отверстиям в раме проходит охлаждающий воздух. Производительность аппарата длиной 3 м, шириной 1,4 м и высотой 2,5 м при поверхности сита 2,3 м² составляет 14 т/ч продукта. В зимних условиях при температуре поступающего воздуха — 5 °С суперфосфат охлаждается до 35 °С, в летних — при температуре воздуха 30 °С — до 45—50 °С.

Грохоты [131]. Применяемый для рассева гранулированного суперфосфата подвесной грохот состоит из вибраторов, прикрепленных к стенкам короба, и двух рабочих сит. Грохот подвешен к раме на четырех подвес-

ках с зажимами. Характеристика грохотов типов ГУП-П и ГУП-Г приведена ниже:

Тип грохота	ГУП-П	ГУП-Г
Число сит в одном грохоте	2	2
Площадь рассеивающей поверхности, м ²	5	3
Эффективность грохочения (гранулы 4 мм)	0,88	0,82
Удельная нагрузка (т/ч) на 1 м ² сита для ячеек размером, мм:		
4	7,6	6,7
1	2,6	4,3

Дробилки [131, 132]. Крупные гранулы дробят в обычных валковых дробилках с валками диаметром 600 мм и шириной 700 мм; частота вращения валков 120 об/мин. Производительность такой дробилки около 4 т/ч; потребляемая мощность 20 кВт·ч. Применяются также молотковые дробилки.

3.1.5. Технологические расчеты

Материальный баланс производства порошкового суперфосфата. Расчеты материального баланса, приведенные в табл. 3.4, выполнены на основе следующих данных: содержание P_2O_5 в апатитовом концентрате — 39,4 %; норма H_2SO_4 — 68 кг на 100 кг концентрата; концентрация H_2SO_4 — 68 %; концентрация исходной H_2SO_4 — 92,5 %. Содержание различных форм P_2O_5 и влаги в камерном (I) суперфосфате и в продукте после дозревания на складе (II):

	I	II
P_2O_5 (общ.)	20,8	21,0
P_2O_5 (усв.)	17,6	19,8
P_2O_5 (своб.)	11,0	5,5
H_2O	12,0	10,5

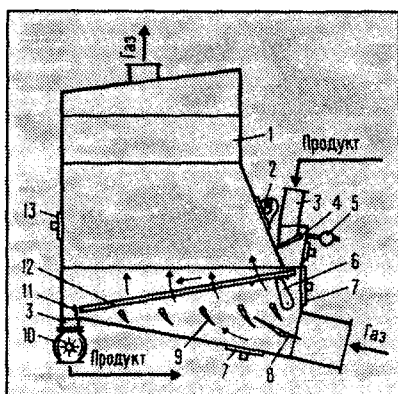


Рис. 3-14. Схема устройства для охлаждения гранулированного суперфосфата конструкции Кедайнского химического комбината:

1 — корпус; 2 — осветительный прибор; 3 — течка; 4 — питатель-затвор; 5 — контргрузы питателя-затвора; 6 — механизм для изменения угла наклона сеточной рамы; 7 — люк; 8 — пусковой клапан; 9 — поворачиваемые лопасти; 10 — затвор для отвода охлажденного продукта; 11 — заслонка; 12 — сетчатая рама; 13 — смотровое окно

Тепловой баланс камерного процесса. Баланс для производства простого суперфосфата из апатитового концентрата приведен в табл. 3,5. Он составлен, исходя из сле-

дующих данных: расход 68 %-ной H_2SO_4 — 1 т на 1 т концентрата (норма кислоты 68 масс. ч. H_2SO_4 на 100 масс. ч. концентрата); подсос воздуха (сухого) в камеру — 260 м^3 на 1 т концентрата; расход концентрата на 1 т вызревшего суперфосфата — 533 кг; температура концентрата 18°C , кислоты — 40°C , засасываемого в камеру воздуха — 18°C , отходящих газов и паров — 100°C , суперфосфата на выходе из камеры — 110°C ; степень разложения апатита H_2SO_4 в конце 1 стадии — 73,8, а на выходе из камеры — 88 %; выход камерного суперфосфата из 1 т концентрата 1876 кг, выделение фтора в газовую фазу — 40 % (при его содержании в апатитовом концентрате 3 %); общее выделение газов и паров, отходящих из камеры, — 106 кг (на 1 т апатитового концентрата); выход кремнефтористоводородной кислоты — 7,1 кг (на 1 т суперфосфата).

Расходные коэффициенты. На 1 т P_2O_5 в порошковидном («экспедиционном») суперфосфате из апатитового концентрата и фосфорита Каратау расходуется соответственно фосфатного сырья — 1,06 и 1,10 т, серной кислоты — 1,88 и 2,43 т мнг, электроэнергии — 91,5 и 229 МДж.

На 1 т P_2O_5 в гранулированном и аммонизированном суперфосфате из того же сырья расходуется соответственно вызревшего суперфосфата — 1,050 и 1,075 т P_2O_5 , электроэнергии 186,0 и 176,5 МДж, известкового молока (для гранулированного продукта из апатита) — 0,16 т, аммиака (для аммонизированного продукта из фосфорита) — 0,19 т.

Таблица 3,4. Материальный баланс производства простого суперфосфата на 1000 кг апатитового концентрата [119]

Приход	кг	%	Расход	кг	%
Апатитовый концентрат	1000	50,0	Газы и пар, выделившиеся при разложении	106	5,3
Серная кислота башенная	895	36,8	Пары воды, выделившиеся при хранении на складе	18	0,9
Вода для разбавления кислоты	105	13,2	Товарный суперфосфат	1876	93,8
Итого:	2000	100,0	Итого:	2000	100,0

Таблица 3,5. Тепловой баланс камерного процесса производства суперфосфата

Приход	МДж	%	Расход	МДж	%
Тепло, вносимое поступающими материалами	98,1	10,38	Тепло, уносимое газами, парами воды и суперфосфатом	853,9	90,3
Тепло, вносимое воздухом	12,2	1,29	Тепловые потери	91,7	9,7
Тепловой эффект реакций	835,3	88,33			
Итого:	945,6	100	Итого:	945,6	100

3.1.6. Основные направления совершенствования производства

Дальнейшее развитие и усовершенствование производства суперфосфата будет идти в следующих направлениях:

внедрение непрерывного способа производства;

увеличение мощностей единичных технологических линий;

внедрение более совершенной аппаратуры, более эффективных способов обезвреживания отходящих газов и сточных вод;

переработка новых видов фосфатного сырья и комплексное его использование;

максимальная автоматизация и механизация производства.

3.2. Двойной и обогащенный суперфосфаты [2, 119, 123, 132 сл.]

Двойной и обогащенный суперфосфаты являются более концентрированными фосфорными удобрениями, чем простой суперфосфат, что снижает удельные затраты на их хранение, транспортирование и внесение.

3.2.1. Виды и свойства продуктов

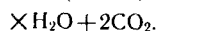
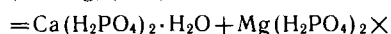
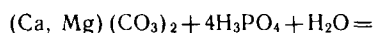
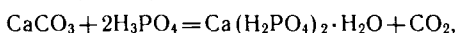
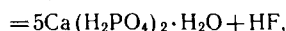
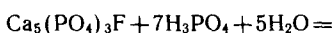
Двойной суперфосфат — концентрированное водорастворимое удобрение, получаемое разложением молотого природного фосфата фосфорной кислотой.

По внешнему виду он похож на простой суперфосфат, но содержит в 2—3 раза больше усвояемой P_2O_5 . Основным компонентом двойного суперфосфата является моногидрат монокальцийфосфата $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$. Он отличается небольшим содержанием других компонентов, образующихся из примесей фосфорной кислоты и природных фосфатов (сульфат кальция, фосфаты железа и алюминия, мономagneзийфосфат, кремнефториды, а также непрореагировавший фосфат, дикальцийфосфат, свободная фосфорная кислота и свободная влага).

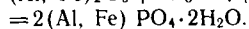
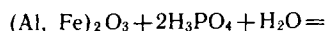
Обогащенный суперфосфат получают разложением фосфатов смесью фосфорной и серной кислот; по содержанию P_2O_5 он занимает промежуточное положение между простым и двойным суперфосфатами.

3.2.2. Физико-химические основы производства

Химизм процесса. При разложении фосфатов фосфорной кислотой происходят следующие основные реакции [119, 132—134]:

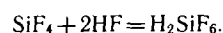
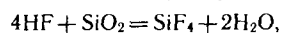


Оксиды железа и алюминия образуют средние фосфаты:



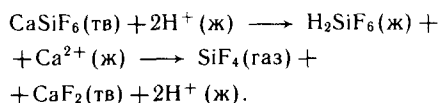
Средние фосфаты алюминия и железа обладают отрицательным температурным коэффициентом растворимости: с повышением температуры ускоряется их кристаллизация. Аморфный $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ медленно превращается в комплексные соли $CaAlH(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $CaAl_6H_4(PO_4)_8 \times \times 2H_2O$ и $CaAl_6H_4(PO_4)_8 \cdot 2H_2O$. Аморфный фосфат $FePO_4 \cdot H_2O$ образуется только при избытке Fe_2O_3 в жидкой фазе. Чаще всего при достижении pH 2 реакция идет с образованием $CaFe_2H_4(PO_4)_4 \times \times 5H_2O$.

Выделяющийся HF взаимодействует с диоксидом кремния с образованием H_2SiF_6 и SiF_4 :



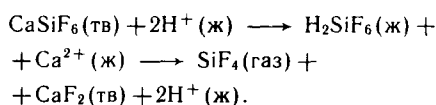
Кремнефтористоводородная кислота превращается в кремнефториды кальция, натрия и калия, а тетрафторид кремния частично выделяется в газообразном состоянии. Причем степень его выделения возрастает с повышением температуры и концентрации P_2O_5 в жидкой фазе.

Протекание основных реакций сопровождается возрастанием температуры, а следовательно, и парциального давления паров SiF_4 . В процессе сушки при температуре более 70°C кремнефторид кальция разлагается по реакции



Ион алюминия, попадающий в раствор в результате разложения побочных минералов фосфатных руд (нефелина, глауконита и глины), взаимодействует с ионами F^- и SiF_6^{2-} с образованием более прочных комплексов $[\text{AlF}]^{2+}$, чем аналогичные соединения кремния. Образование их задерживает выделение фтористых соединений в газовую фазу.

Протекание основных реакций сопровождается возрастанием температуры, а следовательно, и парциального давления паров SiF_4 . В процессе сушки при температурах более 70°C кремнефторид кальция разлагается по реакции



Норма фосфорной кислоты [132]. Стехиометрическую норму H_3PO_4 (n) на 100 масс. ч. фосфорита подсчитывают по формуле

$$n = \frac{\left(\frac{2a}{56,1} + \frac{2b}{40,3} + \frac{2c}{159,7} + \frac{2d}{102} - \frac{2e}{142} \right) 100}{[\text{H}^+]},$$

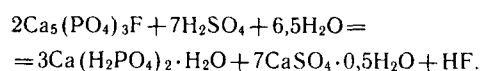
где a, b, c, d, e — содержание в фосфате соответственно CaO , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и P_2O_5 , %; 56,1; 40,3; 159,7; 102; 142 — масса 1 моль соответствующих компонентов; $[\text{H}^+]$ — концентрация ионов водорода в фосфорной кислоте.

При разложении апатитового концентрата норму фосфорной кислоты подсчитывают по формуле

$$n = \frac{f \cdot 2,33\text{P}_2\text{O}_5(\text{ап.})}{\text{P}_2\text{O}_5(\text{своб.})},$$

где f — принимаемая доля от стехиометрической нормы; P_2O_5 (ап.) — содержание P_2O_5 в апатитовом концентрате, %; P_2O_5 (своб.) — содержание в фосфорной кислоте свободной P_2O_5 , %; 2,33 — потребность P_2O_5 кислоты, масс. ч. на 1 масс. ч. P_2O_5 в апатите.

Добавление к фосфорной кислоте таких сильных кислот, как азотная, соляная, кремнефтористоводородная и серная, либо их смесей ускоряет фосфорнокислотное разложение фосфатов. При разложении фосфата смесью кислот следует определить суммарную норму кислот в пересчете на $n_{\text{P}_2\text{O}_5}$ или $n_{\text{H}_3\text{PO}_4}$. Разница между суммарной нормой, не превышающей стехиометрическую (в пересчете на фосфорную кислоту), и нормой фосфорной кислоты составляет долю серной кислоты, выраженную в $n_{\text{P}_2\text{O}_5}$ или $n_{\text{H}_3\text{PO}_4}$. Для пересчета на норму серной кислоты необходимо учитывать, что на разложение 1 моль апатита расходуется 7 моль фосфорной кислоты, а серной кислоты в два раза меньше:



При очень большом избытке фосфорной кислоты (400—500 %-ном) можно практически нацело разложить фторапатит. Обычно берут 105—110 % кислоты от стехиометрического ее количества. Увеличение нормы фосфорной кислоты сверх оптимальной незначительно повышает степень разложения фосфата, но значительно ухудшает физические свойства двойного суперфосфата и увеличивает содержание в нем свободной кислотности.

Условия равновесия и кристаллизация твердых фаз. Знание этих условий весьма важно для правильного выбора технологического режима.

На рис. 3-15, в нижней его части, нанесены две изотермы (75 и 100°C) и политермическая кривая составов эвтонических растворов E_0E_{152} тройной системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$, а также кривые KE_{60} , KL и KT — проекции изотермы (60°C) системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaSiF}_6-\text{H}_2\text{O}$ на плоскость $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$.

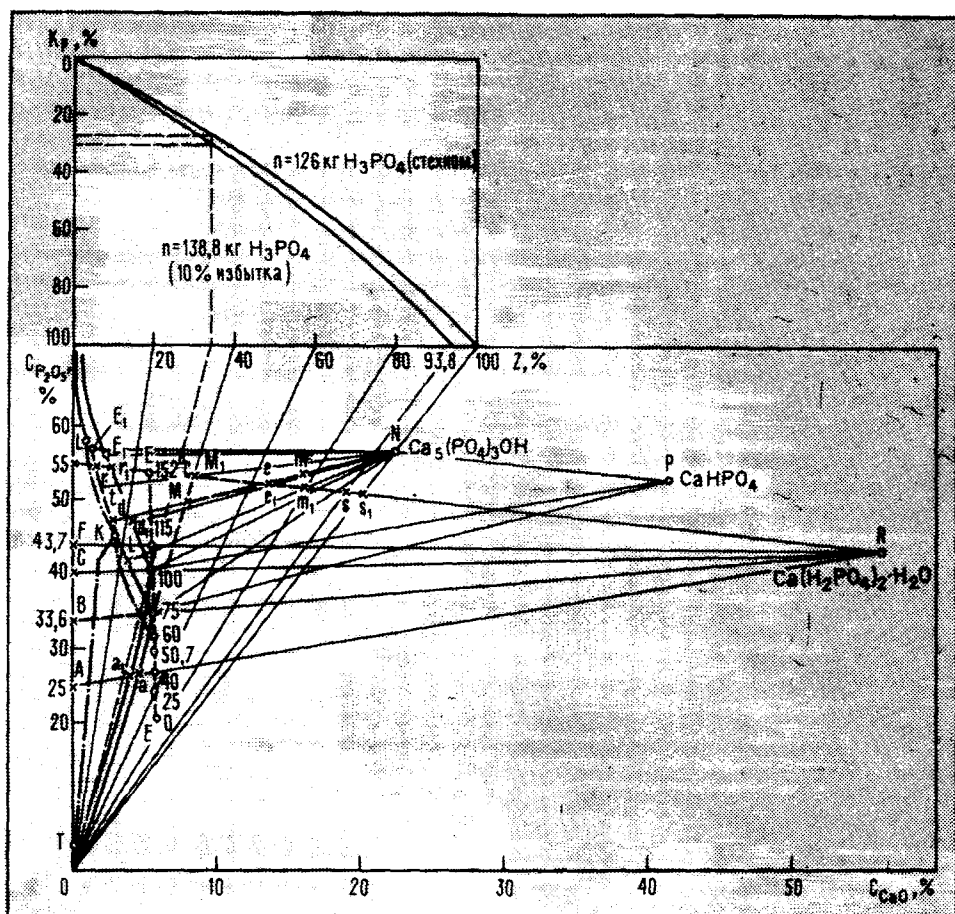


Рис. 3-15. Номограмма для определения условий равновесия в системе апатит — фосфорная кислота — вода (точка N — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, точка R — $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)

В верхней части рисунка показана зависимость степени нейтрализации Z первого водородного иона H_3PO_4 от коэффициента разложения K апатитового концентрата при стехиометрической и избыточной (110 %-ной) норме H_3PO_4 , рассчитанной по формуле $Z = 333AK / (AK + 72,5n)$,

где A — содержание P_2O_5 в апатитовом концентрате, % (39,4 %); n — норма H_3PO_4 , кг на 100 кг апатитового концентрата (при стехиометрической норме $n = 126,2$ кг, при норме 110 % от стехиометрической $n = 138,8$ кг H_3PO_4).

Линии с постоянными значениями степени нейтрализации нанесены также в нижней части диаграммы (лучи, исходящие из точки начала координат). Луч 100 %-ной степени нейтрализации проходит через точку N состава $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Поэтому все точки систем — составы комплексов, образуемых смешением стехиометрических количеств H_3PO_4

разных концентраций и гидроксипатита, — лежат на луче ON . При норме H_3PO_4 , равной 110 % от стехиометрической, точки располагаются на луче, соответствующем степени нейтрализации 93,8 %.

Процесс разложения фосфатов фосфорной кислотой состоит из двух стадий — растворения фосфата в растворах фосфорной кислоты, вначале ненасыщенных, а затем насыщенных фосфатами кальция.

Эти стадии различаются по своим равновесным, а также кинетическим условиям. Момент насыщения раствора определяется точками пересечения луча растворения гидроксида апатита (например, AR в кислоте концентрации 25 % P_2O_5) с ветвями изотерм (точки a, a_1 при 75 и 100 °С для указанного примера). Степень разложения фосфата для отдельных точек на кривых растворимости

определяется по проходящей через них линии степени нейтрализации (лучу растворения) при помощи верхней части диаграммы.

Пример графического определения коэффициента разложения фосфорной кислотой концентрации 40 % P_2O_5 при 100 °С (для узловой точки при 100 °С) показан тонким пунктиром. Из расположения узловых точек *E* видно, что степень нейтрализации жидкой фазы, а следовательно, и коэффициенты разложения в этих точках близки к максимуму для каждой температуры. Для графического определения начальных концентраций H_3PO_4 , обеспечивающих насыщение раствора в узловых точках *E*, проводят лучи растворения гидроксилapatита через точки *E* до пересечения с ординатой (точки *A*, *B*, *C*, *F* соответствуют 40, 75, 100 и 115 %).

Наибольшее разложение апатита в равновесных условиях достигается при более низких температурах и концентрациях фосфорной кислоты.

Образующиеся растворы, соответствующие по своему составу узловым точкам, находятся в равновесии с твердым моно- и дикальцийфосфатом. В практических условиях апатит разлагают H_3PO_4 (45—55 % P_2O_5) с образованием в первой стадии насыщенных растворов, равновесных с одним твердым монокальцийфосфатом. Точки составов этих растворов расположены на верхних кривых диаграммы системы (например, точки *r* и *r*₁ при 75 и 100 °С). Степень разложения фосфата в момент насыщения жидкой фазы составляет 5—7 %.

Дальнейшее разложение фосфата во II стадии происходит при взаимодействии его с насыщенным раствором и сопровождается выделением твердой фазы. Данные о равновесии в системе могут быть использованы для выбора условий кристаллизации твердой фазы того или иного состава. При образовании в I стадии насыщенных эвтонических

растворов, отвечающих по своим составам узловым точкам, дальнейшее разложение сопряжено с выделением в твердую фазу вначале смеси моно- и дикальцийфосфата, а к концу процесса — одного дикальцийфосфата.

В отличие от этого при растворении апатита в H_3PO_4 , содержащей, например, 55 % P_2O_5 (луч растворения *DR* на рис. 3-15) после насыщения жидкой фазы (точки *r* и *r*₁ при 75 и 100 °С) точки состава фосфатного комплекса сначала попадают в поле кристаллизации $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (например, точки *o* и *e* при 75 и 100 °С). Состав жидкой фазы изменяется вдоль изотерм системы (для рассматриваемого примера от точек *e* или *e*₁ до узловых точек *E*). Последовательное растворение апатита протекает при постепенном уменьшении концентрации P_2O_5 . После достижения раствором узловых точек в твердую фазу начинает выделяться смесь $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ и $CaHPO_4$. В точках *S* или *S*₁ (в зависимости от нормы H_3PO_4) в равновесных условиях разложение апатита полностью заканчивается. Степень нейтрализации жидкой фазы по мере выделения твердой фазы на ветви монокальцийфосфата повышается, а на ветви дикальцийфосфата — уменьшается. Повышение температуры уменьшает степень нейтрализации на ветвях дикальцийфосфата и увеличивает ее на ветвях монокальцийфосфата.

Растворимость в системе $CaO - P_2O_5 - H_2O$ [119, 132, 133]. Поведение фосфатов кальция и их свойства в растворах фосфорной кислоты отражает эта система.

Графически система представлена в прямоугольных координатах (рис. 3-16), где на ординату нанесено содержание P_2O_5 (в %), а на абсциссу — CaO (в %). Состав чистой (100 % H_2O) воды изображается в виде точки в начале координат (точка 0), в которой % P_2O_5 и % CaO равны нулю. Точки, лежащие на осях абсцисс и ординат, характеризуют состав двухкомпонентных систем $CaO - H_2O$ и $P_2O_5 - H_2O$. На оси ординат расположены точки, характеризующие состав водных растворов ортофосфорной кислоты, причем точка *A* отвечает 100 % H_3PO_4 . Точки в поле диаграммы характеризуют системы с тремя переменными: P_2O_5 , CaO и H_2O (табл. 3.6).

Кривые *FB* и *BD* являются геометрическим местом точек, характеризующих насыщенные растворы моно- и дикальцийфосфата, которые находятся в равновесии с избытком данной твердой соли. Кривая *F₁F* — составы растворов, находящихся при 25 °С в равновесии с $Ca(H_2PO_4)_2$, кривая *FB* — с $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot xH_2O$, кривая *BD* — с раствором, находя-

Таблица 3.6. Состав жидкой и твердой фаз (к рис. 3-16)

Точки на поле диаграммы	Содержание, %		Твердая фаза
	CaO	P ₂ O ₅	
<i>M</i>	23,96	60,65	Ca (H ₂ PO ₄) ₂
<i>N</i>	22,25	56,31	Ca (H ₂ PO ₄) ₂ · H ₂ O
<i>R</i>	41,21	52,16	CaHPO ₄
<i>P</i>	32,58	41,24	CaHPO ₄ · 2H ₂ O
<i>Q</i>	51,26	43,25	Ca ₃ (PO ₄) ₂ · H ₂ O
<i>S</i>	55,82	42,38	Ca ₅ (PO ₄) ₃ · OH

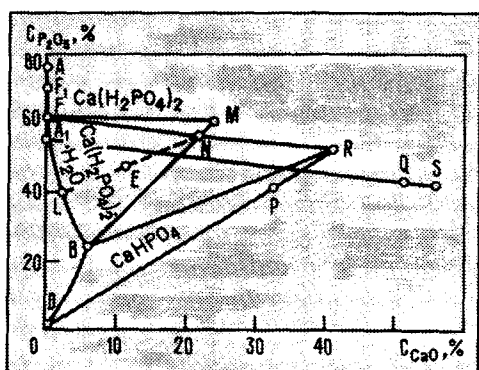


Рис. 3-16. Изотерма растворимости системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C :

$M - \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; $N - \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $R - \text{CaHPO}_4$; $P - \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $Q - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$; $S - \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$

щимся в равновесии с CaHPO_4 . Кривые насыщенных растворов $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и CaHPO_4 пересекаются в точке B . Это означает, что раствор состава B при 25°C находится в равновесии с двумя солями. В данном случае равновесие системы нарушается лишь при изменении температуры.

Процесс растворения фосфата (апатита) в фосфорной кислоте изображается лучом растворения. Он соединяет точку, соответствующую составу исходной фосфорной кислоты, и точку, соответствующую составу апатита или трикальцийфосфата (луч A_1S или луч A_1Q).

Процесс кристаллизации вещества из пересыщенного раствора изображается лучом кристаллизации, который соединяет точки, отвечающие составу насыщенного раствора и составу соли. Для насыщенного раствора, состав которого характеризуется точкой L , луч кристаллизации для $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ проходит по пути LN . Пересыщенные растворы расположены выше кривых FB и BD , и их составы изображаются точками, лежащими на лучах кристаллизации. Зная состав пересыщенного раствора (например, точка E), легко найти состав маточной жидкости после кристаллизации. Для этого через точки состава выделяющейся соли и состава пересыщенного раствора E проводят линию и продолжают ее до пересечения с линией растворимости BF (правило соединительной прямой). Точка пересечения L будет характеризовать состав маточной жидкости после кристаллизации.

Доля кристаллов монокальцийфосфата равна отношению отрезков $LE:EN$ (правило рычага).

Треугольник FBN — это поле кристаллизации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 25°C ; RBD — поле кристаллизации соли CaHPO_4 . Каждое такое поле представляет собой геометрическое место множества лучей кристаллизации.

Точка B замыкает собой поле кристаллизации NBR , описывающее всевозможные случаи совместной кристаллизации двух твердых фаз: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и CaHPO_4 . Лучи совместной кристаллизации исходят из точек на прямой NR , характеризующей различные смеси $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и CaHPO_4 , и сходятся в узловой точке B диаграммы. Состав смеси твердых фаз в любой точке прямой NR определяется соотношением длин противолежащих отрезков.

Появление еще одной независимой переменной температуры вызывает необходимость построения изотерм растворимостей в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$. При увеличении температуры растворимость монокальцийфосфата растет, и его поле кристаллизации уменьшается, в то время как растворимость дикальцийфосфата снижается, и поле кристаллизации увеличивается. Фигуративная точка B с увеличением температуры сдвигается в область более высоких концентраций фосфорной кислоты по линии BB .

Кинетика разложения фосфатов.

В производстве двойного суперфосфата растворение природного фосфата в H_3PO_4 (5—10 мин) сопровождается образованием частично нейтрализованного раствора фосфорной кислоты (I стадия), а затем, после его насыщения, в течение длительного времени — образованием также твердой фазы (II стадия).

Оптимальный режим разложения фосфата может быть установлен с учетом равновесных и кинетических условий на каждой стадии процесса.

Разложение фосфата фосфорной кислотой. Скорость разложения фосфата фосфорной кислотой (без кристаллизации твердой фазы) с образованием гомогенного раствора определяется законами диффузионных процессов [119, 132]. По мере нейтрализации свободной кислоты и ионов кальция вплоть до образования насыщенного раствора скорость процесса уменьшается.

Зависимость скорости растворения апатита от степени нейтрализации фосфорной кислоты при 40°C показана на рис. 3-17. По своему характеру все изохроны аналогичны изохроне растворения апатита в чистой фосфорной кислоте ($Z=0$). Максимальная скорость реакции при $Z=\text{const}$ соответствует концентрации P_2O_5 в растворе, близкой к переходной точке B совместного существования двух твердых фаз CaHPO_4 и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на диаграмме растворимости.

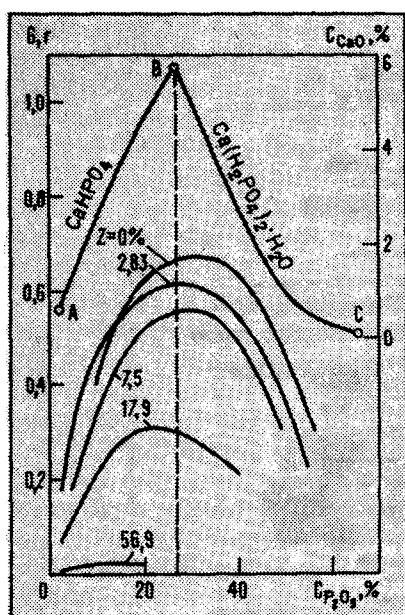


Рис. 3-17. Сопоставление изохрон растворения апатита в частично нейтрализованных растворах фосфорной кислоты (при различной степени нейтрализации) с изотермой системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при 40°C (кривая ABC)

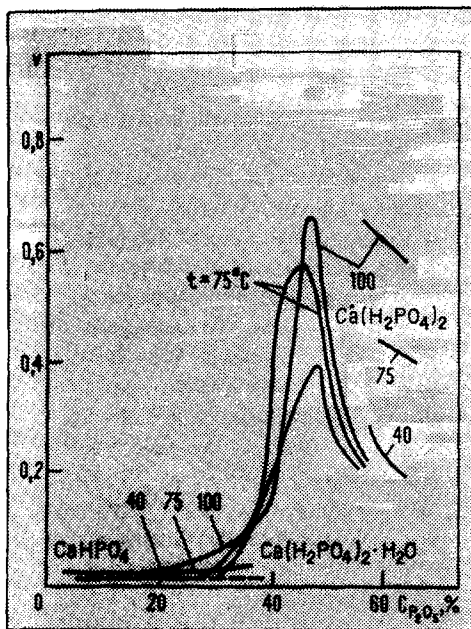


Рис. 3-18. Изохроны растворения апатита в насыщенных растворах системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при 40, 75 и 100°C

При значительном избытке кислоты по отношению к реагирующему фосфату и абсолютно малой степени нейтрализации кислоты скорость разложения фосфата достаточно велика даже при использовании кислоты относительно небольшой концентрации.

Скорость разложения апатита в насыщенных растворах фосфорной кислоты показана на рис. 3-18. Наибольшая скорость растворения апатита достигается при следующих концентрациях растворов, равновесных с $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

Температура, $^\circ\text{C}$	40	75	100
Концентрация P_2O_5 , %	48,3	45,9	47,0

Максимум скорости растворения апатита практически совпадает с положением узловых точек E равновесной системы (см. рис. 3-15). Для достижения высокой степени разложения и наибольшей скорости растворения апатита целесообразно применение фосфорной кислоты такой концентрации, которая приводит к получению насыщенного раствора, близкого по составу к узловым точкам E и равновесного с твердыми фазами $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4$.

По мере приближения состава жидкой фазы к составу насыщенного раствора существенное значение приобретает концентрация водородных ионов среды. Скорость разложения фосфорита в насыщенных CaHPO_4 растворах очень мала вследствие низкой активности водородных ионов в этих условиях. В растворах, насыщенных $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, активность ионов H^+ резко возрастает, соответственно повышается и скорость разложения (рис. 3-19).

С повышением температуры увеличивается скорость взаимодействия водородных ионов с апатитом. Одновременно снижается концентрация ионов водорода в растворе. Суммарное действие двух противоположных эффектов, вызываемых повышением температуры, приводит к практической независимости скорости разложения апатита в тройной системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ от температуры.

Разложение фосфатов с кристаллизацией продукта реакции представляет собой II стадию процесса, протекающую после насыщения жидкой фазы системы растворимыми фосфатами кальция [118, 119, 132].

Разложение апатита в насыщенных растворах [118, 119] показано на рис. 3-20. Последовательные процессы пересыщения и кристаллизации изображены в виде кривых

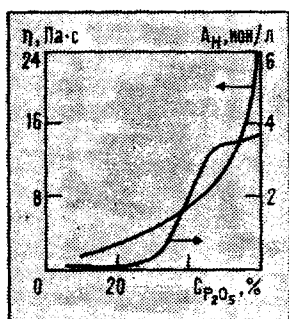


Рис. 3-19. Зависимость активности ионов водорода (A_H) и вязкости (η) насыщенных растворов системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ от концентрации фосфорной кислоты при 40°C

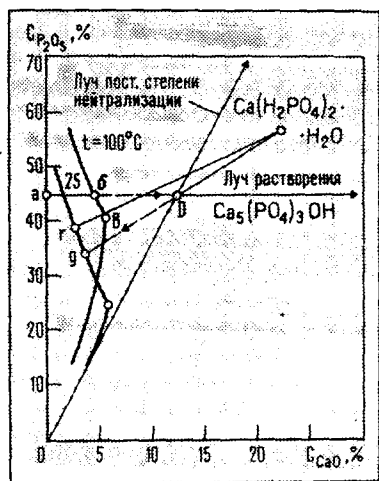


Рис. 3-20. Схема разложения апатита в насыщенных растворах системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$

δB при 100 и rg при 25°C . Полностью процесс разложения фосфата до образования фазового комплекса состава D при 25°C может быть представлен ломаной линией aDg .

Наибольшие пересыщения наблюдаются в концентрированных растворах вследствие их высокой вязкости, а также, хотя и в меньшей мере, в разбавленных растворах вследствие меньшей вероятности образования в них кристаллических зародышей (рис. 3-21). Повышение температуры приводит к уменьшению пересыщения концентрированных растворов, увеличению его в сильно разбавленных растворах, но практически мало сказывается на пересыщении растворов средних концентраций. С повышением температуры увеличиваются средняя скорость (рис. 3-22) и достигаемая степень кристаллизации за определенный промежуток времени (рис. 3-23).

С увеличением концентрации и понижением температуры раствора степень разложения апатита к моменту завершения I стадии уменьшается. Соответственно увеличивается минимальное количество фосфорной кислоты, необходимое для полного его разложения без кристаллизации продукта реакции.

Разложение фосфатов с образованием загустевающей пульпы [118, 119]. При уменьшении нормы кислоты до стехиометрической и увеличении концентрации до 50 % разложение фосфата в I стадии завершается в течение 5—10 мин. Далее происходит кристаллизация новой твердой фазы. По мере израсходования кислоты количество жидкой фазы уменьшается, а количество твердой увеличивается. При этом пульпа постепенно густеет, и наконец полностью схватывается. Кристаллизация твердой фазы и схватывание пульпы происходят тем быстрее, чем выше концентрация исходной фосфорной кислоты.

Суммарное влияние условий протекания процесса в I стадии и в период образования корки на зернах непрореагировавшего фосфата определяет скорость разложения в загустевающей пульпе.

Изменение степени разложения фосфата во времени в загустевающей пульпе определяется совместным влиянием активности ионов водорода раствора и свойств кристаллизующейся твердой фазы.

С увеличением концентрации кислоты от 13,6 до 53,6 % разложение апатитового концентрата стехиометрической нормой фосфорной кислоты при 20°C ускоряется (рис. 3-24). Дальнейшее повышение концентрации кислоты приводит к замедлению этого процесса. Причем в течение первых 10—20 мин степень разложения мало зависит от нормы кислоты (рис. 3-25).

Увеличение нормы кислоты позволяет несколько увеличить скорость процесса в течение более длительного промежутка времени, одна-

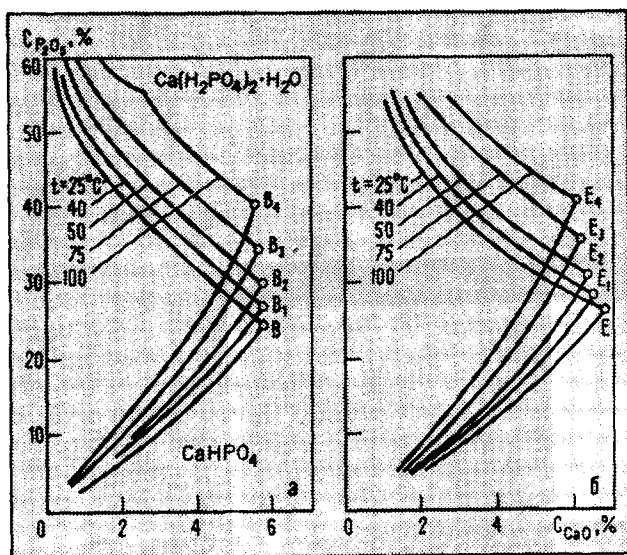


Рис. 3-21. Растворимость (а) и концентрации пересыщения (б) в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при разных температурах

ко рост степени разложения фосфата непропорционален повышению нормы кислоты вследствие неполного ее использования. С увеличением нормы кислоты возрастает содержание свободной кислотности в суперфосфате, что потребует в дальнейшем ее нейтрализации для улучшения качества готового продукта (см. также стр. 148).

При низкой норме расхода кислоты качество двойного суперфосфата ухудшается из-за низкой степени разложения фосфата. Увеличение нормы кислоты сверх 110 % стехиометрической не дает заметного улучшения качества продукта, но может привести к тому, что суперфосфат в камере не будет схватываться и вытечет из нее.

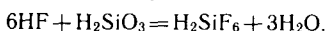
Степень разложения фосфата значительно возрастает с повышением температуры от 20 до 40 °С. Дальнейшее повышение температуры до 70—80 °С приводит к незначительному увеличению степени разложения. Это объясняется тем, что при температурах выше 40 °С уже через очень короткий промежуток времени от начала реакции выделяется значительное количество кристаллов монокальцийфосфата, создающих сопро-

тивление диффузии кислоты, в результате чего скорость процесса при температурах выше 40 °С определяется диффузионным сопротивлением твердой корки продукта реакции, которое мало или совсем не зависит от температуры.

При температуре ниже 40 °С степень разложения апатита заметно снижается, поэтому работа на холодной кислоте приводит к нарушениям технологического режима.

Выделение фтористых соединений в производстве двойного суперфосфата. При кислотной переработке природных фосфатов в газовую фазу выделяются HF и SiF_4 . В зависимости от способа производства, вида применяемых фосфатов и качества фосфорной кислоты доля фтористых соединений, выделяющихся в газовую фазу, колеблется от 10 до 55 % массы фтора, поступающего с сырьем. Это значит, что на каждую тонну двойного суперфосфата можно получить от 5 до 20 кг кремнефтористоводородной кислоты с различным содержанием примесей.

Фтористый водород, образующийся при разложении фторапатита, реагирует с кремниевым ангидридом и силикатами:



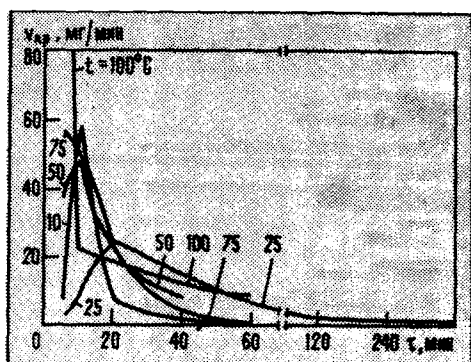


Рис. 3-22. Изменение во времени средней скорости кристаллизации монокальцийфосфата из пересыщенных растворов, содержащих 55,5 % P_2O_5 при разных температурах

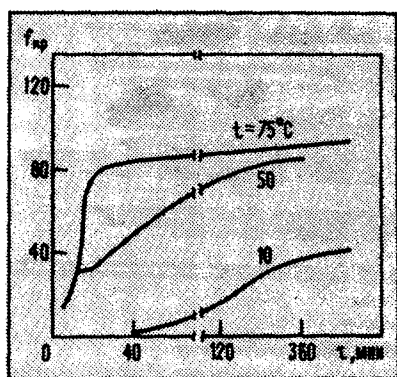
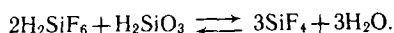


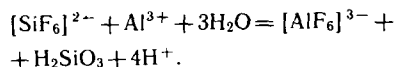
Рис. 3-23. Изменение во времени степени кристаллизации монокальцийфосфата из пересыщенных растворов, содержащих 40 % P_2O_5 при разных температурах

Аналогично взаимодействуют с HF цеолиты, содержащиеся в фосфоритах, а также аморфные кремниевые кислоты.

По мере протекания основных реакций увеличивается температура пульпы, а следовательно, и парциальное давление паров SiF_4 , образующегося по реакции

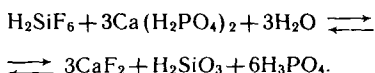
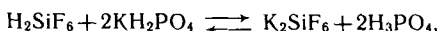
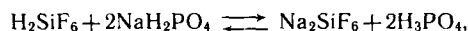
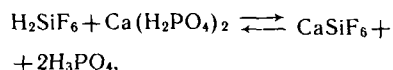


Ионы F^- и $[SiF_6]^{2-}$ взаимодействуют с ионом алюминия, образуя прочные комплексные фториды:



Возможно образование и других катионных комплексов: $[AlF_2]^+$ и $[AlF]^{2+}$, а также трехфтористого алюминия AlF_3 . Ионы железа также образуют комплексные соединения с ионами фтора: $[FeF_4]^-$, $[FeF_6]^{3-}$.

При определенных условиях протекают следующие обратимые реакции:



При высоких концентрациях свободной H_3PO_4 и при температурах 100—110 °C равновесия этих реакций смещены влево. При низких концентрациях свободной H_3PO_4 и низких температурах равновесия реакции смещаются вправо за счет кристаллизации солей.

Количество фтористых соединений, выделяющихся в газовую фазу, можно оценить по равновесному давлению паров HF и SiF_4 над системой $H_3PO_4 - H_2SiF_6 - H_2O$. Условия, способствующие повышению парциального давления SiF_4 и HF над растворами при равновесии, должны благоприятствовать увеличению выхода фтора в газовую фазу в условиях производства.

Наличие примесей в значительной степени искажает процесс выделения фтористых соединений в газовую фазу. Связывание фтора в прочные комплексы с ионами алюминия и железа, образование соединений типа фторидов алюминия, магния, кальция, а также солей кремнефтористоводородной кислоты ($CaSiF_6$, $MgSiF_6$, Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 и др.) способствует уменьшению выделения фтористых соединений в газовую фазу. Поэтому степень выделения фтора в газовую фазу в производственных условиях не превышает 50—55 % (в пересчете на фтор, введенный с фосфатным сырьем и фосфорной кислотой).

3.2.3. Способы и параметры производства

Способы производства гранулированного двойного суперфосфата можно подразделить прежде всего на полунепрерывный — камерный и непрерывные — поточные.

Полунепрерывный способ сводится к камерному вырезанию, складской дообработке и последующему гранулированию порошкового продукта.

Непрерывные способы отличаются отсутствием стадии складской дообработки. К ним относятся ка-

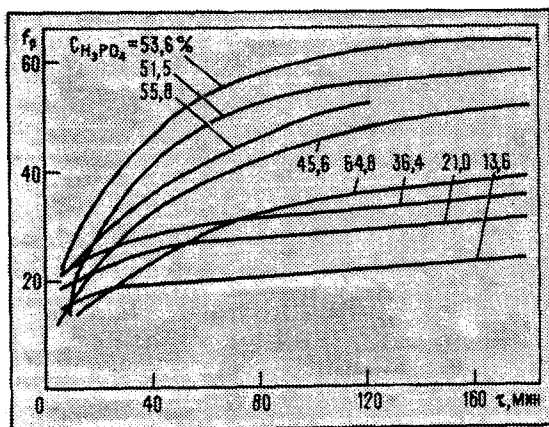


Рис. 3-24. Изменение коэффициента разложения апатитового концентрата при 20 °C во времени при стехиометрической норме фосфорной кислоты различной концентрации

мерно-поточный, бескамерные (с применением барабанных и распылительных сушилок) и малоретурный (с применением аппарата БГС) способы. В СССР в настоящее время используются полунепрерывный и непрерывный малоретурный способы.

Производство двойного суперфосфата полунепрерывным камерным способом. Технологическая схема производства двойного суперфосфата камерным способом аналогична схеме производства простого суперфосфата (см. рис. 3-8). Основным недостатком камерного способа является выделение газообразных соединений фтора в атмосферу склада при обработке суперфосфата.

При разложении апатитового концентрата фосфорной кислотой образуется плотный и мажущийся продукт, выгрузка которого из суперфосфатной камеры и его дообработка на складе затруднительны. Поэтому для улучшения физических свойств суперфосфата в смеситель вводят молотый известняк — 3—3,5 % от массы апатита, при разложении которого выделяется диоксид углерода, что придает суперфосфатной массе пористость и рыхлость.

Для связывания фтора, содержащегося в фосфорной кислоте и исходном фосфате, в смеситель может быть введен сульфат натрия в количестве, обеспечивающем связывание всей кремнефтористоводородной кислоты.

При работе на кислоте повышенной концентрации пульпа при смешении быстро густеет, перемешивание ее с известняком затрудняется, и камерный суперфосфат получается очень плотным. Суперфосфат получается плохого качества (содержит много влаги и сильно мажется) и при работе на фосфорной кислоте концентрацией ниже 51 % P_2O_5 .

При смешении фосфорита (кингисеппского, Каратау) с фосфорной кислотой, содержащей 50—52 % P_2O_5 , образуется быстро загустевающая пульпа. Подвижное состояние такой пульпы при стехиометрической норме фосфорной кислоты сохраняется в зависимости от тонины помола концентрата в пределах 0,5—2 мин. При работе на фосфорите тонкого помола (остаток на сите 0,071 мм не более 20 %) разложение его идет быстрее, и пребывание суперфосфатного «пирога» в камере сокращается до 0,75—1 ч вместо 1,5 ч при работе на фосфорите грубого помола (остаток на сите 0,18 мм не более 20 %). Понижение температуры двойного суперфосфата при складском дозревании до 40—60 °C ускоряет доразложение апатита. При более высоких и более низких температурах скорость доразложения замедляется.

Охлаждение суперфосфата до оптимальной температуры достигается путем перелопачивания его на складе из одной суперфосфатной кучи в

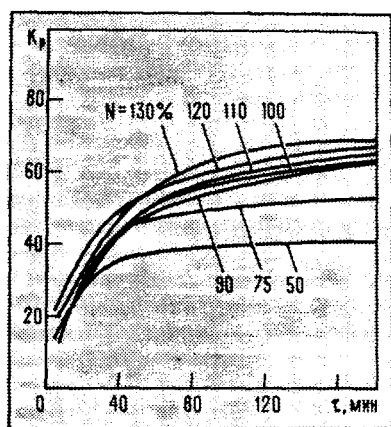


Рис. 3-25. Изменение степени разложения апатита фосфорной кислотой во времени при 20 °С и различной норме кислоты (в % от стехиометрического количества)

другую при помощи мостовых грейферных кранов, ковшовых экскаваторов или одновременно теми и другими средствами. Технологические показатели производства двойного суперфосфата камерным способом приведены в табл. 3,7.

Производство гранулированного двойного суперфосфата. Схема получения двойного гранулированного суперфосфата приведена выше — на рис. 3-9 [119, 126].

Вылежавшийся двойной суперфосфат измельчают в замкнутом цикле на молотковой дробилке, затем рассеивают на вибрационном грохоте, после чего нейтрализуют молотым известняком до 2—2,5 % P_2O_5 (своб.). Затем нейтрализованный суперфосфат и ретур подают в гранулятор ($D=1,8-2,2$ м, $L=8-10$ м).

В грануляторе смесь увлажняют (до 18—20 % H_2O) и гранулируют в течение 6—10 мин. Барабан гранулятора вращается со скоростью, которая обеспечивает однородность образующихся гранул (1 м/с). Механизм и условия образования гранул аналогичны механизму и условиям процесса гранулирования простого суперфосфата.

Гранулы сушат до содержания влаги 3—4 %. При более высоком содержании влаги снижается прочность гранул и ухудшается рассев продукта вследствие залипания сеток грохотов. Сушить до влажности 2 % и ниже нецелесообразно из-за повышения гигроскопичности продукта, имеющего кислотность 1,5—2,5 % P_2O_5 .

Отходящие газы очищают вначале от пыли в циклонах, а затем от фтористых соеди-

нений в мокром скруббере и абсорбционной башне. При улавливании фтористых соединений аппараты орошают в замкнутом цикле через систему башня — сборник — насос.

Загрязненные сточные воды, образующиеся в абсорбционных системах, собирают в общий сборник и из него перекачивают на станцию нейтрализации сточных вод, а оттуда в шламонакопитель-отстойник. Нейтрализованные осветленные сточные воды после шламонакопителя возвращают в производство.

При проведении процесса с замкнутым жидкостным циклом скрубберную жидкость из циркуляционного сборника подают на питание грануляторов (циркулирующая жидкость представляет собой разбавленный раствор кремнефтористоводородной кислоты и монокальцийфосфата, содержащий взвесь нерастворимых солей). Для поддержания постоянного уровня в циркуляционный сборник непрерывно подают воду от системы абсорбции. Технологические показатели производства гранулированного двойного суперфосфата приведены в табл. 3,8.

Производство двойного суперфосфата по камерно-поточному способу. Камерно-поточный метод отличается от камерного отсутствием стадии вызревания продукта. В связи с этим для достижения высокой степени разложения фосфата в этом процессе применяют легкоразложимые фосфориты тонкого помола.

Способ базируется на типовом, стандартном, освоенном и надежно работающем оборудовании (суперфосфатные камеры, барабанные грануляторы и др.). Процесс может быть бессточным, так как производственные стоки могут быть использованы для увлажнения шихты при ее гранулировании.

При сушке кислого гранулированного суперфосфата происходит до-разложение вторичного фосфата и одновременное снижение свободной кислотности. Состав двойного аммонизированного суперфосфата, полученного из кингисеппского фосфоритного концентрата, по отдельным стадиям производства [119, 132] приведен в табл. 3,9.

Технологическая схема производства двойного суперфосфата камерно-поточным способом приведена на рис. 3-26, а показатели технологического режима производства двойного суперфосфата камерно-поточ-

ным способом для фосфоритных концентратов — в табл. 3,10.

Газообразный аммиак из аммонизатора улавливается в абсорбционной системе разбавленной фосфорной кислотой. Системы улавливания фтористых соединений и пыли аналогичны системам, описанным выше.

На 1 т P_2O_5 (усв.) гранулированного аммонизированного суперфосфата расходуется 824—835 кг фосфорной кислоты (100 % P_2O_5);

271—280 кг фосконцентрата (100 % P_2O_5); 35 кг аммиака (100 % NH_3).

Производство двойного гранулированного суперфосфата многократным способом. В отличие от поточного метода в данном процессе исключается операция сушки пульпы в распылительной сушилке; испарение всей вносимой воды происходит в грануляторе и сушильном барабане. Многократная циркуляция ретур и наслоение пульпы

Таблица 3,7. Показатели производства двойного суперфосфата

Показатель	Фосфатный концентрат	
	апатитовый	фосфоритный
Смешение концентрата с H_3PO_4		
Концентрация фосфорной кислоты, % P_2O_5	52—54	48—50
Норма фосфорной кислоты, кг P_2O_5 на 100 кг фосфата	110	100
Продолжительность смешения пульпы в смесителе, с	180—360	90
Количество, % (от массы концентрата):		
молотого известняка	3—3,5	—
сульфата натрия	3—3,5	—
Температура, °С:		
фосфорной кислоты	60—70	40—60
пульпы в смесителе	70—80	60—70
Камерное вызревание		
Продолжительность процесса, ч	1—1,5	1—1,5
Начало кристаллизации от ввода пульпы, мин	1—1,5	—
Температура продукта при выгрузке из камеры, °С	90—100	90—110
Разрежение в камере:		
мм вод. ст.	15—20	15—20
Па	147—196	147—196
Высота суперфосфатного «пирога», м	1,2—2,0	1,2—2,0
Коэффициент разложения фосфата, %	60	60—65 или 70—72 ¹⁾
Состав камерного суперфосфата, %:		
P_2O_5 (общ.)	48—50	41—43
P_2O_5 (усв.)	43—44	38—40
P_2O_5 (вод.)	41—42	36—38
P_2O_5 (своб.)	16—18	13—15
H_2O	8—9	9—15
Дообработка суперфосфата на складе		
Интервал перелопачивания, сут	3—4	5
Число перелопачиваний, не менее	3	1
Температура суперфосфата, °С	40—60	40—60
Показатели суперфосфата через 15—20 сут, %:		
содержание P_2O_5 (своб.)	8—10	4—7 ³⁾
коэффициент разложения	90—92	80—82 ³⁾
Свободная кислотность ²⁾ , % P_2O_5	1,8—2,2	—
Состав вызревшего суперфосфата, %:		
P_2O_5 (общ.)	49—50	—
P_2O_5 (усв.)	46—47	—
P_2O_5 (вод.)	43—44	—
P_2O_5 (своб.)	8—10	—
H_2O	7—9	—

¹⁾ При грубом и при тонком помоле концентрата. ²⁾ После нейтрализации известняком тонкого помола (остаток на сите 0,071 мм примерно 30—35 %). ³⁾ Дообработка в течение 2—5 сут.

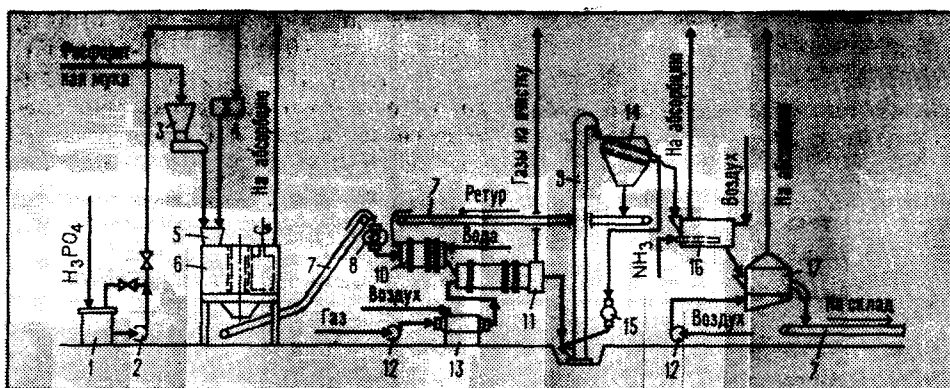


Рис. 3-26. Схема производства двойного гранулированного суперфосфата камерно-поточным методом:

1 — бак для фосфорной кислоты; 2 — насос; 3 — дозатор фосфоритной муки; 4 — расходомер кислоты; 5 — смеситель; 6 — суперфосфатная камера; 7 — транспортеры; 8 — воршитель; 9 — элеватор; 10 — барабанный гранулятор; 11 — барабанная сушилка; 12 — вентиляторы; 13 — топка; 14 — грохот; 15 — дробилка; 16 — аммонизатор; 17 — холодильник КС

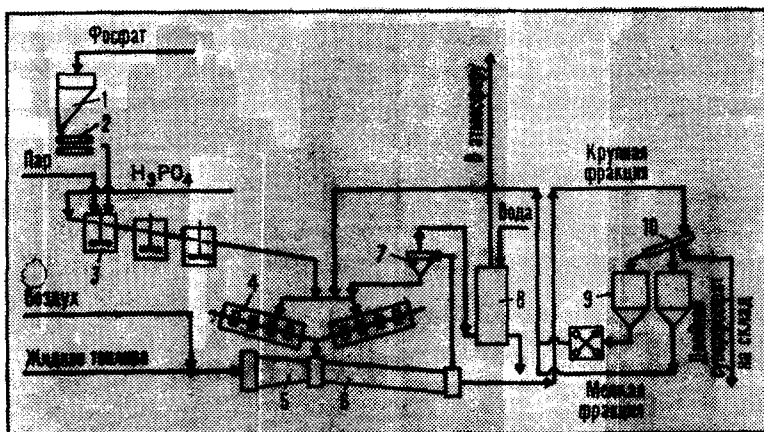


Рис. 3-27. Схема производства гранулированного двойного суперфосфата бескамерным способом с применением упаренной кислоты (39 % P_2O_5):

1 — бункер для фосфата; 2 — дозатор фосфата; 3 — смеситель; 4 — грануляторы; 5 — топка; 6 — сушильный барабан; 7 — циклон; 8 — скруббер; 9 — бункер для ретура; 10 — грохот

на его поверхность позволяет получать плотные слоенные гранулы.

Технологическая схема производства двойного суперфосфата по ретурному способу приведена на рис. 3-27.

Недостатком ретурного способа является большая кратность ретура, что влечет за собой непроизводительный рост габаритов оборудова-

ния, необходимость применения мощных транспортных механизмов и излишний расход энергии.

Разложение фосфатного сырья фосфорной кислотой сопровождается обильным пенообразованием. Максимальное удаление образующегося газа из пульпы обеспечивается интенсивным перемешиванием. Этот процесс сопровождается одновременным образованием насыщенных растворов и кристаллизацией из них солей. Насыщение и кристаллиза-

ция ускоряются в случае применения фосфорной кислоты, содержащей более 35 % P_2O_5 .

При увеличении температуры разложения от 40 до 100 °С растворимость фосфатов кальция в фосфорнокислых растворах, содержащих 40 % P_2O_5 , возрастает примерно в 2 раза, а пересыщение понижается примерно

в 3 раза. Поэтому при разложении кингисеппского флотоконцентрата 39 %-ной (по P_2O_5) фосфорной кислотой поддерживают температуру пульпы на уровне 105—110 °С за счет подачи острого пара. При температуре ниже примерно 90 °С пульпа, приготовленная на 39 %-ной кислоте, теряет текучесть, приоб-

Таблица 3.8. Показатели производства гранулированного двойного суперфосфата

Показатель	Фосфатный концентрат	
	апатитовый	фосфоритный
Гранулирование и сушка		
Содержание P_2O_5 (своб.)	1,8—2,2	—
Влажность смеси суперфосфата с ретуром, %	15—18	15—18
Содержание ретура в смеси, %	15—30	—
Время пребывания материала в грануляторе, мин	6—10	6—10
Частота вращения барабана, об/мин	5—8	5—8
Окружная скорость вращения барабана, м/с	1	1
Температура, °С:		
газов на входе в барабан	600—800	600—800
газов на выходе из барабана	110—130	110—130
продукта	80—90	80—90
Влагосъем в сушильном барабане, кг/(м ³ ·ч)	35—40	35—40
Влажность продукта после сушки, %	3—4	3—4
Выход после сушки, %:		
товарной фракции	60—65	—
ретура	25—30	—
Рассев, дробление и охлаждение продукта		
Рассев на двухситовом грохоте на фракции, мм:		
мелкая, менее	1	1
крупная, более	4	4
средняя (товарная)	1—4	1—4
Температура гранул после охлаждения, °С	30—40	30—40
Кондиционирование и расфасовка продукта		
Содержание P_2O_5 (своб.) в продукте после нейтрализации известняком, %	2,0—2,5	2,0—2,5
Коэффициент разложения фосфата, %	70—80	80
Гранулометрический состав продукта, %:	80—85	80—85
от 1 до 4 мм	Отсутствие	
более 6 мм		
менее 1 мм, не более	5	5
Содержание в готовом продукте, %:		
P_2O_5 (усв.), не менее	49	—
P_2O_5 (вод.), не менее	42	—
P_2O_5 (своб.)	2—2,5	2—2,5
H ₂ O	3—4	3—4

Таблица 3.9. Состав двойного аммонизированного суперфосфата по отдельным стадиям производства

Состав, %	Камерный продукт	Гранулированный продукт после сушки	Продукт после аммонизации
P_2O_5 (общ.)	42—44	46—48	45—47
P_2O_5 (усв.)	38—40	43—45	42,5—44,5
P_2O_5 (вод.)	36—38	41—43	37—38
P_2O_5 (своб.)	12—15	8—12	3,5—5,0
N	—	—	1,5—2
H ₂ O	12—14	3,5—4,5	3—4

ретаает пастообразную консистенцию, не поддается перекачке насосами, забивает течки, лотки и трубопроводы.

Снижение нормы кислоты ниже 770 кг (100 % P_2O_5) на 1 т фосфата в случае применения 39 %-ной кислоты приводит к образованию быстро загустевающей пульпы. При этом степень разложения вторичного фосфата в пульпе при рабочих температурах будет около 40 %. Увеличение нормы кислоты более 850 кг ведет к возрастанию свободной кислотности в пульпе, шихте, что осложняет процессы сушки, рассева и дробления.

Применение фосфорной кислоты концентрацией ниже 39 % P_2O_5 при постоянной ее норме приводит к получению пульпы с повышенным содержанием влаги, что, в свою очередь, приводит к увеличению расхода ретур. Контроль нормы фосфорной кислоты в процессе разложения фосфатного сырья

ведут по содержанию воднорастворимой и свободной P_2O_5 в пульпе. Показатели технологического режима производства двойного суперфосфата многоретурным способом представлены в табл. 3,11.

Производство двойного суперфосфата поточным многоретурным непрерывным способом с применением распылительной сушилки. К характерным особенностям способа помимо непрерывности производства, т. е. возможности проведения процесса без складской дообработки промежуточных продуктов, что позволяет исключить загрязнение атмосферы фтором, относятся исключение необходимости упарки экстракционной фосфорной кислоты, возможность

Таблица 3,10. Показатели производства двойного суперфосфата камерно-поточным способом

Показатель	Значения показателя
Разложение фосфорита	
Тонина помола фосфорита — остаток на сите 0,071 мм, %, не более	20
Концентрация фосфорной кислоты, % P_2O_5	47—49
Температура фосфорной кислоты, °C	40—60
Норма фосфорной кислоты, % (от стехиометрической)	100
Продолжительность смешения пульпы в смесителе, с	5—10
Камерное вызревание	
Продолжительность камерного процесса, ч	1—1,5
Производительность суперфосфатной камеры ($D=7,1$ м), т/ч	30
Гранулирование и сушка¹⁾	
Степень увлажнения смеси суперфосфата с ретуром, %	15—18
Доля ретур (от готового продукта)	0,5—0,6
Продолжительность окатывания в барабане, мин	10
Температура, °C:	
топочных газов:	
на входе в сушильный барабан	600—800
на выходе из барабана	120—130
высушенного продукта	80—90
скрубберной жидкости	50—60
Коэффициент разложения фосфата в продукте, %	80
Рассев, дробление, аммонизация и охлаждение продукта	
Рассев на фракции с размером частиц, мм:	
мелкая	—1
крупная	+4
средняя	1—4
Норма аммиака на нейтрализацию фосфорной кислоты в продукте, кг NH_3 на 1 кг P_2O_5 (своб.)	0,24
Температура продукта, °C:	
на выходе из сушильного барабана	90
на входе в холодильник КС	90
на выходе из холодильника КС	35—40

¹⁾ При сушке кислого гранулированного суперфосфата происходит доразложение вторичного фосфата и одновременное снижение свободной кислотности в двойном суперфосфате.

Таблица 3,11. Показатели производства двойного суперфосфата по непрерывному многоретурному способу с применением барабанной сушилки

Показатель	Значения показателя
Разложение фосфатного сырья	
Содержание P_2O_5 в фосфорите, %	28
Тонина помола фосфорита — содержание частиц крупнее 0,071 мм, %, не более	10
Концентрация фосфорной кислоты, % P_2O_5 :	
подаваемой на смешение	50—54
после смешения с раствором абсорбции	37—39
Соотношение кислоты к фосфориту (по массе)	2 : 1
Норма фосфорной кислоты, масс. ч. 100 %-ной P_2O_5 на 1 т фосфорита	770—850
Температура, °C:	
фосфорной кислоты, подаваемой в 1-й реактор	40—60
в I реакторе	105—110
во II реакторе	105—110
Продолжительность пребывания пульпы, мин:	
в I реакторе (объем реактора 40 м ³)	30
во II реакторе (объем реактора 100 м ³)	30—60
Разрежение в реакторах, Па	50—100
Частота вращения мешалок, об/мин:	
в I реакторе (одна мешалка и перегородка)	64
во II реакторе (4 мешалки)	132
Коэффициент заполнения реакторов	0,5—0,6
Разложение фосфорита, %:	
в I реакторе	40—50
во II реакторе	До 90
Содержание в пульпе, %:	
P_2O_5 (общ.)	36,3—37,0
P_2O_5 (усв.)	32—33
P_2O_5 (вод.)	31—32
P_2O_5 (своб.)	13—16
H_2O	27—30
Гранулирование и сушка ¹⁾	
Соотношение масс ретура и готового продукта	15 : 1
Фракционный состав ретура, %:	
частицы менее 2,5 мм	70
частицы менее 1 мм	15—20
Температура, °C:	
пульпы, поступающей в смеситель-гранулятор	80—90
ретура, поступающего в смеситель-гранулятор	80—90
шихты на выходе из смесителя-гранулятора	85—90
газов в сушильном барабане:	
на входе	400—600
на выходе	90—100
продукта на выходе из барабанной сушилки, не более	95
Разрежение в барабанной сушилке, Па	50—100
Частота вращения барабана ($D=4,5$ м, $L=32$ м, $\alpha=3^\circ$), об/мин	3,6
Гранулометрический состав продукта на выходе из барабанной сушилки, %:	
гранулы менее 6 мм	90
гранулы от 6 до 50 мм	10
Влажность продукта в сушильном барабане, %:	
на входе	5—7
на выходе	3,5
Степень разложения фосфатного сырья, %	85—90

¹⁾ Шихта, содержащая 5—7 % влаги, налипает в течках, на стенках оборудования, приводит к образованию больших комков. Холодная пульпа плохо смешивается с ретуrom. Шихта, полученная на холодной пульпе, попав в сушильный барабан, разжижается при нагревании, теряет вязкость и может замазать насадку и стенки сушильного барабана.

Показатель	Значения показателя
Рассев и дробление	
Отделение гранул размером, мм:	
первичный рассев	+4
вторичный рассев	+1.5—(-4)
Нейтрализация и охлаждение продукта	
Свободная кислотность, % P_2O_5 :	
продукта, поступающего на нейтрализацию	7—9
продукта после нейтрализации	3,5—5
Температура продукта, °C:	
на входе в аэрохолодильник	85—90
на выходе из аэрохолодильника	35—40

получения готового продукта с хорошими физико-химическими свойствами и достаточно высоким (не ниже 90 %) отношением P_2O_5 (вод.) к P_2O_5 (усв.).

К недостаткам способа относятся: неудовлетворительное качество кремнефтористоводородной кислоты, получаемой при абсорбции фтористых соединений из газов распылительных сушилок, что делает ее ограниченно годной для переработки в квалифицированные продукты.

Технологические схемы производства двойного суперфосфата приведены на рис. 3-28, а, б.

При снижении нормы кислоты получают готовый продукт с меньшим содержанием P_2O_5 (усв.); при увеличении выше оптимальной образуется кислый продукт более 11 % P_2O_5 (своб.), что приводит к залипанию сеток на грохотах, транспортных средств, сушильного барабана и днищ распылительных сушилок.

При применении фосфорной кислоты с содержанием менее 29 % P_2O_5 образуется пульпа влажностью более 41 %, что снижает производительность сушильных аппаратов. Использование фосфорной кислоты, содержащей более 34 % P_2O_5 , приводит к затруднениям при переработке полученной пульпы на последующих стадиях. Температуру пульпы в реакторах следует поддерживать в соответствии с концентрацией используемой фосфорной кислоты. Это связано

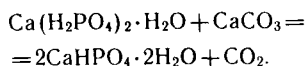
с тем, что вязкость пульпы зависит от температуры и концентрации исходной кислоты.

В процессе сушки кислых гранул происходит доразложение фосфата, подаваемого с пульпой. Поэтому нейтрализацию свободной кислоты в двойном суперфосфате одновременно с процессом гранулирования проводить нецелесообразно. При гранулировании мелкого материала, имеющего большую поверхность смачивания, подают больше пульпы на его увлажнение. В зависимости от крупности материала влажности шихты, выходящей из гранулятора, может изменяться в широких пределах.

Зависимость содержания свободной кислотности в двойном суперфосфате, получаемом из кингисеппского концентрата, от расхода мела (а) и аммиака (б), подаваемых на нейтрализацию, приведена на рис. 3-29. При обработке поверхности гранул двойного суперфосфата мелом свободная кислотность нейтрализуется в основном в верхнем слое гранул с образованием монокальцийфосфата:

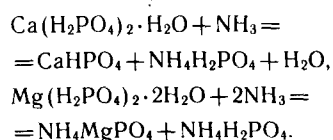
$$2H_3PO_4 + CaCO_3 = Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CO_2.$$

В присутствии избыточного количества мела образовавшийся $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ частично превращается в $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$:



Содержание свободного мела в готовом продукте снижается при его омасливании мазутом или минеральными маслами перед нейтрализацией.

При аммонизации гранулированного двойного суперфосфата процесс идет от поверхности гранул к ядру, поэтому в верхних слоях гранул реакция нейтрализации протекает более глубоко:



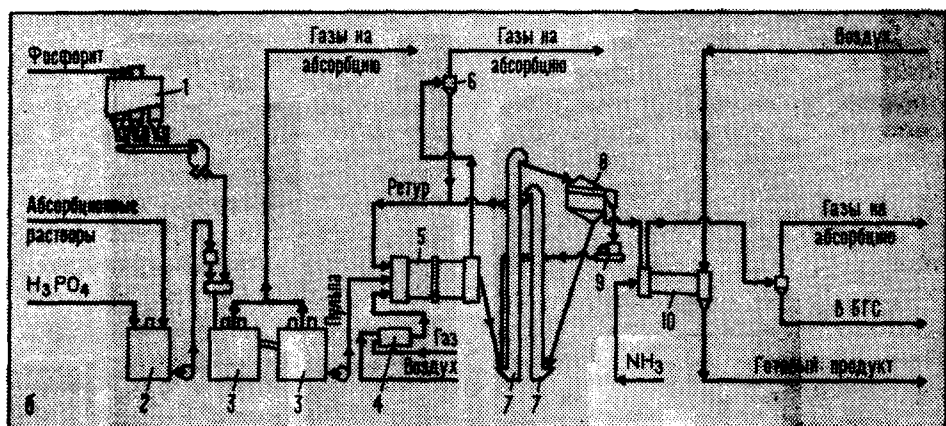
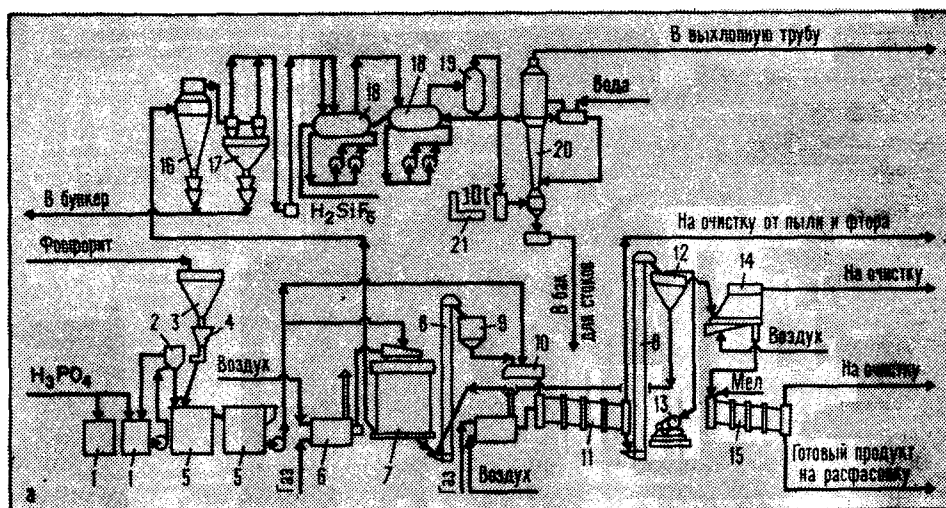
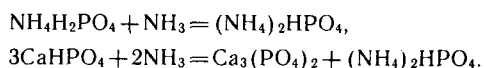


Рис. 3-28. Схемы получения гранулированного двойного суперфосфата поточным методом: а — с распылительной сушилкой: 1 — приемные баки H_3PO_4 ; 2, 4 — дозаторы; 3, 9 — бункеры; 5 — реакторы; 6 — топка; 7 — распылительная сушилка; 8 — элеваторы; 10 — двухвалковый смеситель-гранулятор; 11 — сушильный барабан; 12 — грохот; 13 — дробилка; 14 — охладитель гранул; 15 — брызгоуловитель; 20 — абсорбер; 21 — вентилятор; б — с аппаратом БГС: 1 — бункер; 2 — сборник; 3 — реакторы; 4 — топка; 5 — аппарат БГС; 6 — циклон; 7 — элеваторы; 8 — грохот; 9 — дробилка; 10 — аммонизатор

По мере увеличения расхода аммиака протекают следующие реакции:



Изменение отношения водорастворимой и усвояемой P_2O_5 к общей P_2O_5 в зависимости от свободной кислотности в двойном суперфосфа-

те показано на рис. 3-30. Показатели технологического режима производства двойного суперфосфата поточным способом представлены в табл. 3,12.

Технологическая схема процесса представлена на рис. 3-28,б. Особенностью этого процесса является то, что гранулирование и сушка пульпы двойного суперфосфата осуществля-

Таблица 3,12. Показатели производства двойного суперфосфата по непрерывному многоретурному способу с применением распылительной сушилки

Показатель	Значения показателя
Разложение фосфатного сырья	
Тонина помола фосфорита — содержание частиц крупнее 0,071 мм, %, не более	20
Концентрация фосфорной кислоты, % P_2O_5	29—34
Норма фосфорной кислоты, % (от стехиометрической)	100
Температура пульпы в реакторах, °C	65—90
Содержание свободной фосфорной кислоты в пульпе, % P_2O_5	15
Продолжительность разложения фосфата в реакторах, ч, не менее	1
Степень заполнения реакторов при содержании в фосфорите 4—6 % CO_2 , %	50—60
Содержание в пульпе, %:	
P_2O_5 (общ.)	30,3—33,8
P_2O_5 (усв.)	26,6—29,4
P_2O_5 (вод.)	26,3—29,0
P_2O_5 (своб.)	14,2—16,8
H_2O	36—41
Примерный солевой состав пульпы ¹⁾ из кингисеппского фосфорита, %:	
Ca (H_2PO_4) ₂ ·H ₂ O	25
Mg (H_2PO_4) ₂ ·H ₂ O	4
CaSO ₄ ·2H ₂ O	4
RPO ₄ ·2H ₂ O	2
P_2O_5 (своб.)	13—15
H_2O	40—43
неразложившийся фосфорит	8—9
Сушка пульпы в распылительной сушилке	
Производительность распылительной сушилки ($D=9$ м, $H=8$ м) по пульпе, т/ч	10—12
Влажность, %:	
пульпы	41—43
продукта на выходе из сушилки	3—5
Степень разложения концентрата в пульпе, %	47—51
Температура, °C:	
газов:	
на входе в сушилку	525—580
на выходе из сушилки	120—130
продукта после сушилки	95—105
Выход газов, тыс. м ³ /ч	23—25
Удельный влагосъем сушильных камер, кг/(м ³ ·ч)	8—9
Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/т влаги	40—45
Оптимальная скорость газов в газораспределительном устройстве, м/с	18—28
Степень выделения фтористых соединений, %	50—60
Пылеунос из распылительной сушилки, %	1,0—1,5
Запыленность газов, выходящих из сушилки, г/м ³	2
Фракционный состав продукта из сушилки, %:	
частицы менее 1 мм	80
частицы более 1 мм	20
Насыпная плотность продукта из сушилки, т/м ³	0,80—0,85
Содержание в высушенном продукте, %:	
P_2O_5 (общ.)	47—48
P_2O_5 (усв.)	45,3—46,2
P_2O_5 (вод.)	43—44
P_2O_5 (своб.)	10—12
Продолжительность гранулирования, мин	1,5—3,0
Доля пульпы, подаваемой на гранулирование, %	36—38
Частота вращения валов двухвального смесителя, об/мин	45—50
Влажность шихты на выходе из гранулятора, %	11—13

¹⁾ Теплоемкость пульпы, полученной при разложении концентрата кингисеппского фосфорита фосфорной кислотой (19,7 % P_2O_5), $c_p=2,35$ Дж/(г·K), или 0,56 кал/(г·°C).

Показатель	Значения показателя
Гранулирование, сушка и охлаждение продукта	
Температура, °С:	
шихты при гранулировании	75—80
газов на входе в сушильный барабан	600—800
газов на выходе из сушильного барабана	120—130
продукта на выходе из сушильного барабана	90—100
продукта после холодильника	40—45
Скорость движения газов в сушильном барабане, м/с	2—5
Степень заполнения сушильного барабана, %	20
Разрежение в сушильном барабане, Па	150
Частота вращения сушильного барабана, об/мин	3—6
Степень выделения фтора, %	50—60
Влажность суперфосфата после сушки, %	3—4
Концентрация P_2O_5 (своб.) в высушенном продукте, %	9—10
Выход товарной фракции продукта, %	75—80
Гранулометрический состав готового продукта, %:	
от 1 до 4 мм, не менее	90
от 4 до 6 мм, не более	5
менее 1 мм, не более	5
Коэффициент разложения фосфорита в готовом продукте, %	80
Содержание в продукте после сушки в барабане, %:	
P_2O_5 (общ.)	46,9—47,9
P_2O_5 (усв.)	45,5—46,5
P_2O_5 (водн.)	44,1—45,3
P_2O_5 (своб.)	9,0—10,0
H_2O	3,5—4,0
Нейтрализация продукта мелом	
Содержание в меле, %:	
$CaCO_3$, не менее	95
H_2O	3
частиц крупнее 0,2 мм, %, не более	3
Расход мела при содержании в продукте 8—10 % P_2O_5 (своб.), %	4—5
Расход омасливающего вещества, кг/т	1,3—1,5
Температура омасливающего вещества, °С	70—80
Продолжительность нейтрализации в барабане, мин	10—15
Содержание в продукте после нейтрализации, %:	
P_2O_5 (своб.)	4,5—4,7
P_2O_5 (усв.)	44
P_2O_5 (вод.)	41—42
Нейтрализация продукта аммиаком	
Расход аммиака:	
кг/кг P_2O_5 (своб.)	0,24
кг/т суперфосфата	19,9
Содержание аммиака в продукте при его нейтрализации до 3,5—5 % P_2O_5 (своб.), %	0,9—1,2
Температура аммонизируемой смеси, °С:	
при отводе тепла воздухом	85—90
без отвода тепла	120—130
Доля аммиака, уходящего с охлаждающим воздухом, %	10
Содержание в нейтрализованном продукте, %:	
P_2O_5 (общ.)	46,2—47,1
P_2O_5 (усв.)	45,0—45,9
P_2O_5 (водн.)	38,3—39,0
P_2O_5 (своб.)	3,5—5,0
NH_3	0,9—1,2
H_2O	3,5—4,0

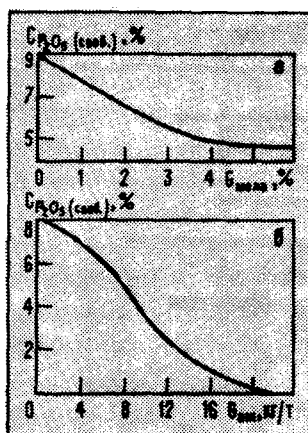


Рис. 3-29. Зависимость содержания P_2O_5 (своб.) в двойном суперфосфате от количества подаваемого мела (а) и аммиака (б)

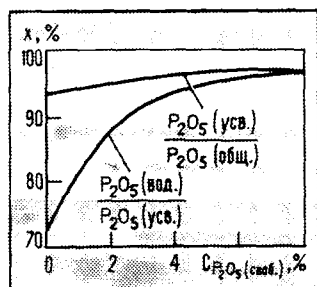


Рис. 3-30. Зависимость соотношения форм P_2O_5 в двойном суперфосфате от содержания P_2O_5 (своб.)

ются в одном аппарате — БГС [25, 28, 29]. Показатели производства гранулированного двойного суперфосфата по поточной схеме (в последовательности, соответствующей стадиям процесса) приведены ниже:

Обогащенный суперфосфат [119].

Физико-химические основы процессов получения обогащенного суперфосфата — взаимодействия природного фосфата со смесью серной и фосфорной кислот — аналогичны основам процесса получения простого суперфосфата.

Соотношение между кислотами должно быть таким, чтобы обеспечивались схватывание пульпы и высокая скорость разложения фосфата. Загустевание пульпы происходит при тем большем содержании воды в системе, чем больше отношение в ней содержания серной и фосфорной кислот. Оно зависит также от степени взаимодействия реагентов.

Образование загустевающей пульпы происходит лишь при определенной для каждого соотношения серной и фосфорной кислот концентрации P_2O_5 в жидкой фазе к концу I стадии.

Ниже рассмотрены составы смесей в системе $H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O$, образующие с апатитовым концентратом схватывающиеся пульпы.

На рис. 3-31 показаны наименьшие (кривая 1) и наибольшие (кривая 2) концентрации растворов в смеси в зависимости от соотношения $H_2SO_4:H_3PO_4$, при которых происходит схватывание реакционной массы. При малом (15—20 %) и большом (свыше 55 %) содержании серной кислоты в первоначальной смеси кислот степень разложения апатита уменьшается вследствие снижения активности ионов водорода в первом случае и неблагоприятных условий для кристаллизации продук-

Концентрация фосфорной кислоты, % P_2O_5	27—35
Температура разложения, °C	90—100
Время разложения, мин	60—90
Кратность ретур, масс. ч. на 1 масс. ч. готового продукта	1—2
Температура газа в БГС, °C:	
на входе	550—650
на выходе	115—130
Температура продукта после аммонизации, °C	40—45
Содержание свободной кислоты в продукте после аммонизации, %	4—5
Отношение P_2O_5 (уств.): P_2O_5 (общ.), %	70—75
Содержание P_2O_5 (общ.), %	41—47

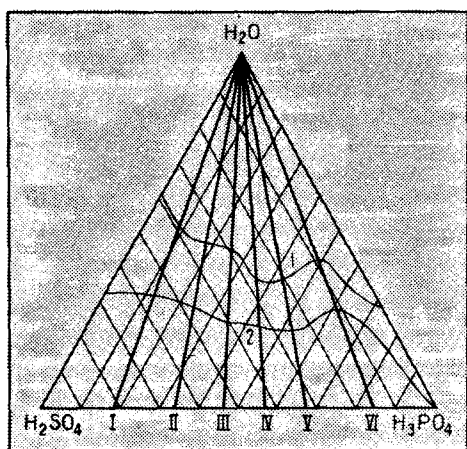


Рис. 3-31. Область концентраций растворов системы $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (1,2), образующих с апатитовым концентратом схватывающуюся пульпу

та реакции (сульфата кальция) — во втором. Область образования загустевающей пульпы с достаточно высокой степенью разложения апатита при любых соотношениях кислот характеризуется концентрацией ионов водорода в пределах 0,9—1,2 %.

Содержание воды в системе является одним из критериев, характеризующих условия схватывания массы. Допустимые пределы содержания воды, в которых происходит схватывание пульпы, изменяются в зависимости от соотношения H_2SO_4 и H_3PO_4 . При отношении этих кислот, близком к 1:1 (по массе), схватывание массы происходит при содержании в системе воды примерно от 24 до 43 %; при больших и меньших соотношениях допустимое содержание воды (см. рис. 3-31) изменяется в сторону уменьшения (на величину от 16 до 7 %).

Показатели технологического режима разложения фосфата смесью кислот в производстве обогащенного суперфосфата: концентрация фосфорной кислоты 30—32 % P_2O_5 ; концентрация серной кислоты 75—76 % H_2SO_4 ; доля фосфорной кислоты в серной 10—16 %; суммарная норма кислот 71—73 масс. ч. на

100 масс. ч. апатита; содержание воды в смеси 34—38 %; содержание P_2O_5 (усв.) в суперфосфате после складского дозревания и обычной дообработки 23—24 %.

Описание основных аппаратов приведено в разд. 3.1.4.

3.2.4. Технологические расчеты [132]

Коэффициент разложения. В производстве двойного суперфосфата процесс переработки фосфатного сырья складывается из двух фаз. В I фазе из фосфатного сырья получают фосфорную кислоту, во II — при разложении фосфатного сырья фосфорной кислотой — двойной суперфосфат. Фосфатное сырье, участвующее во второй фазе, называют вторичным, а степень извлечения P_2O_5 на этой стадии характеризуется коэффициентом разложения вторичного фосфата.

Коэффициент разложения вторичного фосфата определяется по формуле:

$$K_{\text{разл}} = \left\{ [\text{P}_2\text{O}_5(\text{ф}) - \text{P}_2\text{O}_5(\text{общ.}) - \text{P}_2\text{O}_5(\text{усв.})] B \right\} \cdot 100 / \text{P}_2\text{O}_5(\text{ф}),$$

где $\text{P}_2\text{O}_5(\text{ф})$ — содержание P_2O_5 во вторичном фосфате, %; $\text{P}_2\text{O}_5(\text{общ.})$ — содержание общей P_2O_5 в удобрении, %; $\text{P}_2\text{O}_5(\text{усв.})$ — содержание усвояемой P_2O_5 в удобрении, %; B — выход двойного суперфосфата.

Выход двойного суперфосфата. Под выходом понимают массу двойного суперфосфата, получаемого из единицы массы апатита или фосфорита:

$$B = [\text{CaO}(\text{ф}) + n_{\text{P}_2\text{O}_5} \text{CaO}(\text{к}) / \text{P}_2\text{O}_5(\text{к})] / \text{CaO}(\text{пр.}),$$

где $\text{CaO}(\text{ф})$ — содержание CaO в фосфате, %; $n_{\text{P}_2\text{O}_5}$ — норма фосфорной кислоты, масс. P_2O_5 на 100 масс. ч. фосфата; $\text{P}_2\text{O}_5(\text{к})$ — содержание P_2O_5 в исходной кислоте, %; $\text{CaO}(\text{к})$ и $\text{CaO}(\text{пр.})$ — содержание CaO в фосфорной кислоте и в продукте, %.

Содержание CaO в фосфорной кислоте составляет 0,1—0,2 % и оказывает незначительное влияние на конечный результат, поэтому в практических условиях для расчета выхода применяют упрощенную формулу:

$$B = \text{CaO}(\text{ф}) / \text{CaO}(\text{пр.}).$$

Зная выход, можно рассчитать процентное содержание солей и отдельных компонентов в двойном суперфосфате.

Расчет состава продукта. Содержание общей P_2O_5 в удобрении:

$$\% \text{P}_2\text{O}_5(\text{общ.}) = [n_{\text{P}_2\text{O}_5} + \text{P}_2\text{O}_5(\text{ф})] / B.$$

Содержание усвояемой P_2O_5 :

$$\% \text{P}_2\text{O}_5(\text{усв.}) = [n_{\text{P}_2\text{O}_5} + \text{P}_2\text{O}_5(\text{ф})] K_{\text{разл}} / B.$$

Содержание оксида кальция:

$$\% \text{CaO} = \frac{\text{CaO}(\phi) + [n_{\text{P}_2\text{O}_5} \text{CaO}(\kappa)] / \text{P}_2\text{O}_5(\kappa)}{B}$$

Содержание общего фтора:

$$\% \text{F} = \frac{\text{F}(\phi) + [n_{\text{P}_2\text{O}_5} \text{F}(\kappa)] / \text{P}_2\text{O}_5(\kappa)}{B} (1 - K_{\text{обесфл}}),$$

где $\text{F}(\phi)$ — содержание фтора, масс. ч. на 100 масс. ч. фосфата; $\text{F}(\kappa)$ — содержание фтора в кислоте, %; K — степень удаления фтора в газовую фазу.

Уравнения, связывающие содержание общей и усвояемой P_2O_5 , оксида кальция, фтора и другие показатели, могут быть использованы для проверки достоверности экспериментальных или аналитических данных.

Расчет расходных коэффициентов. Расход P_2O_5 кислоты в т на 1 т усвояемой P_2O_5 продукта:

$$n_{\text{P}_2\text{O}_5} / [n_{\text{P}_2\text{O}_5} + \text{P}_2\text{O}_5(\phi) K_{\text{разл}}].$$

Расход P_2O_5 фосфата в т на 1 т усвояемой P_2O_5 продукта

$$\text{P}_2\text{O}_5(\phi) / [n_{\text{P}_2\text{O}_5} + \text{P}_2\text{O}_5(\phi) K_{\text{разл}}].$$

Около 80 % общей суммы удельных затрат P_2O_5 на выработку 1 т усвояемой P_2O_5 в производстве двойного суперфосфата приходится на фосфорную кислоту и только около 20 % P_2O_5 — на вторичный фосфат.

Выход ретура. Выходом ретура в производстве гранулированного суперфосфата называют отношение массы ретура к суммарной массе продуктов (ретура и готового продукта), полученных в результате рассева высушенного продукта.

Выход ретура (Р) вычисляется по формуле (в %):

$$P = (a + bd) 100/c,$$

где a и b — содержание фракций —1 мм и +4 мм в материале, выходящем из сушильного барабана, %; c — содержание фракции —1 мм в ретуре, %; d — выход фракции —1 мм при дроблении крупной фракции, %.

Исходными данными для расчета эффективности дробления служат следующие величины, определяемые ситовым анализом: K — содержание фракции +4 мм в материале, поступающем на дробление, %; m — содержание фракции +4 мм в материале после дробления, %; n — содержание фракции —1 мм в материале после дробления, %.

Эффективность (Э) дробления вычисляют по формуле:

$$\text{Э} = \frac{K - m}{K} 100.$$

Выход фракции —1 мм при дроблении (d) определяют по формуле:

$$d = \frac{n}{K - m} 100.$$

Выход ретура, рассчитанный по этой методике, получается несколько завышенным, но

в допустимых для практических расчетов пределах.

Для расчета выхода ретура в общем виде, учитывающего все стороны протекания процесса гранулирования, предложена следующая методика. Расчет ведется на 1 т готового продукта. Для удобства расчета приняты обозначения: Γ — количество готового продукта (1 т); P_m — циркулирующий в системе мелкий ретур, т на 1 т готового продукта; P_k — циркулирующий в системе крупный ретур, т на 1 т готового продукта; K_1 и M_1 — содержание в продукте из сушильного барабана фракций +4 и —1 мм, %; K_2 и M_2 — содержание в готовом продукте фракций +4 и —1 мм, %; K_3 и M_3 — содержание в мелком ретуре фракций +4 и —1 мм, %; K_4 и M_4 — содержание в продукте, поступающем на дробление фракций +4 и —1 мм, %; K_5 и M_5 — содержание в продукте после дробления фракций +4 и —1 мм, %.

Уравнение баланса для крупной фракции (+4 мм) имеет вид:

$$(\Gamma + P_m) K_1 + P_k K_5 = \Gamma K_2 + P_m K_3 + P_k K_4.$$

Решая уравнение относительно P_m при $\Gamma = 1$, находим:

$$P_m = \frac{(K_2 - K_1) + P_k (K_4 - K_5)}{K_1 - K_3}.$$

Балансовое уравнение для мелких фракций (—1 мм) примет вид:

$$(\Gamma + P_m) M_1 + P_k M_5 = \Gamma M_2 + P_m M_3 + P_k M_4.$$

Решая уравнение относительно P_k при $\Gamma = 1$, будем иметь:

$$P_k = \frac{P_m (M_3 - M_1) + (M_2 - M_1)}{M_5 - M_4}.$$

Подставив найденное значение P_k в ранее полученное уравнение для P_m , после арифметических преобразований получим:

$$P_m = \frac{(M_1 - M_2)(K_4 - K_5) + (K_1 - K_2)(M_5 - M_4)}{(M_3 - M_1)(K_4 - K_5) + (M_5 - M_4)(K_1 - K_3)}.$$

Количество материала, циркулирующего (на 1 т готового продукта) в системе с мелким ретуром, равно:

$$Q_1 = 1 + P_m.$$

Количество материала, циркулирующего на 1 т готового продукта в системе элеватор — грохот — дробилка — элеватор, равно:

$$Q_2 = 1 + P_m + P_k.$$

Грузооборот системы (в т/ч) определяются умножением полученных значений Q_1 и Q_2 на часовую выработку готового продукта в тоннах.

Выход ретура (Р, %) равен:

$$P = \frac{P_m}{1 + P_m} 100.$$

3.3. Фосфорное удобрение медленного действия

Гранулированное фосфорное удобрение медленного действия содержит P_2O_5 в быстро- и медленнодействующих формах, т. е. оно обладает продленным действием. Это позволяет обеспечить растения усвояемыми фосфатами во всех фазах его роста и развития. Схема получения этого удобрения поточным способом с применением аппарата БГС приведена на рис. 3-32. Показатели технологического режима производства суперфоса из кингисеппского фосфорита представлены в табл. 3,13. Расход сырья на 1 т P_2O_5 : 0,588 т фосфорной кислоты (100 % P_2O_5); 0,48 т кингисеппского флотационного концентрата.

Химический состав продукта из кингисеппского флотоконцентрата: 37—39 % P_2O_5 (общ.); 24,5—25,5 % P_2O_5 (усв.); 20—21 % P_2O_5 (вод.); 2,5—3,0 % P_2O_5 (своб.); 2—3 % H_2O ; P_2O_5 (вод.) / P_2O_5 (общ.) = 45—55%.

3.4. Преципитат (дикальцийфосфат)

Преципитат является продуктом взаимодействия извести (известняка) с фосфорной кислотой.

3.4.1. Свойства удобрительного и кормового продуктов

Преципитатом называется фосфорное удобрение, состоящее в основном из цитратнорастворимого дикальцийфосфата $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$. Технический преципитат бывает в различной степени загрязнен другими солями — фосфатами железа и алюминия, гипсом, фторидом и карбонатом кальция и др. Содержание P_2O_5 (цит.) в техническом преципитате достигает 40 %.

Преципитат получают в виде порошка белого или кремового цвета осаждением из фосфорнокислых растворов известковым молоком или водной суспензией измельченного

известняка с последующим отфильтровыванием, сушкой и измельчением.

Он может существовать в виде монетита $CaHPO_4$ (триклинные кристаллы плотностью 2,89 т/м³) и брушита $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (моноклинные кристаллы плотностью 2,31 т/м³); они содержат соответственно 52,17 и 41,25 % P_2O_5 ; 41,22 и 32,59 % CaO ; 6,61 и 5,23 % H_2O (конст.); 0 и 20,93 % H_2O (крисст.).

В системе $CaO-P_2O_5-H_2O$ до 36 °С стабилен брушит, при более высокой температуре — монетит [119]. Брушит осаждается из фосфорнокислых растворов при 40—50 °С как метастабильная фаза, выше 50 °С выделяется безводная соль — монетит [113, 119, 123].

На рис. 3-33 показана растворимость метастабильной фазы $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ и стабильной $CaHPO_4$ при 40 °С, а на рис. 3-34 — скорость полиморфного превращения $CaHPO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaHPO_4$. Потеря кристаллизационной воды при фазовом превращении брушита в растворах вызывает заметное [до 50 % (отн.)] уменьшение содержания усвояемой P_2O_5 (цит.) в продукте [128]. При очень малых концентрациях P_2O_5 (рН раствора от 6,4 до 8,0 и выше) в твердой фазе системы $CaO-P_2O_5-H_2O$ появляются более основные фосфаты. Температура и скорость дегидратации брушита при сушке зависят от давления, величины кристаллов, способов осаждения и т. д. [123]. Дегидратация брушита сушкой снижает содержание P_2O_5 (усв.) только на 10 % (отн.). Нагревание дикальцийфосфата до 175 °С и выше вызывает отщепление конституционной воды с образованием неусвояемого пирофосфата кальция.

При переработке фосфоритов Каратау преципитат содержит от 3 до 8 % P_2O_5 (вод.). Он обладает малой гигроскопичностью (при 7,5 %-ной влажности гигроскопическая точка равна 84 %, балл по шкале Пестова 1,2); хорошо рассеивается, при влажности 9 % совершенно не рассеивается. Плотность его равна 0,86—0,87 т/м³. Данные о рассеиваемости по шкале Пестова (R) и угол откоса (α) преципитата различной влажности (C_{H_2O}) приведены ниже:

C_{H_2O} , %	1,0	5,0	7,0	9,0
R , баллы	5,9	1,5	1,1	0
α , град, мин	44° 15'	40° 10'	46° 50'	47° 50'

Преципитат нейтрален, поэтому не разрушает тару. Он пригоден для получения смешанных удобрений.

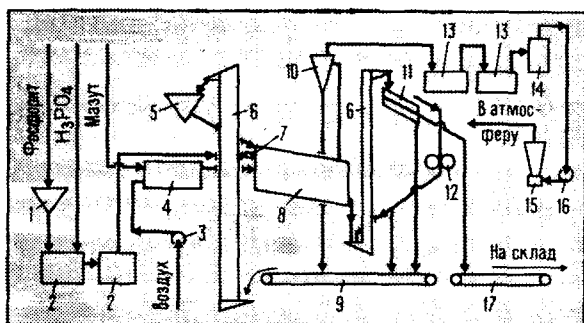


Рис. 3-32. Схема получения суперфосфата поточным способом с аппаратом БГС:

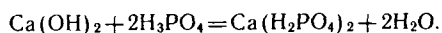
1 — дозатор флотационного концентрата; 2 — реактор; 3 — дутьевой вентилятор; 4 — топка; 5 — бункер; 6 — элеватор; 7 — форсунка; 8 — БГС; 9 — ленточный транспортер; 10 — одиночный циклон; 11 — грохот; 12 — дробилка; 13 — скрубберы Дойля; 14 — брызгоуловитель; 15 — аэромикс; 16 — вентилятор; 17 — конвейер

Высокая стоимость преципитата ограничивает его применение как удобрения: стоимость 1 т P_2O_5 (усв.) в двойном суперфосфате примерно в 2,2 раза меньше, чем в преципитате. Поэтому преципитат получают обычно лишь из фосфорнокислых растворов, являющихся отходами других производств [135].

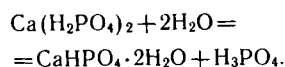
Технический преципитат в различной степени загрязнен примесями фосфатов магния, железа и алюминия, сульфатами и карбонатами кальция, кремнефторидами и др. Фосфаты полуторных оксидов, присутствующие в удобрительном преципитате, примерно в 2 раза менее эффективны, чем дикальцийфосфат.

3.4.2. Физико-химические основы производства

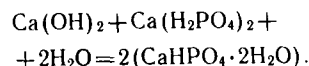
Химизм процесса. В начале процесса известь или известняк полностью растворяются, образуя монокальцийфосфат:



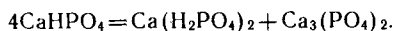
В дальнейшем, по мере нейтрализации фосфорной кислоты, монокальцийфосфат инконгруэнтно разлагается с выделением в осадок дикальцийфосфата:



Монокальцийфосфат также реагирует с новыми порциями извести или известняка:



Избыток извести сверх теоретического массового отношения $CaO:P_2O_5$ в дикальцийфосфате (равного 0,79 и соответствующего рН раствора 6,3) приводит к разложению дикальцийфосфата:



Примеси, содержащиеся в фосфорной кислоте, также реагируют с известью или известняком, например:

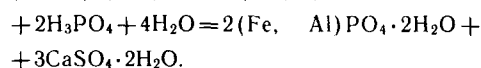
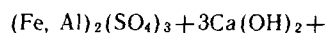
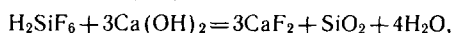
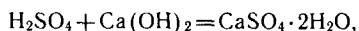


Диаграмма процесса осаждения дикальцийфосфата из фосфорной кислоты. В основе процесса преципитирования дикальцийфосфата лежит диаграмма состояния системы $CaO - P_2O_5 - H_2O$.

Условия преципитирования фосфорной кислоты концентрацией 20 % P_2O_5 (точка S') известковым молоком, содержащим 12 % CaO (точка S), и кислоты концентрацией 25 % P_2O_5 (точка R') суспензией известняка с отношением Ж:Т, равным 1,5:1 и концентрацией CaO около 22 % (точка R) показаны на диаграмме системы $CaO - P_2O_5 - H_2O$ при 40 °С (рис. 3-35). При преципитировании состав системы изменяется вдоль соединительных прямых SS' и RR' .

В равновесных условиях при нейтрализации кислоты до образования насыщенного раствора в точках a и a' жидкая фаза, состоящая из свободной H_3PO_4 и $Ca(H_2PO_4)_2$, должна стать насыщенной по отношению к $CaHPO_4$. Практически насыщение наступает позже, в точках b и b' на метастабильной ветви ML растворимости твердой фазы $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$. Для ее кристаллизации необходимо образование растворов, пересыщен-

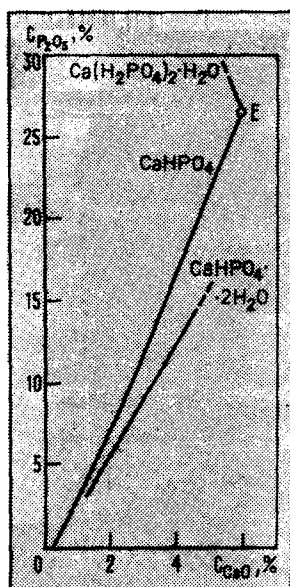


Рис. 3-33. Растворимость метастабильной фазы $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и стабильной фазы CaHPO_4 в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при 40°C

ных метастабильной фазой. Интенсивное образование дикальцийфосфата начинается в момент полной нейтрализации первого иона водорода фосфорной кислоты (точки C и C'), т. е. при растворении половинного количества оксида кальция, затрачиваемого на осаждение преципитата.

Кристаллизация дикальцийфосфата происходит в результате разложения монокальцийфосфата из-за инконгруэнтности состава равновесных его растворов по отношению

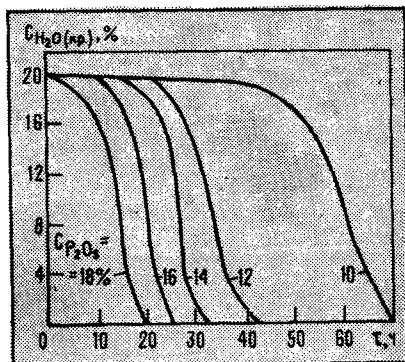


Рис. 3-34. Изменение фазового превращения $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в безводную соль во времени при 40°C и различной концентрации P_2O_5 в жидкой фазе, равновесной с двухводной солью

к составу твердых фаз (луч растворения монокальцийфосфата ONN' проходит вне поля кристаллизации этой соли). В указанных точках степень разложения монокальцийфосфата [135, 136] составляет соответственно 32,6 и 36,1 %.

Изучение системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$ при 60°C показало, что растворимость дикальцийфосфата резко снижается под влиянием образующегося CaF_2 (см. рис. 3-35).

Осаждение дикальцийфосфата из раствора фосфорной кислоты, содержащего до 15 % MgO по отношению к P_2O_5 , должно быть рассмотрено при помощи диаграммы системы $\text{MgO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ [7].

Таблица 3.13. Показатели производства суперфоса

Показатель	Значения показателя
Норма H_3PO_4 , масс. ч. на 100 масс. ч. кингисепского фосфорита	34—35
Концентрация ЭФК, % P_2O_5	25—27
Температура, $^\circ\text{C}$:	
пульпы	60—90
газов:	
на входе в БГС	700—900
на выходе из БГС	95—105
продукта на выходе из БГС	85—95
Давление воздуха на форсунку, кПа:	
по центру	202,6—253,3
по периферии	202,6—253,3
Производительность системы при оптимальном режиме процесса, т/ч	12—13
Гранулометрический состав продукта из БГС, %:	
фракция с размером гранул +4 мм	2—5
1—4 мм	70—90
—1 мм	8—25

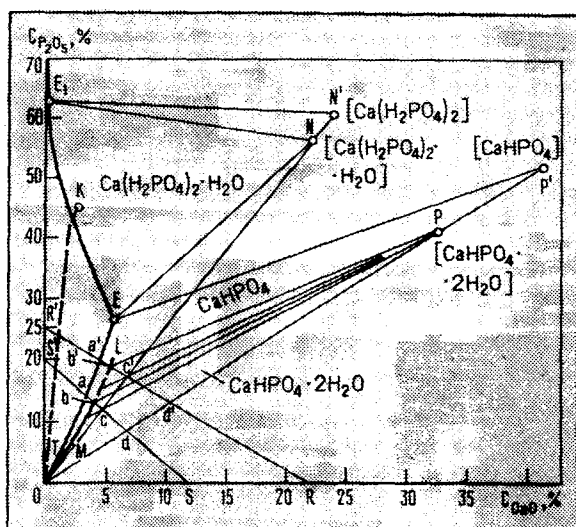


Рис. 3-35. Диаграмма процесса осаждения дикальцийфосфата из фосфорной кислоты:

OE — стабильная и ML — метастабильная ветви изотермы системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при 40°C ; KT — ветвь растворимости CaHPO_4 в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$ при 60°C

Кинетика реакции преципитирования. Реакция нейтрализации фосфорной кислоты известковым молоком протекает с высокой скоростью. Медленное введение известкового молока, высокая дисперсность частиц извести и интенсивное перемешивание уменьшают образование «местных пересыщений» — образование трикальцийфосфата и обволакивание им непрореагировавших еще частиц извести.

Известняк реагирует с фосфорной кислотой более медленно. Скорость осаждения преципитата известняком определяется скоростью разложения последнего фосфорной кислотой. Поэтому плотные разновидности природных известняков измелячают до величины частиц $0,075-0,060$ мм, менее плотные породы — до $0,10-0,075$ мм.

Кристаллизация дикальцийфосфата начинается после прибавления 50 % извести от стехиометрического количества (pH 3—3,2). При последующем введении извести pH постепенно возрастает до 4,8, при котором первый водородный ион фосфорной кислоты полностью нейтрализуется.

Нейтрализация фосфорной кислоты известняком осложняется обильным выделением диоксида уг-

лерода с образованием в слое пены очень мелких кристаллов дикальцийфосфата.

При раздельном введении суспензии известняка (в первый и третий преципитаторы) выделяются крупные кристаллы дикальцийфосфата (длиной до $100-150$ мкм и до 50 мкм шириной), большей частью собранные в конгломераты. При раздельном введении известкового молока образуются кристаллы примерно таких же размеров, но более тонкие.

Важным условием получения крупнокристаллического дикальцийфосфата является медленное приливание известкового молока или суспензии известняка к фосфорной кислоте.

При осуществлении преципитирования при 20°C осаждаются мелкие кристаллы, с повышением температуры до $40-60^\circ\text{C}$ размеры кристаллов увеличиваются. При увеличении температуры преципитирования выше 60°C кристаллы дикальцийфосфата резко изменяют свою форму и размеры, появляются мелкие зернышки неправильной формы.

Кислотность раствора также влияет на кристаллизацию дикальцийфосфата. Вначале преципитирования при высокой кислотности (до pH 4,6—4,8) образуются круп-

ные кристаллы дикальцийфосфата в виде шестигранников. При дальнейшем снижении кислотности раствора образующиеся кристаллы постепенно меняют свой вид. В более щелочной среде (при pH 6,2) осаждаются бесформенные мелкие кристаллы в виде сплошной хлопьевидной массы, которая плохо фильтруется и плохо оседает.

При значительном содержании в фосфорной кислоте Fe_2O_3 и кремнефтористых соединений кристаллическая структура преципитата ухудшается. При применении известняка вместо извести для осаждения преципитата значительно улучшается его кристаллическая структура.

Остаточное содержание P_2O_5 в растворе может быть доведено до 0,2—0,3 %. Большая степень осаждения P_2O_5 известковым молоком достигается при высокой дисперсности частиц извести (не крупнее 0,15 мм).

Таблица 3,14. Показатели производства преципитата

Показатель	Значения показателя
Разложение известняка	
Концентрация кислоты, % P_2O_5	48—50
Температура кислоты, °C	80—85
Отношение $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ при осаждении преципитата	0,7—0,8
Кратность ретура	(0,5—1) : 1
Продолжительность, мин:	
смешивания	3
процесса в реакторе	90
Температура продукта в реакторе, °C	45—50
Сушка преципитата	
Продолжительность сушки, мин	30—40
Температура, °C:	
топочных газов:	
на входе в барабан	550—600
на выходе из барабана	100—110
продукта на выходе из барабана	80—90
Содержание в преципитате, %:	
P_2O_5 (общ.)	45,7
P_2O_5 (цит.)	45,0
F	0,2
H_2O	3

Расчет коэффициента использования P_2O_5 фосфата. Этот коэффициент характеризует, какая часть P_2O_5 природного фосфата (в %) перешла в преципитат. Его рассчитывают по формуле:

$$K_{\text{исп}} = \frac{\text{P}_2\text{O}_5 (\text{прецип.}) \cdot Q (\text{прецип.}) \cdot 100}{\text{P}_2\text{O}_5 (\text{фосф.}) \cdot Q (\text{фосф.})},$$

где $\text{P}_2\text{O}_5 (\text{фосф.})$ — процентное содержание P_2O_5 в исходном фосфате; $\text{P}_2\text{O}_5 (\text{прецип.})$ — процентное содержание P_2O_5 в преципитате; $Q (\text{фосф.})$ — фактическая масса израсходованного фосфата; $Q (\text{прецип.})$ — масса полученного готового преципитата.

3.4.3. Способы и параметры производства

Технологический процесс и схема преципитирования определяются в основном концентрацией фосфорнокислых растворов.

Ретурная схема производства удобрительного преципитата приведена на рис. 3-36. По этой схеме подогретую фосфорную кислоту смешивают с мелом в горизонтальном смесителе, смесь направляют во вращающийся барабан для завершения реакции. Затем продукт высушивают и сепарируют; часть мелкой фракции возвращают в смеситель (ретур), а крупную фракцию ($> 0,5$ мм) измельчают в дезинтеграторе. Частицы размером $< 0,5$ мм поступают в рукавный фильтр, где воздух из сепаратора обеспыливается, а готовый продукт — на затаривание.

Показатели технологического режима производства удобрительного преципитата (разложение известняка экстракционной фосфорной кислотой в смесителе и реакторе барабанного типа) приведены в табл. 3,14.

3.5. Полифосфаты кальция

Конденсированные фосфаты кальция — это соединения, отвечающие общему составу $\text{Ca}_n\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ или $\text{Ca}_{n,2}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ [137—139]. Фосфорные удобрения, содержащие конденсированные фосфаты, имеют более высокое содержание фосфора. Изменяя степень конденсации и кристаллическое строение, можно ре-

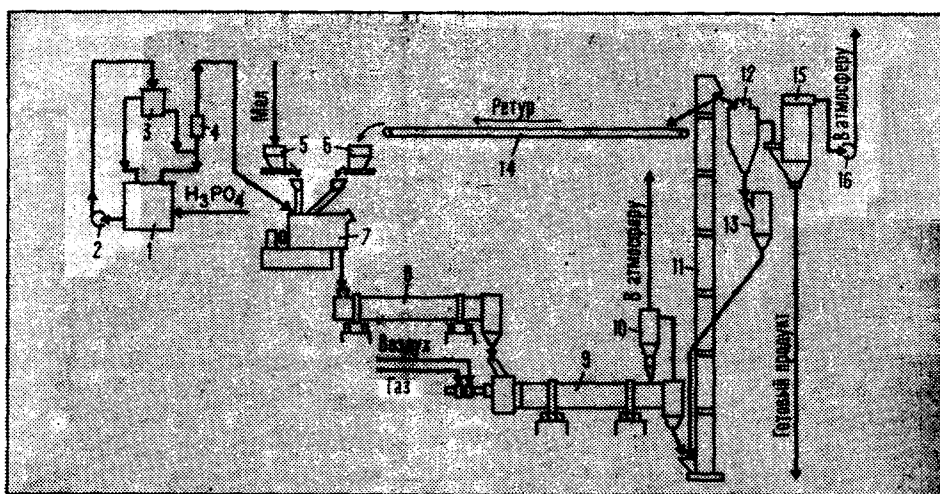


Рис. 3-36. Ретурная схема получения кормового преципитата без фильтрования:

1 — сборник фосфорной кислоты; 2 — насос; 3 — напорный бак; 4 — ротаметр; 5, 6 — бункеры для мела и ретура; 7 — смеситель; 8 — барабан-реактор; 9 — сушильный барабан; 10 — циклон; 11 — элеватор; 12 — воздушный сепаратор; 13 — приемник сепарируемого продукта; 14 — транспортер ретура; 15 — рукавный фильтр; 16 — вентилятор

гулировать растворимость полифосфатов кальция и тем самым повышать степень использования фосфора растениями. Основными компонентами полифосфатных удобрений являются пирофосфаты кальция.

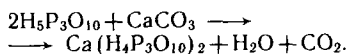
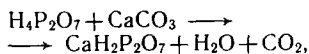
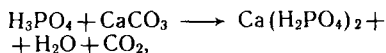
Физико-химические основы производства. При получении полифосфата кальция термической обработкой простого и двойного суперфосфата существенное влияние на процесс конденсации P_2O_5 в простом «камерном» суперфосфате оказывает температура.

Содержание конденсированных форм P_2O_5 зависит от скорости нагревания и времени выдержки при данной температуре. С ее повышением до $120^\circ C$ свободная фосфорная кислота взаимодействует с неразложившимся $Ca_5(PO_4)_3F$ с образованием $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$. При температуре выше $120^\circ C$ происходит инконгруэнтное превращение $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ с образованием пирофосфата кальция и обезвоживание фосфорной кислоты. В области $210^\circ C$ фосфорная кислота конденсируется с образованием полифосфорной кислоты. При дальнейшем нагревании полифосфорная кислота взаимодействует с неразложившимся фосфатным сырьем с образованием $Ca_{n-2}H_2P_nO_{3n+1}$.

При быстром нагревании суперфосфата ($30^\circ C/\text{мин}$) влага испаряется при $85\text{--}100^\circ C$. В области $120\text{--}155^\circ C$ выделяется кристаллизационная вода. При $180\text{--}200^\circ C$ наиболее

интенсивно удаляется структурная вода. При $150\text{--}220^\circ C$ образуются аморфные полифосфаты с $n=2\text{--}6$. Метафосфаты кальция образуются при $270\text{--}310^\circ C$. Выделение SO_3 (вследствие разложения $CaSO_4$) начинается при нагревании простого суперфосфата до $550^\circ C$. Наиболее интенсивно этот процесс идет при $875^\circ C$.

При получении полифосфатов кальция нейтрализацией ПФК известняком или мелом процесс нейтрализации описывается следующими уравнениями:



При получении полифосфатов кальция разложением фосфоритов кислотой с последующими сушкой пульпы и плавлением порошковидного продукта дегидратация ортофосфата кальция протекает по следующей схеме:

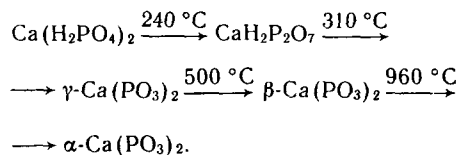


Таблица 3,15. Показатели производства полифосфатов кальция нейтрализацией ПФК

Показатель	Значения показателя
Нейтрализация полифосфорной кислоты	
Концентрация кислоты, % P_2O_5	73—77
Продолжительность процесса, ч	1
Температура, °С	150—160
Доля мела от полной его нормы, %	50
Гранулирование¹⁾	
Температура, °С	100—120
Доля мела от полной его нормы, %	50
Охлаждение, рассев и дробление	
Температура продукта после охлаждения, °С	25—35
Размер гранул готового продукта, мм	1—3

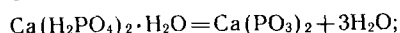
¹⁾ На этой стадии вводят весь аммиак на нейтрализацию свободной кислотности, мелочь от рассева и пыль от пылеуловителей.

Таблица 3,16. Показатели производства полифосфатов калия разложением фосфоритов

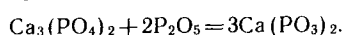
Показатель	Значения показателя
Разложение фосфоритов	
Концентрация фосфорной кислоты, % P_2O_5 , не менее	23
Содержание примесей в кислоте, %:	
MgO	1,5—2,0
R_2O_3	1,0—1,3
SO_3	2,0—4,5
F, не более	1,5
Содержание P_2O_5 в фосфоритной муке Каратау, %	25—26
Сушка пульпы и плавление продукта	
Температура, °С:	
сушки пульпы	200—300
размягчения и начала плавления порошка	800
плавления	1000—1200
воздуха	160—180
отходящих газов (из печи)	400—600
Разряжение в верхней части печи, кПа	29,4—49,0

Метафосфат кальция может быть получен различными способами:

обезвоживанием однозамещенных ортофосфатов при 275—300 °С [119]:



взаимодействием фосфорного ангидрида с трех- или двухзамещенными ортофосфатами при 1000—1200 °С:



Процесс осуществляют в шахтной печи, загружаемой кусковым или агломерированным фосфоритом. Через слой фосфорита проходят горячие газы, полученные при сжигании фосфора в камере сгорания, расположенной у основания печи. Образующийся метафосфат кальция в расплавленном состоянии стекает вниз, и его периодически выводят из печи. После быстрого охлаждения расплава водой образовавшиеся гранулы измельчают.

Метафосфат кальция имеет низкую растворимость в воде. Для перевода P_2O_5 в водорастворимую форму его подвергают гидратации в горячей подкисленной воде при 104—110 °С.

Способы и параметры производства. Конденсированные фосфаты получают различными способами: термической дегидратацией ортофосфатов, разложением фосфатного сырья полифосфорной кислотой, нейтрализацией полифосфорной кислоты известняком или мелом и др.

Показатели технологического режима процессов получения полифосфатов кальция нейтрализацией полифосфорной кислоты известняком или мелом приведены в табл. 3,15.

Газы, выделяющиеся на стадии гранулирования, очищают от аммиака полифосфорной кислотой и выбрасывают в атмосферу. Газы, выделяющиеся на стадии охлаждения, проходят систему сухой очистки, и их тоже выбрасывают в атмосферу. Пыль возвращают в процесс.

Показатели технологического режима процессов получения (рис. 3-37) полифосфатов кальция разло-

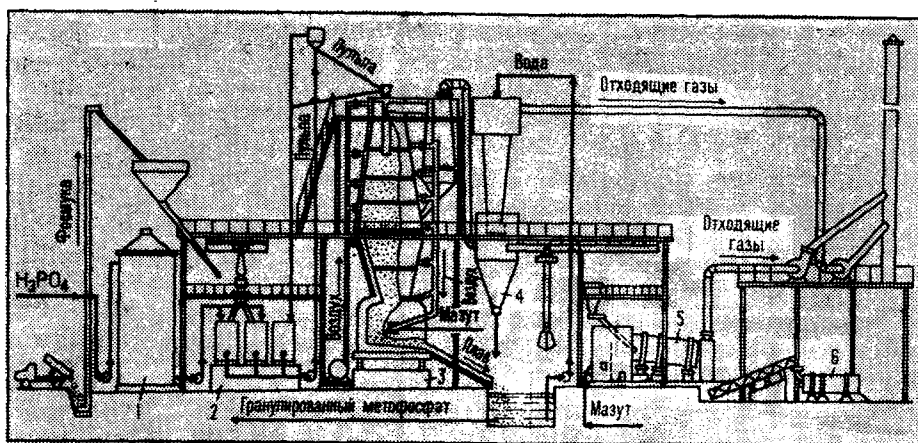


Рис. 3-37. Схема установки для производства полифосфатов из фосфоритов Каратау и экстракционной фосфорной кислоты:

1 — емкость для фосфорной кислоты; 2 — реакторы; 3 — сушильно-плавильная печь; 4 — скруббер; 5 — сушильный барабан; 6 — шаровая мельница

жением фосфоритов кислотой с последующей сушкой пульпы и плавлением порошковидного продукта [64] приведены в табл. 3,16.

Расплав, выходящий из печи, подвергают мокрой грануляции, затем сушке в сушильном барабане и размолу в шаровой мельнице. Отходящие газы и водяной пар вместе с пылью при 500—600 °С из печи поступают в систему двухступенчатой очистки — от пыли в бункероуловителе и затем в скруббер-конденсаторе. Газы, охлажденные до 50—80 °С, удаляют дымососом в атмосферу.

3.6. Термические фосфаты [119, 136, 140—142]

Термическими фосфатами называют фосфорсодержащие удобрения и кормовые средства, получаемые при высокотемпературной обработке природных фосфатов.

3.6.1. Виды и свойства продуктов

К термическим фосфатам относятся обесфторенные фосфаты, получаемые спеканием или сплавлением их с различными добавками: кремнеземом,

фосфорной кислотой, известняком; плавленые магниевые фосфаты — сплавлением с силикатами магния или доломитом; термофосфаты — сплавлением с щелочными соединениями. К этой же группе удобрений относят метафосфат кальция и фосфатные шлаки сталеплавильного производства — мартеновские и томасшлаки.

В качестве удобрений в СССР применяют только шлаки сталеплавильного производства. Получение удобрений из шлаков сводится к их дроблению и помолу. Обесфторенные фосфаты в настоящее время используют только как кормовые средства.

Магниевый плавленый фосфат в ряде стран используют как магниевое и фосфорное удобрение. Он может быть получен в любой плавильной печи: пламенной, циклонной или в рудно-термической. В Бразилии построено 5 установок общей мощностью 110 тыс. т/год. Производство магниевых плавленых фосфатов организовано также в Японии. Плавление производят в электропечах при 1350 °С. Плав закаливают и гранулируют водой, дробят и сушат. В СССР производство магниевых плавленых фосфатов и термофосфатов пока не организовано.

В термических фосфатах P_2O_5 содержится в лимонно- и цитратнорастворимых формах. Продукты щелочно-термической обработки природных фосфатов в измельченном виде являются высокоэффективными удобрениями, особенно для кислых почв, а также почв, бедных известью. Они оказывают подщелачивающее действие на почву и в ряде случаев

более эффективны, чем суперфосфат. В настоящее время производство термофосфатов в СССР отсутствует из-за дефицита соды. За рубежом термофосфаты выпускают в ограниченном количестве. Энергетический кризис во многих странах сдерживает их производство.

В термофосфатах, полученных из природных руд, отношение $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$, как правило, такое же, как и в исходном сырье. Таким образом, производство термофосфатов не связано с образованием отходов и необходимостью их последующей переработки. Кроме того, термофосфаты могут быть сами отходами других промышленных производств. К ним в первую очередь следует отнести шлаки сталеплавильного производства.

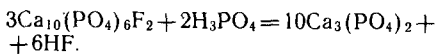
Основной эффект термической обработки природных фосфатов заключается в разрушении кристаллической решетки фторапатита и образовании α -трикальцийфосфата. Трикальцийфосфат $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ существует в виде двух модификаций. Кристаллическая β -модификация устойчива при температуре ниже 1180°C . Она не усваивается растениями. Напротив, α -модификация стабильна при температуре выше 1180°C и является формой, усвояемой растениями.

Цель термообработки природных фосфатов заключается в получении α -модификации трикальцийфосфата и стабилизации ее быстрым охлаждением, которая необходима, чтобы предотвратить переход α -модификации в β -модификацию. При переработке апатитов помимо трикальцийфосфата в состав обесфторенных фосфатов входит тетракальцийфосфат $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

Обесфторенные фосфаты, полученные из апатитового концентрата, содержат 20—70 % P_2O_5 в цитратнорастворимой форме. Обесфторенные фосфаты из каратауских фосфоритов и известняка в зависимости от соотношения между компонентами представляют собой твердые растворы переменного состава: силикокарнотита $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$, тетракальцийфосфата $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ или нагельшмитита $7\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$. Силикокарнотит наиболее растворим в лимонной кислоте и в нейтральном растворе лимоннокислого аммония.

Из анализа системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ следует, что увеличение концентрации P_2O_5 или CaO вызывает повышение температуры плавления. Для ее повышения к фосфатному сырью добавляют соответственно фосфорную кислоту или известняк.

Добавка фосфорной кислоты вызывает разложение фторапатита до монокальцийфосфата. В последующем при термической обработке происходит образование промежуточных соединений (мета- и пирофосфатов кальция), которые реагируют с фторапатитом. Конечным продуктом взаимодействия является трикальцийфосфат:



Плавленные магниевые фосфаты получают сплавлением природных фосфатов с силикатами магния или доломитом. Доломит применяют при высоком содержании SiO_2 в природных фосфатах. Плавленные магниевые фосфаты состоят из фосфатов кальция и силикатов магния. Содержание в них фтора не оказывает большого влияния на содержание P_2O_5 (усв.). Магниевые плавные фосфаты содержат примерно 19,5—22,5 % P_2O_5 (общ.); 19—21 % P_2O_5 (лим.); 9—14 % MgO ; 30 % CaO ; 23 % SiO_2 ; 7,5 % R_2O_3 ; 1,8 % F.

После измельчения плавные магниевые фосфаты обладают хорошими физическими свойствами. Продукт негигроскопичен, не слеживается, не пылит, не токсичен, пожаро- и взрывобезопасен.

Удобный магниевый фосфат можно транспортировать насыпью в специализированных саморазгружающихся закрытых вагонах, а также в крытых железнодорожных вагонах. Его можно упаковывать в пятислойные бумажные мешки по ГОСТ 2226—75, полиэтиленовые мешки по ГОСТ 17811—78 или в клапанные мешки. Бумажные мешки должны быть прочно зашиты машинным способом, полиэтиленовые мешки — заварены. Температура продукта при отгрузке насыпью и перед затариванием в бумажные и полиэтиленовые мешки должна быть не более 50°C . Размер гранул после охлаждения не должен превышать 3 мм. Для частиц такого размера отношение P_2O_5 (лим.) : P_2O_5 (общ.) не превышает 70 %; для частиц мельче 1 мм это отношение находится в пределах 90—95 %.

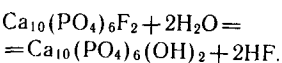
Ориентировочные агрохимические требования к магниевым плавным фосфатам сводятся к следующему: содержание P_2O_5 (лим.) должно быть 21 ± 1 %, MgO (усв.) — $10,5 \pm 1$ %; доля гранул от 0,25 до 1 мм должна быть не менее 85 %, гранул менее 0,25 мм — не более 10 %.

При получении термофосфатов взаимодействием природных фосфатов с содой и кремнеземом протекает реакция замещения CaO на Na_2O с образованием ренанита. Замещенный кальций взаимодействует с кремнеземом, образуя ортосиликат кальция.

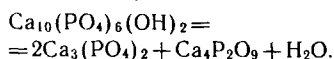
Фосфаты и силикаты кальция и натрия образуют силикофосфаты: $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ или $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$. При недостатке или отсутствии SiO_2 , а также при избытке CaO образуется тетракальцийфосфат $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Силикофосфаты кальция и натрия, а также тетракальцийфосфат растворимы в лимонной кислоте и в цитрате аммония.

3.6.2. Физико-химические основы производства

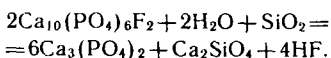
Процесс гидротермической переработки фторапатита проходит в 2 стадии. Вначале при $1400\text{—}1440^\circ\text{C}$ происходит изоморфное замещение фторапатита на гидроксилapatит:



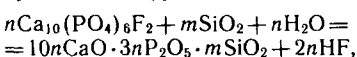
В дальнейшем под воздействием высокой температуры (выше 1440 °С) происходит разложение гидроксилатапата на три- и тетракальцийфосфат:



При введении в шихту кремнезема гидроксилатапатит разлагается на фосфат и силикат кальция:



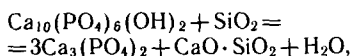
Из мольного отношения SiO_2 : $2\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 60/(2 \cdot 1004) \approx 0,03$ видно, что для проведения этой реакции достаточно, чтобы в шихте находилось около 3 % SiO_2 . В фосфоритах Каратау содержание SiO_2 существенно превышает 3 %. Суммарная реакция процесса обесфторивания может быть представлена уравнением



где n и m — переменные величины, зависящие от состава исходной шихты и обуславливающие фазовый состав продукта.

Анализ системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ показывает, что в ней существуют фосфатные минералы, обладающие значительно большей растворимостью в растворе лимонной кислоты и в цитратно-аммиачном растворе, чем в природных фосфатах.

Кремнезем энергично вступает в реакцию с фторатапатитом при 1400 °С и выше. В присутствии кремнезема разложение гидроксилатапата протекает с образованием α-трикальцийфосфата и силикатов кальция



которые образуют силикофосфаты. Стабилизирующая роль кремнезема заключается в том, что ионы SiO_3^{2-} связывают кальций в силикат и тем самым предотвращают обратный переход последнего в гидроксилатапатит. В присутствии кремнезема снижается температура перехода α-модификации трикальцийфосфата в β-форму, а также существенно снижается скорость этого перехода. При добавлении к природному фосфату кремнезема скорость перехода α → β настолько низка, что возможно медленное охлаждение плава (спека) на воздухе.

При обесфторивании в расплаве за счет увеличения температуры равновесие сдвигается в сторону выделения HF в газовую фазу. Кроме того, обесфторивание в расплаве позволяет увеличить скорость диффузионного процесса.

Наибольшая скорость процесса достигается при отношении $\text{SiO}_2:\text{CaO} = 0,38$. Дальнейшее увеличение содержания SiO_2 вызывает образование кристаллитной корки на поверхности расплава, препятствующей контакту водяного пара с фосфоритом. Скорость обесфторивания обусловлена скоростью диффузии фтора (в виде иона или соединения)

из глубины слоя расплавленной массы к ее поверхности. Гранулы, полученные при обработке фосфатного сырья фосфорной кислотой, обладают большей пористостью, чем при гранулировании сульфитно-спиртовой бардой.

Скорость обесфторивания зависит от скорости химической реакции и скорости диффузии реагирующих веществ. Улучшение аэродинамических условий позволяет снизить внешнее диффузионное сопротивление. Однако в связи с требуемым низким содержанием фтора в готовом продукте аппараты «идеального смешения», например кипящего слоя, следует делать многозонными. Наилучшими для получения обесфторенных фосфатов являются аппараты «идеального вытеснения».

Для жидкофазных методов получения обесфторенных фосфатов процесс характеризуется высокой скоростью. Обесфторивание ускоряется при увеличении температуры процесса, концентрации водяного пара и интенсивности перемешивания расплава и топочных газов. Однако технологический принцип «идеального вытеснения» в этом случае также должен соблюдаться.

При сплавлении природных фосфатов с породами, содержащими водный силикат магния (серпентин $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и другие минералы, например оливин $2(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, получаются магниевые фосфаты, температура плавления которых колеблется в пределах 1250—1350 °С.

Исследованиями не обнаружено химического взаимодействия между исходными компонентами: магний не встраивается в решетку силикофосфатов кальция. Его действие связывают с образованием легкоплавких магниевых силикатов, способствующих уменьшению вязкости расплавов и препятствующих кристаллизации фторатапата. Таким образом, превращение фосфорита в лимоннорастворимую форму обусловлено образованием аморфного стекловидного расплава.

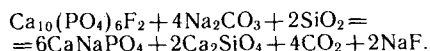
В системе $\text{RO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ минимальной кристаллизационной способностью обладают стекла с мольным отношением $\text{MgO}:\text{CaO} = 2$. В этих условиях кристаллизуются фосфаты кальция и алюминия. В производстве плавящихся магниевых фосфатов обесфторивание происходит в незначительной степени: не более 10 % фтора выделяется в газовую фазу.

При расстекловывании возможно образование апатитовой структуры, что значительно снижает содержание P_2O_5 (усв.). Для сохранения высокого содержания этой формы необходимо быстрое охлаждение расплава. С этой целью плавление шихты ведут при 1450—1500 °С, что соответствует перегреву примерно на 150 °С. За счет перегрева существенно снижаются вязкость расплава и размер частиц, образующихся при гранулировании расплава большой струей воды.

Сущность процесса получения термофосфатов заключается во взаимодействии при сплавлении или спекании природных фосфатов с щелочными солями, благодаря чему P_2O_5 фосфата переводят в лимонно- или цитратно-

растворимую форму. В качестве щелочей использовали соду, сульфаты и бисульфаты, а также природные силикаты и карбонаты (полевой шпат, лейцит, фonoлит, известняк и др.).

Образование лимоннорастворимого термофосфата при спекании природных фосфатов с содой представлено уравнением образования ренанита:



Из приведенных соотношений видно, что на 1 моль P_2O_5 необходимая норма соды должна быть не менее 1 моль. Обычно норма соды находится в пределах 1,2—1,25 моль на 1 моль P_2O_5 . Норму кремнезема рассчитывают на связывание избыточного по отношению к составу ренанита оксида кальция. Следует иметь в виду, что при переработке низкокачественных руд содержание кремнезема может оказаться завышенным. Для устранения образования силиката натрия к природному фосфату необходимо добавить известняк. Добавление кремнезема и известняка к природному фосфату крайне нежелательно, так как это связано со снижением концентрации полезных компонентов в готовом продукте.

Хлориды натрия и калия для получения термофосфатов не применяют, так как при температуре технологического процесса они возгоняются. Применение сульфатов весьма усложняет технологический процесс спекания. При спекании фосфатов с сульфатами в шихту добавляют кокс, в качестве восстановителя для образования $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})$ через промежуточный продукт — $\text{Na}_2\text{S}(\text{K}_2\text{S})$.

При окислении сульфида до сульфата возможна обратная реакция превращения кальцийнатрийфосфата в апатит. Такая реакция ретроградации P_2O_5 наиболее полно протекает при 600—900 °С. По этой причине целесообразно быстрое охлаждение клинкера до температуры 400 °С.

Процесс взаимодействия природного фосфата с сульфатами протекает при больших избытках последнего компонента. Готовый продукт загрязняется сульфатами и сульфидами. В окислительной среде возможен местный перегрев, оплавление фосфатной породы и связанное с этим нарушение технологического режима — кольцообразование. Кислые шлаки мартеновского производства, получаемые по способу Бессемера, в сельском хозяйстве практически не применяются в связи с низким содержанием в них P_2O_5 и незначительной растворимостью P_2O_5 в цитратных растворах.

Шлак фосфатный сталеплавильный для удобрений выпускают согласно ТУ 14-11-147—78. Фосфатный шлак марок ШФ-10 и ШФ-7 изготавливают путем размола сталеплавильных шлаков, получаемых при выплавке стали из высокофосфористого чугуна.

До настоящего времени нет единого мнения о составе фосфатного вещества шлаков. Предполагают, что фосфат томас-

шлака находится в форме трикальцийфосфата $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, тетракальцийфосфата $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ в виде минерала хильгенштокита, а также в виде силикокарнотита $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$, который можно представить в виде $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9 \times \times \text{CaSiO}_3$. Часть P_2O_5 может быть связана в виде основного фосфата железа. Не исключено существование в томасшлаке стедита $3(3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) \cdot 2\text{CaO}(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$ и томасита $6\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$.

3.6.3. Способы и параметры производства

Обесфторенные фосфаты производят двумя способами: при температурах спекания или плавления. Выбор способа обесфторивания определяется составом и свойствами исходного сырья, в первую очередь температурами деформации и плавления. Гидротермическую переработку фосфатов, переходящих в жидкоплавкое состояние при высоких температурах (выше 1300 °С), осуществляют в спеке, а фосфатов, плавящихся ниже этой температуры, — в расплаве.

В настоящее время в промышленном масштабе реализовано два процесса получения обесфторенных кормовых фосфатов: твердофазный — во вращающихся печах и жидкофазный — в аппаратах циклонного типа.

Процесс получения обесфторенных фосфатов во вращающихся печах состоит из следующих стадий (рис. 3-88): смешение апатита и оборотной пыли с фосфорной кислотой и водой; гранулирование шихты; прокаливание гранул; размол продукта; охлаждение, упаковка и отправка готового продукта потребителю; охлаждение топочных газов в котле-утилизаторе (выработка пара); пылеочистка газов; извлечение фтористых соединений из топочных газов и переработка их во фторсодержащие продукты.

В отечественной промышленности для получения обесфторенных фосфатов во вращающихся печах применяют исключительно ковдорский апатитовый концентрат. Согласно ТУ 6-12-93—76 апатитовый концентрат Ковдорского ГОК должен содержать не менее 34 % Са и 36 % P_2O_5 , не более 5 % MgO и 0,5—1 % H_2O . В соответствии с ГОСТ 3584—73 остаток на сите № 0071К должен быть не более 60 %. Фактически он содержит 36—39 % P_2O_5 ; 50—53 % СаО; 1,5—5 % MgO ; 0,8—1 % F; 2—6 % CO_2 . Его плотность и насыпная плотность составляют соответственно 3,0 и 1,85 т/м³.

Из-за неоднородности минералогического и химического состава ковдорского апатитового концентрата при взаимодействии с фосфорной кислотой могут образовываться вещества, плавящиеся при низких температурах, что приводит к кольцообразованию во вращающейся печи и нарушению технологического процесса. В этих условиях особое значение приобретают необходимость усреднения апа-

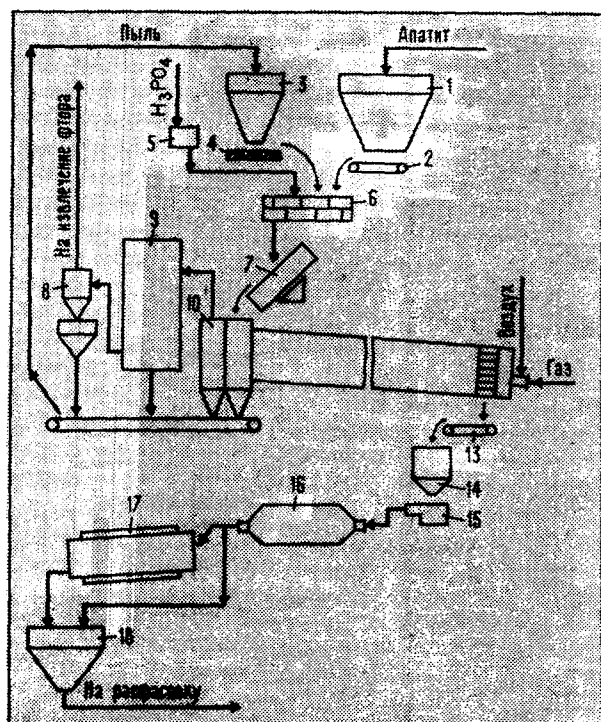


Рис. 3-38. Схема производства обесфторенных фосфатов во вращающейся печи:

1 — бункер для апатита; 2 — весовой дозатор; 3 — бункер для пыли; 4 — винтовой питатель; 5 — дозатор фосфорной кислоты; 6 — двухвальный смеситель; 7 — тарельчатый гранулятор; 8 — циклон; 9 — котел-утилизатор; 10 — пыльная камера; 11 — вращающаяся печь; 12 — рекуператор; 13 — конвейер; 14 — бункер для клинкера; 15 — качающийся питатель; 16 — мельница; 17 — холодильный барабан; 18 — бункер склада готовой продукции

титового концентрата в условиях ГОК и точность дозирования компонентов.

Ковдорский апатитовый концентрат гранулируют с применением фосфорной кислоты, которую добавляют, исходя из необходимости получения массового отношения $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5 = 1,18-1,20$, что соответствует мольному отношению этих компонентов, равному 3. Это позволяет снизить температуру обесфторивания до $1200-1250^\circ\text{C}$. Готовый продукт содержит примерно 41 % P_2O_5 , растворимого в 0,4 %-ном растворе HCl , и 0,2 % фтора.

Показатели технологического процесса * производства обесфторенных фосфатов во вращающейся печи диаметром 3,6 м и длиной 100 м (производительность по готовому продукту: проектная — 6 т/ч, достигнутая — 7,3 т/ч) приведены в табл. 3,17.

Материальный баланс на 1 т готового продукта (в кг) без учета сжигания топлива представлен на рис. 3-39 (потери условно отнесены к последней стадии производства), расходные коэффициенты — в табл. 3,18.

Процесс получения обесфторенных фосфатов методом плавления фосфатного сырья реализован в энерготехнологических агрегатах (ЭТА) производительностью 150 т/сут каждый (рис. 3-40).

В циклонную камеру подают фосфоритную муку, содержащую не менее 28 % P_2O_5 и около 15 % нерастворимого остатка. При

значительном отклонении от этого содержания нерастворимого остатка повышается температура плавления сырья, что приводит к нарушению технологического процесса (козлообразование). В верхней части циклона происходит сжигание природного газа в потоке воздуха. Загрузка фосфоритной муки составляет 7 т/ч, расход природного газа $3000-3200 \text{ м}^3/\text{ч}$, температура расплава на выходе из летки $1450-1480^\circ\text{C}$, выработка пара 20—30 т/ч. В настоящее время для повышения производительности технологической системы сжигание природного газа ведут воздухом в смеси с техническим кислородом.

Охлажденные газы из ЭТА направляются на очистку от пыли последовательно в циклон и электрофильтр. В последующих аппаратах из очищенных газов извлекают фтористые соединения.

Расплав, вытекающий из циклонной камеры, закачивают в обильном потоке воды. Закалка расплава необходима для получения продукта с высоким содержанием P_2O_5 , растворимого в 0,4 %-ном растворе соляной кислоты. Отделение образовавшихся гранул застывшего расплава от воды происходит в отстойном бассейне. Затем продукт обезвоживают в две стадии. На первой стадии вода из материала, вынутого из бассейна грейферным краном, стекает и самотеком возвращается в бассейн. На второй стадии материал высушивают в сушильном барабане. Затем продукт направляют на размола в шаровую мельницу и на упаковку в бумажные мешки.

* Данные ЛенНИИгипрохима.

Таблица 3,17. Показатели производства
обесфторенных фосфатов

Показатель	Значения показателя
Приготовление шихты	
Концентрация разбавленной фосфорной кислоты, % P_2O_5	$41 \pm 0,5$
Норма фосфорной кислоты, %	7
Соотношение $CaO : P_2O_5$ в шихте	1,18—1,20
Влажность гранулированной шихты, %	10—11
Размер гранул, мм	1—6
Гидротермическая переработка шихты	
Производительность по загрузке, т/ч	8
Температура, °C:	
топочных газов:	
на 18-ом м от точки загрузки	1050—1150
в пыльной камере	740—840
клинкера:	
в зоне спекания	1200—1250
на выходе из печи, не более	180
Расход природного газа, $m^3/ч$	1980
Очистка газа от пыли	
Температура на выходе из котла-утилизатора, °C	200—250
Содержание пыли в газе после циклона, $г/м^3$, не более	0,8

Наиболее перспективно получение магневых плавяных фосфатов из апатитового концентрата Ковдорского месторождения, который занимает важное место в балансе фосфатного сырья. Интерес представляет увеличение выхода P_2O_5 и использование другого полезного компонента сырья — MgO . Хвосты мокрой магнитной сепарации содержат 10—12 % P_2O_5 и 16—20 % MgO .

Переработку ковдорского апатита можно вести плавлением в рудотермической электрической печи или в плавильной печи при 1450—1550 °C.

Продукт, выходящий из плавильного агрегата, охлаждают и гранулируют струей воды

высокого давления, высушивают и (при необходимости) фракцию более 1,0 мм измельчают до заданных размеров. По аналогии с производством фосфора можно ожидать, что при гашении магневых плавяных фосфатов струей воды содержание фракции минус 0,25 мм составит 20 %, фракции минус 2 — плюс 0,25 мм — 55 %, фракции плюс 2 мм — 25 %. Из приведенных данных видно, что для получения продукта, удовлетворяющего требованиям сельского хозяйства по гранулометрическому составу, необходима установка измельчительного оборудования.

В удобрительном магневом плавяном фосфате из ковдорского апатитового концентрата может содержаться 15 % MgO (усв.) и 20 % P_2O_5 (лим.). В продукте такого состава можно ожидать содержания 48 % CaO , 5 % нерастворимого остатка (SiO_2), менее 0,5 % фтора.

Производство термофосфата аналогично производству портландцемента. Природный фосфат дробят и размалывают. При необходимости добавления кремнезема, известняка или иной породы их измельчают совместно с природным фосфоритом. Важно обеспечить тщательное перемешивание тонкоизмельченной фосфатной породы со щелочной солью, песком (или известью). Тонина помола фосфорита и щелочной соли должна быть в пределах 0,15—0,20 мм. Для снижения пылеуноса из печи шихту предварительно увлажняют. В зависимости от природы фосфатного сырья и щелочной соли влажность шихты поддерживают в пределах 10—20 %. Но и при применении влажной шихты пылеунос составляет 4—10 %.

Таблица 3,18. Расходные коэффициенты
на 1 т продукта

Показатель	Значения показателя
Апатитовый концентрат (36 % P_2O_5), т	1,08
Экстракционная фосфорная кислота (P_2O_5), т	0,075
Вода, m^3 :	
на получение питательной котельной воды	2
на подпитку водооборота	1,1
повторно используемая	1,8
Электроэнергия, кВт·ч	218,5
Сжатый воздух, m^3	324
Топливо (условное), кг	400
Пар (1,3 МПа, 210 °C), т	1,25

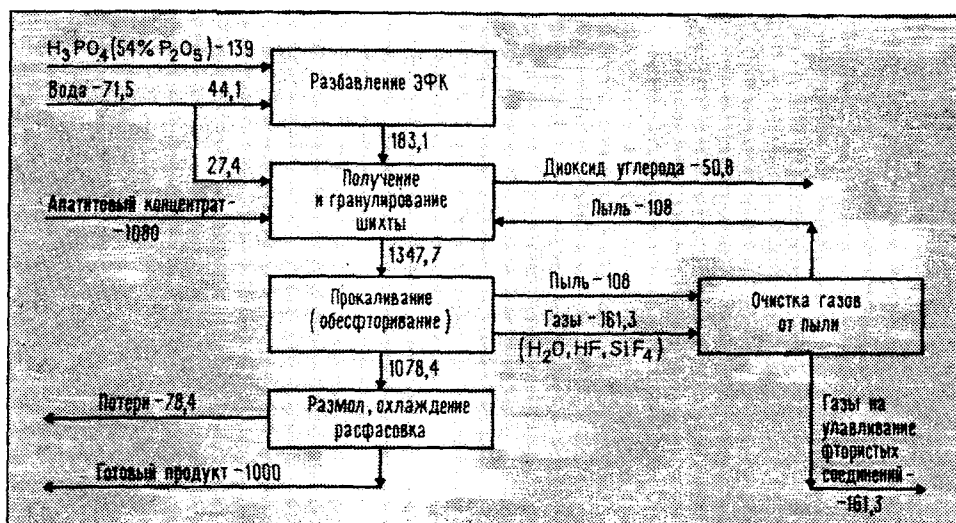


Рис. 3-39. Материальный баланс производства обесфторенных фосфатов во вращающейся печи

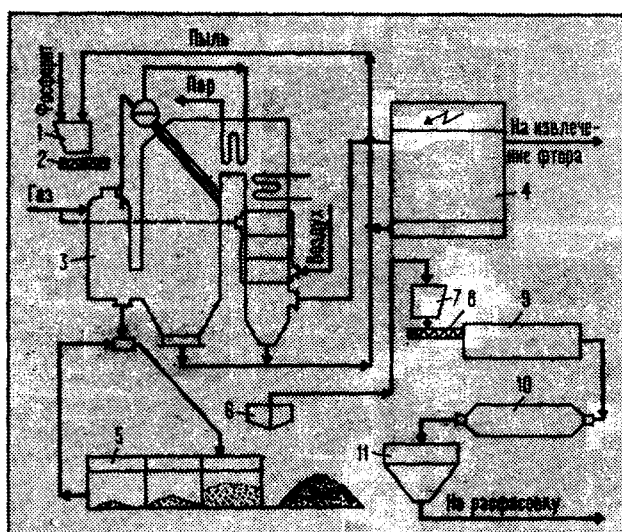


Рис. 3-40. Схема производства обесфторенных фосфатов в циклонной камере:

1 — бункер для фосфорита; 2 — питатель; 3 — энерго-технологический агрегат; 4 — электрофильтр; 5 — отстойный бассейн; 6 — грейферный кран; 7 — бункер для обесфторенного фосфата; 8 — питатель; 9 — сушильный барабан; 10 — мельница; 11 — бункер склада готовой продукции

Процесс спекания шикты проводят во вращающихся печах (типа цементных), работающих по принципу противотока. Температура спека примерно на $50^\circ C$ ниже температуры плавления. Обычно температуру материала поддерживают в пределах $1100-1250^\circ C$. Применяют печи длиной $35-60$ м и диаметром от $1,7$ до $3,0$ м. Производительность самой крупной печи не превышает 10 т/ч. Частота вращения барабана невелика — $0,75-1$ мин $^{-1}$. Печи футеруют огнеупорным кирпичом. Для удлинения времени пребывания материала в зоне спекания до $30-60$ мин

эту часть печи часто изготавливают большего диаметра, чем диаметр всего барабана.

Из печи материал выходит в виде мелкого клинкера. Для лучшего использования тепла и выравнивания температуры в зоне спекания обеспечивают теплообмен между материалом, выходящим из печи, и воздухом, поступающим на горение. Температура материала на выходе не превышает $600^\circ C$. Ориентировочный расход топлива составляет $15-20\%$ от выхода готового продукта. Готовый продукт охлаждают и измельчают в две стадии: дробление и измельчение до тонины помола $0,15$ мм.

3.6.4. Основные аппараты

В производстве обесфторенных фосфатов спеканием основным аппаратом является **вращающаяся печь** диаметром 3,6 м и длиной 100 м, выполненная из углеродистой стали и футерованная магнезитохромитовым и шамотным кирпичом. Наклон печи составляет 3,5 %. Частоту вращения можно варьировать в пределах 0,35—0,65 мин⁻¹. Привод печи осуществляется от электродвигателя мощностью 75 кВт. Для обогрева печи в горелках ВРГ сжигают природный газ. Печь снабжена 12 рекуператорами, в которых происходит охлаждение материала до 180 °С и одновременный нагрев воздуха до 150 °С. Печь с холодного конца оборудована пыльной камерой, в которой топочные газы в основном освобождаются от пыли перед их попаданием в **котел-утилизатор** марки РК-12/14Ф. Производительность печи до 7,3 т/ч.

Перед гранулированием шихта поступает в шнековый двухвальный смеситель размером 600×4800 мм. Сам **гранулятор** представляет собой тарелку диаметром 3,5 м с бортом высотой 0,7 м. Он выполнен из углеродистой стали и облицован листами из стали 10Х17Н13М2Т. Удельная его производительность составляет 1,5 т/(м²·ч).

Измельчение обесфторенного фосфата проводят в двухкамерной **шаровой мельнице** диаметром 2,6 м и длиной 13 м. В первой камере производится дробление и предварительное измельчение, во второй — помол. На три вращающиеся печи устанавливают одну шаровую мельницу.

Очистку дымовых газов после охлаждения в котле-утилизаторе осуществляют в **батареином циклоне**, состоящем из четырех элементов диаметром 2,0 м каждый.

Извлечение фтористых соединений проводят в двухступенчатом скоростном **пенном абсорбере** (АПС), орошаемом 0,7 %-ным раствором плавиковой кислоты. Санитарную очистку газов ведут в одноступенчатом **абсорбере**, орошаемом 1 %-ным раствором известкового молока.

Для охлаждения материала перед затариванием установлен **холодильный барабан** диаметром 2,2 м и длиной 20 м. Барабан установлен под углом 2°30' и вращается с частотой 4,3 об/мин. Для вращения барабана установлен электродвигатель мощностью 48 кВт. Производительность аппарата примерно 50 т/ч.

В производстве обесфторенных фосфатов во вращающихся печах широко распространение получил **пневмотранспорт** апатита и готового продукта. Система пневмотранспорта состоит из разгрузочного устройства инерционного типа, циклона, рукавного фильтра и концевого вентилятора.

В производстве обесфторенных фосфатов в расплаве основным технологическим аппаратом является **циклонная камера** ($d=1,6$ м, $L=2,8$ м, $V=5,4$ м³).

Энерготехнологический агрегат (ЭТА) помимо циклонной камеры с нижним выводом

газов включает радиационную камеру охлаждения продуктов горения, **пароперегреватель** и **воздухоподогреватель**. Трубы, образующие циклонную камеру и сборник расплава, включены в контур естественной циркуляции агрегата. Внутренняя поверхность циклонной камеры и сборника расплава ошпирована и покрыта хромомагнезитовой обмазкой, которая при работе заменяется гарниссажем.

3.6.5. Основные направления совершенствования производства

Наиболее важным в совершенствовании технологии является снижение расхода топлива в основном процессе.

Использование тепла отходящих газов для получения пара малоэффективно, так как на его получение расходуется значительно больше топлива, чем при специальном производстве пара на крупных ТЭЦ.

Наряду с существующими способами получения обесфторенных фосфатов во вращающихся и циклонных печах в последние годы ведутся работы по использованию аппаратов с кипящим слоем. Однако полупромышленные испытания твердофазного процесса получения обесфторенных фосфатов не дали обнадеживающих результатов. Опытными работами установлено, что на недостатки любого твердофазного процесса (низкая скорость процесса) накладываются высокие энергетические затраты на поддержание кипящего слоя. Высокая запыленность делает затруднительным использование тепла отходящих газов и получение высококачественных фтористых соединений. Интенсивное перемешивание материалов не позволяет проводить весь процесс в одной зоне во избежание перемешивания обесфторенного продукта и шихты.

Ведутся также работы по производству обесфторенных фосфоритов в расплаве (в конверторном аппарате). В конвертере высокая температура, определяющая кинетику процесса, сочетается с тесным контактом между газовой и жидкой фазами (диффузный фактор) и длительностью взаимодействия.

Опытные работы до настоящего времени не окончены. Тем не менее уже сейчас можно утверждать, что удельный расход топлива в конверторном процессе будет весьма близок к расходу его в циклонных печах, так как в обоих случаях температура расплава и температура отходящих газов практически одинаковы. Коэффициент избытка воздуха при работе с энерготехнологическим циклонным агрегатом весьма близок к теоретическому ($\alpha=1,02—1,03$), и улучшить этот показатель для конверторного агрегата, вероятно, не удастся. Конверторный агрегат требует большого расхода энергии на создание режима кипящего слоя расплава (выше, чем для твердых тел размером 2—3 мм). В конверторном процессе также неизбежно перемешивание продуктов разной степени обесфторивания.

Производство сложных удобрений

Способы получения сложных удобрений делятся на две основные группы: способы, базирующиеся на использовании фосфорных кислот; способы, основанные на азотнокислотном разложении природных фосфатов. Такое деление в известной мере условно, так как оба направления включают и смешанные способы, в которых в процессе разложения фосфатного сырья помимо основной используется также и вторая кислота. Существуют различные варианты указанных двух способов получения сложных удобрений. Основные из них будут рассмотрены, оценены и сопоставлены ниже.

В каждом цехе вырабатывают, как указано во введении, сложные удобрения только одной марки, поскольку изменение соотношения $N:P_2O_5$ приведет к уменьшению выработки либо азотных продуктов (а значит, и азотной кислоты и, возможно, аммиака, если его вырабатывают на данном предприятии), либо фосфорной кислоты (а при сернокислотном разложении фосфатного сырья — и серной кислоты) и к уменьшению выработки сложных удобрений в целом, что особенно значительно на отечественных предприятиях ввиду большой мощности соответствующих производств. Производство удобрений двух — трех марок, значительно отличающихся по составу, возможно при наличии на предприятии двух-трех цехов сложных удобрений (это возможно и при наличии в одном цехе нескольких технологических линий).

Из сказанного ясно, что для удовлетворения индивидуальных потребностей отдельных микрорайонов в комплексных удобрениях с отличным от типовых соотношением $N:P_2O_5:K_2O$, перед внесением состав

удобрений типовых марок должен быть скорректирован на местных тукосмесительных установках.

4.1. Фосфаты и полифосфаты аммония

Фосфаты и полифосфаты аммония составляют одну из основных групп сложных удобрений (наряду с нитрофосфатами). Они являются также основой для получения других комплексных удобрений (нитроаммофосфатов, карбоаммофосфатов, сложно-смешанных удобрений, тукосмесей, ЖКУ).

4.1.1. Виды и свойства продуктов

Ортофосфаты аммония. Эти соединения являются продуктами нейтрализации ортофосфорной кислоты аммиаком:

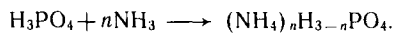


Диаграмма состояния системы $NH_3-P_2O_5-H_2O$ показана на рис. 4-1. В системе установлено присутствие $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$ и $(NH_4)_3PO_4 \cdot 3H_2O$. Показано, что в растворе может существовать более кислая соль состава $NH_4H_2PO_4 \cdot H_3PO_4$. Состав твердых фаз в эвтонических точках приведен в табл. 4,1.

Для производства удобрений используют только моно- и диаммонийфосфаты; присутствие других солей в продукте крайне нежелательно вследствие их высокой кислотности ($NH_4H_2PO_4 \cdot H_3PO_4$) или нестабильности при повышенных температурах [$(NH_4)_3PO_4$].

Свойства фосфатов аммония изучены весьма подробно и широко освещены в литературе [143, 144]. Важнейшие из них представлены в табл. 4,2.

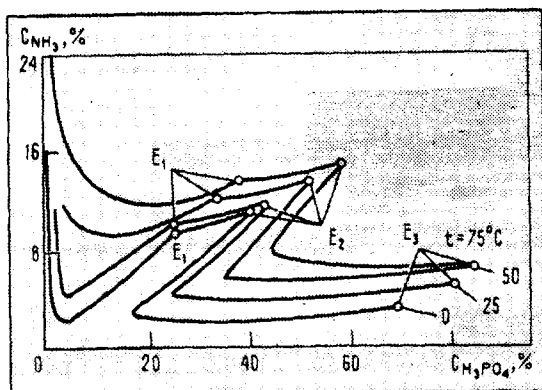


Рис. 4-1. Изотермы растворимости системы $\text{NH}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$

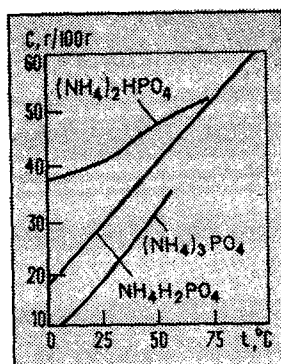


Рис. 4-2. Зависимость растворимости фосфатов аммония от температуры

Растворимость фосфатов аммония в зависимости от температуры приведена на рис. 4-2. Диаммонийфосфат образует устойчивые пересыщенные растворы [143], триаммонийфосфат растворяется в воде с разложением. Растворимость фосфатов аммония при различных

значениях мольного отношения $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ приведена на рис. 4-3. Там же приведены значения плотности, вязкости и pH растворов [145].

Наиболее устойчивым из фосфатов аммония в твердом состоянии является моноаммоний-

Таблица 4.1. Состав твердых фаз системы $\text{NH}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$

Температура, °C	Точки на рис. 4-1		
	E_1	E_2	E_3
0	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} +$ $+(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 +$ $+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 +$ $+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$
25	То же	То же	То же
50	»	»	»
75	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 +$ $+(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 +$ $+(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	»	»

Таблица 4.2. Свойства фосфатов аммония

Показатель	Фосфаты аммония		
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$
Форма решетки кристаллов	Объемно-центрированная тетрагональная	Моноклинная	Орторомбическая
Содержание, %:			
N	12,2	21,2	28,6
P_2O_5	61,8	53,8	48,3
Отношение N : P_2O_5	1 : 5,1	1 : 2,5	1 : 1,7
Плотность при 19 °C, т/м ³	1,803	1,619	—
Показатель преломления	1,479	1,53	—
Теплоемкость при 298 К, Дж/(моль·К)	142,4	182,13	230,1
Температура плавления, °C	192,0	Разлагаются	
Теплота плавления, кДж/моль	35,6	—	—
Теплота образования из элементов, кДж/моль	1451,8	1574,8	1673,0
Энтропия при 298 К, Дж/(моль·К)	152,06	—	—

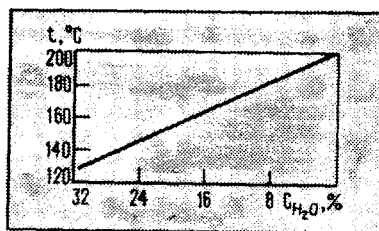
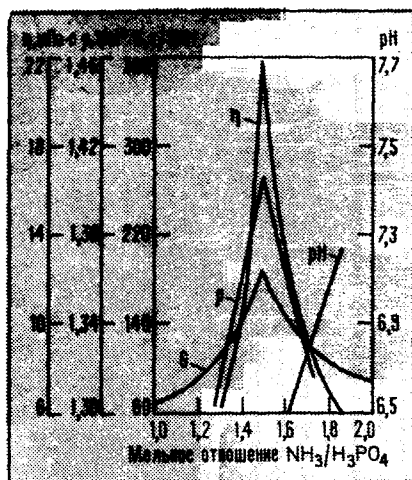


Рис. 4-4. Температуры кипения насыщенных растворов моноаммонийфосфата

Рис. 4-3. Зависимость свойств насыщенных растворов моно- и диаммонийфосфата от мольного отношения $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ (при 25 °C)

фосфат, при нагревании которого до 100 °C не наблюдается существенных потерь аммиака. Диаммонийфосфат при 70 °C заметно теряет аммиак и переходит в моноаммонийфосфат. Триаммонийфосфат разлагается уже при 30—40 °C. В табл. 4.3 приведены данные о давлении паров воды и аммиака над моноаммонийфосфатом [143].

Данные о давлении паров NH_3 над твердым диаммонийфосфатом приведены ниже [143]:

Температура, °C	50	70	90	100	110	120	130
Давление, Па	26,7	146,6	759,9	1213,2	2133,2	3652,0	6359,4

Температуры кипения насыщенных растворов моноаммонийфосфата [146] показаны на рис. 4-4. Превращения в твердых фосфатах аммония при нагревании исследованы в широком интервале температур (20—900 °C). На рис. 4-5 и 4-6 приведены термограммы для моно- и диаммонийфосфата [143]. На кривой дифференциально-термического анализа (ДТА) для моноаммонийфосфата наблюдается один эндотермический эффект — при 198 °C, соответствующий плавлению и одновременному началу разложения соли. На термограмме для $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ имеются два эндотермических эффекта — плавление и разложение диаммонийфосфата (175 °C) и моноаммонийфосфата (255 °C).

Таблица 4.3. Давление паров воды и аммиака над моноаммонийфосфатом

Температура, °C	Давление паров, Па		Температура, °C	Давление паров, Па	
	NH_3	H_2O		NH_3	H_2O
125,1	9,5	60,0	179,1	1822,5	9092,6
135,0	15,7	537,2	199,0	5516,9	$20,5 \cdot 10^3$
144,9	40,2	617,2	219,5	6803,4	$19,3 \cdot 10^3$
150,0	99,3	1000,0	299,5	$18,2 \cdot 10^3$	$17,9 \cdot 10^3$
160,7	163,7	1023,9	349,4	$20,9 \cdot 10^3$	$23,7 \cdot 10^3$
170,0	1350,3	5138,3			

Изучение продуктов диссоциации моноаммонийфосфата методами бумажной хроматографии и ИК-спектроскопии [147] показало, что разложение $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ протекает ступенчато ($2 \geq x \geq 1$) — см. стр. 180 (I). Константы скорости разложения при разной температуре [2] приведены в табл. 4.4.

Как видно из приведенной схемы, в процессе диссоциации образуются конденсированные фосфаты аммония.

Конденсированные фосфаты аммония. Эти соединения включают цепные и кольцевые фосфаты. В качестве минеральных удобрений на основе фосфорных кислот используют только полифосфаты аммония. Полифосфатами аммония (ПФА) называют аммонийные соли полифосфорных кислот. ПФА представляют собой смесь фосфатов разной степени полимеризации и соответствуют общим формулам $(\text{NH}_4)_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ и $(\text{NH}_4)_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$.

Все полифосфаты аммония построены из элементарных групп — см. стр. 180 (II).

В качестве удобрений используют ПФА, представляющие собой смеси орто-, пиро-, три-, а иногда и тетраформ. Свойства полифосфатов аммония определяются соотноше-



Вещество	Температура, °C							
	70	100	150	170	200	230	300	350
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	—	—	6,6	12	15,9	36	—	—
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	7,2	16,2	—	—	87,5	—	225	—
$(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$	—	7,5	—	—	67,0	—	165	220

Состав плава ПФА, %			Тем- пера- тура, К	Парциальное давление, кПа	
P ₂ O ₅ (общ.)	P ₂ O ₅ (орго)	N		P _{NH₃}	P _{H₂O}
65,4	28,4	6,3	531	—	30,70
			577	0,040	36,13
			599	0,240	—
			627	1,253	43,73
			673	10,600	48,54
66,2	20,2	8,3	473	—	3,47
			519	0,120	6,27
			571	1,360	22,8
			613	4,900	35,6
			640	12,950	—
68,5	0,0	10,5	673	31,060	—
			602	33,600	17,60
			493	0,080	—
			582	4,770	8,4
			633	30,700	14,13
			513	0,190	—
			549	1,010	5,73

При температуре 0 °С максимальное содержание P_2O_5 в растворе составляет 34,18 %.

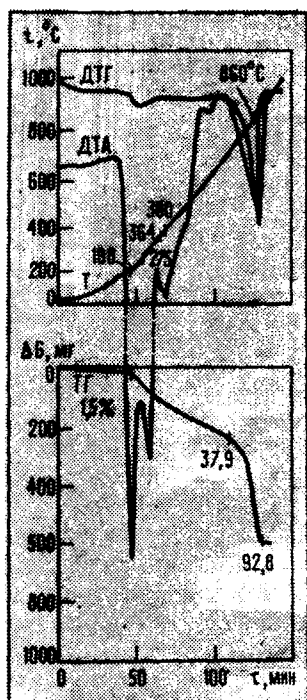


Рис. 4-5. Термограмма моноаммонийфосфата

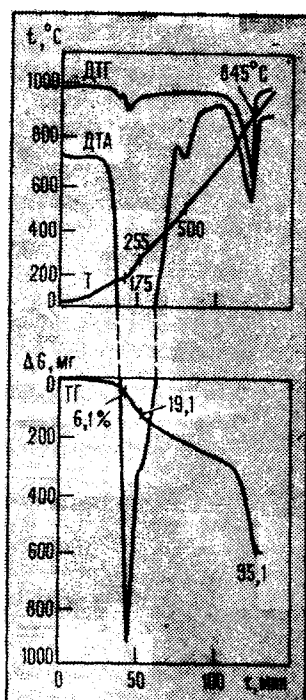


Рис. 4-6. Термограмма диаммонийфосфата

при 25 °C — 42,39 %. При этой температуре из насыщенного раствора в твердую фазу выделяются $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$.

В системе $\text{NH}_3 - \text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °C и низком pH из-за быстрого гидролиза равновесие не устанавливается, но в интервале pH 5,1—8,7 изотерма содержит три ветви: $(\text{NH}_4)_9\text{H}(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$. При 0 °C в интервале pH 2,5—8,3 осадок содержит четыре фазы: $(\text{NH}_4)_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$, $(\text{NH}_4)_9\text{H}(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_5\text{P}_3\text{O}_{10}$.

Хелатная способность полифосфатов [148] проявляется в том, что они препятствуют образованию труднорастворимых соединений поливалентных катионов или способствуют

пептизации осадка, содержащего поливалентный катион. По отношению к ионам кальция лучшей хелатной способностью обладают стекла, по отношению к ионам магния — триполифосфат, а по отношению к ионам железа — пирофосфат.

Физико-механические свойства фосфатов аммония, выпускаемых в промышленных масштабах в СССР, представлены в табл. 4.6.

Как видно из таблицы, фосфаты аммония относятся к малогигроскопичным, несслеживающимся продуктам, их можно транспортировать в

Таблица 4.6. Физико-механические свойства фосфатов аммония

Показатель	Аммофос		Диаммонийфосфат (кислота из апатита)
	кислота из апатита	кислота из фосфора Каратау	
Гигроскопическая точка, %	68—70	63—65	72—74
Слеживаемость		Не слеживается	
Прочность гранул, МПа	1,8—2,0	3,7—4,2	1,5—1,7
Угол естественного откоса при влажности 1 %, град	39	—	—

незатаренном виде и длительное время хранить без опасности существенного увлажнения.

4.1.2. Физико-химические основы производства

Физико-химические процессы, происходящие при получении фосфатов аммония, определяются в первую очередь реакциями нейтрализации фосфорной кислоты. Изменение состава пульпы фосфатов аммония при нейтрализации оказывает влияние на следующие важные для технологии характеристики:

изменение растворимости (усвояемости) готового продукта;

изменение реологических свойств пульпы;

изменение парциальных давлений NH_3 и F над пульпой.

Изменение растворимости в процессе аммонизации. Рассмотрим вначале процесс нейтрализации [150, 153] аммиаком чистой фосфорной кислоты (рис. 4-7).

При нейтрализации фосфорной кислоты концентрацией выше 50 % (например, из точки K) до мольного отношения $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,39$ равновесной твердой фазой является моноаммонийфосфат. Нейтрализованный комплекс (точка e) содержит 25 % NH_3 , 59 % H_3PO_4 и 30,75 % H_2O . Наибольшее количество твердой фазы соответствует $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,0$. При уменьшении и увеличении его (до 1,39) количество твердой фазы уменьшается. При $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,39$ (точка j) твердая фаза отсутствует. Нейтрализация слабых кислот (например, из точки N) приводит к образованию ненасыщенных растворов (без учета испарения воды из раствора).

Значительно более сложно протекает процесс аммонизации экстракционной фосфорной кислоты, содержащей различные примеси. Рассмотрим изменение солевого состава пульпы фосфатов аммония в зависимости от степени нейтрализации (значения pH) с учетом влияния примесей ЭФК.

Как уже отмечалось, растворимость фосфатов аммония для чистых растворов при увеличении $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ от 0,4 до 1,0 и от 1,45 до 2 уменьшается. В интервале мольных отношений от 1,0 до 1,45 (pH 4,5—5,8)

растворимость фосфата аммония увеличивается.

Серная кислота при аммонизации образует различные формы аммонийных солей. Первоначально при pH менее 3,0 в растворе образуются ультракислые аммонийные соли составов $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ и $\text{NH}_4\text{HSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, которые при дальнейшей нейтрализации распадаются. Наряду с моноаммонийфосфатом образуется малорастворимая двойная соль $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{HSO}_4$. С увеличением содержания иона HSO_4^- эта соль выпадает в осадок. Увеличение pH до 4,5 приводит к образованию сульфата аммония, концентрация которого в жидкой фазе увеличивается (с одновременным уменьшением общей растворимости фосфатов). При $\text{pH} > 4,5$ растворимость сульфата аммония снижается.

Система $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ представлена на рис. 4-8 [154]. Рассмотрим изменение содержания диаммонийфосфата и сульфата аммония в насыщенном растворе в зависимости от концентрации моноаммонийфосфата.

При изменении содержания последнего от 0 до 21 % концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ уменьшается сравнительно мало (примерно на $1/5$), в то время как содержание $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ снижается почти вдвое. При дальнейшем увеличении концентрации $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ с 21 до 32 % наблюдается обратная картина: содержание $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ резко снижается и достигает в тройной точке всего 15 %, содержание $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ резко возрастает и составляет 22,4 %. Это говорит о высаливающем действии $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ на $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Линия совместной кристаллизации $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ представляет наибольший интерес для практики, так как обе эти соли используются как концентрированные азотно-фосфорные удобрения.

Соединения кальция в исходной фосфорной кислоте находятся в виде $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ — жидкая фаза и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — твердая фаза. При $\text{pH} > 5,6$ может происходить конверсия сульфата кальция в CaHPO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, которая приводит к переходу в раствор ионов SO_3^{2-} .

Соединения магния в исходной фосфорной кислоте содержатся как в жидкой фазе $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$, так и в твердой (MgSO_4 , $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

При нейтрализации аммиаком фосфорной кислоты вместо водорастворимого $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ образуется цитратнорастворимый MgHPO_4 . Если в кислоте присутствуют

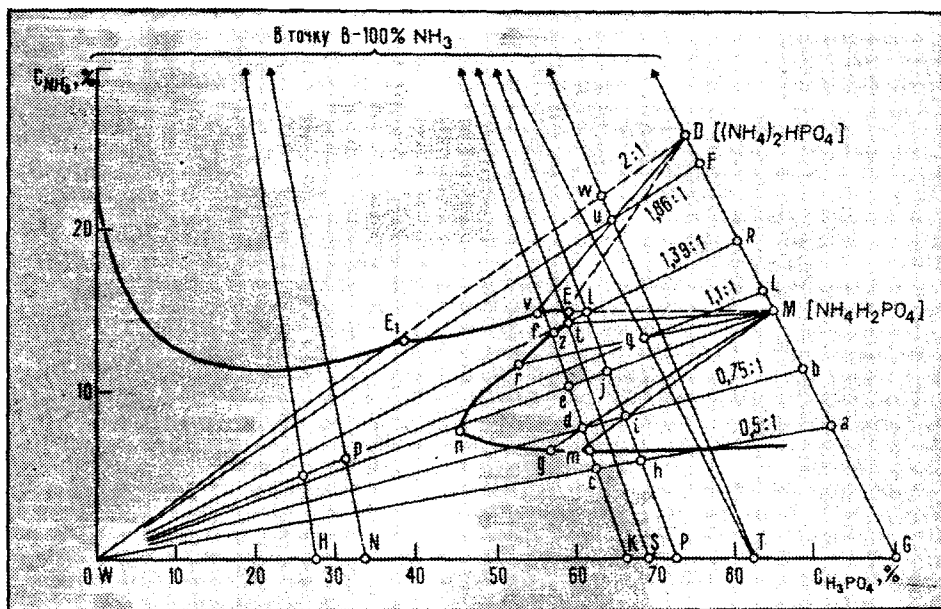


Рис. 4-7. Диаграмма процесса нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком при 75 °С

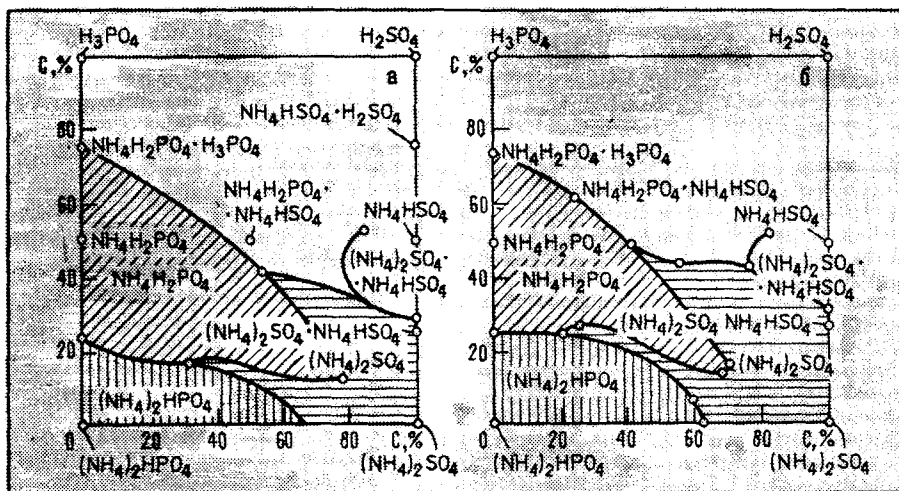


Рис. 4-8. Система $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$:

а — изотерма растворимости (концентрации веществ даны в молях на 100 молей безводного осадка) для 25 °С; б — то же, для 50 °С

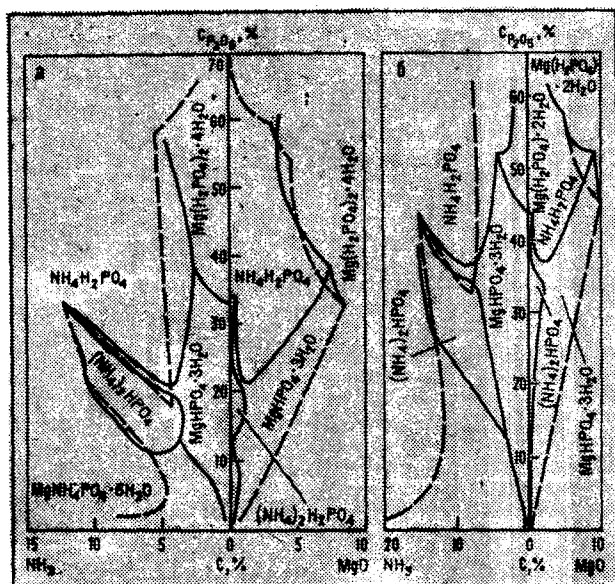


Рис. 4-9. Изотермы растворимости системы $\text{MgO} - \text{NH}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C (а) и 75°C (б)

оксиды полуторных металлов, Mg может входить в состав сложных комплексов (см. ниже). Система $\text{MgO} - \text{NH}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ представлена на рис. 4-9. В системе установлено существование следующих твердых фаз: $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, которая образуется при любой температуре и концентрациях P_2O_5 и MgO в фосфорной кислоте, и $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ с различным содержанием кристаллизационной влаги в зависимости от концентрации P_2O_5 и температуры. При повышении температуры растворимость мономагнийфосфата $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (различных кристаллогидратов) увеличивается, а растворимость димагнийфосфата $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ практически не меняется.

Соли железа и алюминия растворимы в фосфорных кислотах и содержатся в виде $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$; в осадке может присутствовать $\text{R}_3(\text{H}_3\text{O})\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

При нейтрализации кислоты растворимость первых двух солей быстро уменьшается, и они переходят в осадок. Установлено, что фосфаты железа начинают осаждаться при pH 1,3—1,6, фосфаты алюминия высаждаются при более глубокой степени аммонизации (pH 2,2—2,8) и в отличие от фосфата железа не полностью. При совместном присутствии в кислоте фосфатов железа и алюминия фосфат алюминия практически осаждается полностью за 1 ч при pH 4,2—5,0. При этом фосфаты железа и алюминия при pH 3,0—4,0 образуют пересыщенные растворы, которые в течение 3—4 ч переходят в состояние равновесия. Растворимость кристаллогидратов средних фосфатов железа и алюминия [154] возрастает с увеличением концентрации фосфорной кислоты в растворе (рис. 4-10).

Как видно из рисунка, повышение растворимости с увеличением концентрации P_2O_5 для фосфата алюминия выражено более резко, чем для фосфата железа.

В присутствии соединений магния осаждение фосфатов железа и алюминия сдвигается в сторону больших значений pH (при $\text{pH} > 4$ оно не зависит от содержания MgO). Содержащиеся в растворе ионы SiF_6^{2-} оказывают высаливающее действие на фосфат железа, в противоположность ионам F^- , которые замедляют процесс осаждения фосфатов полуторных оксидов.

Солевой состав осадков, содержащих полуторные оксиды, приведен в табл. 4,7. Состав осадков, полученных разными авторами, несколько отличается, что объясняется присутствием различного количества примесей. Общая закономерность заключается в следующем:

при аммонизации до pH 2,0 образуются комплексы типа $\text{R}_3\text{NH}_4\text{H}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, нерастворимые в воде, но полностью усвояемые;

при аммонизации до $\text{pH} \approx 2,3$ образуются (помимо указанного соединения) комплексы типа $\text{RNH}_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{RNH}_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{RNH}_4\text{HPO}_4\text{F}_2$. Первые две соли растворимы в 2 %-ной лимонной кислоте на 25 % и на 90 % в щелочном цитратном растворе, третья соль хорошо растворима в растворах Питермана и лимонной кислоты;

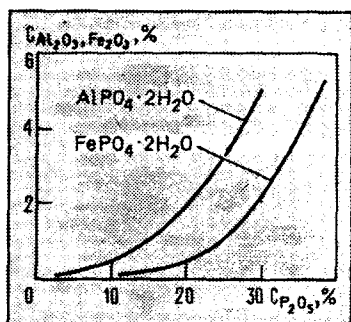


Рис. 4-10. Растворимость $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 80°C

при аммонизации до pH 4,3—5,6 образуются комплексы, включающие магний, достаточно хорошо растворимые в нейтральном цитратном растворе;

при аммонизации pH > 6 образуются комплексы (см. табл. 4,7), плохо растворимые в цитратном растворе.

В литературе [154] есть указание, что соединения, выпадающие в осадок при нейтрализации кислоты из фосфоритов Каратау до pH $\approx 2,5$, значительно уступают по агрохимической эффективности соединениям, образу-

ющимся при pH > 3,0. Объясняется это, видимо, тем, что при pH $\approx 2,3$ образуются устойчивые соединения (см. табл. 4,6), хотя и растворимые в щелочном цитратном растворе, но плохо усвояемые растениями [154]. Быстрая аммонизация до pH $\approx 4,3$ позволяет связать большинство полутвердых оксидов в магний-содержащие комплексы, растворимые в нейтральном цитратном растворе и хорошо усваиваемые растениями. Уменьшение агрохимической эффективности фосфатов аммония при pH > 6 показано в работе [154], что согласуется с результатами по анализу образцов аммофоса, приведенными в табл. 4,6.

Соединения фтора в исходной фосфорной кислоте находятся в виде кислот H_2SiF_6 и HF (жидкая фаза) и в виде солей $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (твердая фаза). При упарке кислоты до 20 % H_2O в осадок выпадает MgF_2 .

Аммонизация фосфорной кислоты в присутствии соединений фтора приводит к образованию фторидов кальция и магния, а также кремнефторидов аммония. Помимо указанных выше комплексов полутвердых оксидов, содержащих F, могут также образовываться соединения типа

$(\text{Fe}, \text{Al})\text{Mg}_n(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2\text{F}_{2n+1}$ и $(\text{Fe}, \text{Al})\text{Mg}_n(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot (\text{FON})_{2n+1}$. Глубокая нейтрализация кислоты (pH > 6) может привести к образованию гидроксидов [150].

Кремнезем в исходной фосфорной кислоте помимо указанных выше соединений может находиться в виде растворимых силикатов

Таблица 4,7. Солевой состав соединений Fe и Al при разных pH среды

Среда	pH	Соединения	Ссылка
Кислота			
осадок		$(\text{Fe}, \text{Al})_3 (\text{H}_3\text{O}) \text{H}_8 (\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $(\text{CaSO}_4 \cdot \text{AlF}_6\text{SiOH}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Ca}, \text{Mg}) \text{NaAlF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[24]
раствор		$\text{Fe} (\text{H}_2\text{PO}_4)_3$; $\text{Al} (\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	
Пульпа фосфатов	1,0—1,6	$(\text{Fe}, \text{Al})_3 \text{NH}_4 \text{H}_8 (\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	[157]
аммония	1,6—2,2	$(\text{Fe}, \text{Al}) \text{NH}_4 (\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	[157]
	2,0	$\text{Fe}_3\text{NH}_4\text{H}_3 (\text{PO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	[156]
	2,3	$(\text{Fe}, \text{Al}) \text{NH}_4 (\text{H}_3\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	[156]
	> 2,3	$(\text{Fe}, \text{Al}) \text{NH}_4 \text{HPO}_4 \cdot \text{F}_2$	[156]
	3—5,8	$(\text{Fe}, \text{Al}) \text{NH}_4 (\text{HPO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	[155]
	2,4	$(\text{Fe}, \text{Al})_3 \text{NH}_4 \text{H}_8 (\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	[158]
		$(\text{Fe}, \text{Al})_3 \text{NH}_4 \text{H}_8 (\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	[158]
	3,5	$(\text{Fe}, \text{Al}) \text{NH}_4 (\text{HPO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	[158]
		$(\text{Fe}, \text{Al}) \text{Mg} (\text{NH}_4)_2 (\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{F}_3$	[158]
		$(\text{Fe}, \text{Al}) \text{NH}_4 (\text{HPO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	[158]
	4,3	$(\text{Fe}, \text{Al}) \text{Mg} (\text{NH}_4)_2 (\text{HPO}_4)_2 \text{F}_3$	[158]
		$(\text{Fe}, \text{Al}) \text{NH}_4 (\text{HPO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	[158]
	5,6	$(\text{Fe}, \text{Al}) \text{Mg} (\text{NH}_4)_2 (\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{F}_3$	[158]
	> 6	$(\text{Fe}, \text{Al})_2 \text{NH}_4 (\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[25]
		$(\text{Fe}, \text{Al}) (\text{NH}_4)_2 \text{F} (\text{PO}_4)_2$	

магния (для кислоты, полученной из фосфоритов Чулактау). Аммонизация таких кислот приводит к полимеризации кремневой кислоты и образованию гелей SiO_2 .

Приведенные выше данные по составу аммонизированных пульп позволили обосновать реакции, протекающие в процессе [150]. А. В. Кононов и Л. И. Евдокимова приводят наиболее вероятные реакции при нейтрализации кислоты аммиаком [158]:

- 1) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,
- 2) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 =$
 $= \text{NH}_4\text{HSO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,
- 3) $\text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$,
- 4) $\text{R}_3(\text{H}_3\text{O})\text{H}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 =$
 $= \text{R}_3\text{NH}_4\text{H}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$.
- 5) $\text{R}_3(\text{H}_3\text{O})\text{H}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} +$
 $+ 3\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 9\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SiF}_6 =$
 $= 3\text{RMgNH}_4(\text{HPO}_4)_2\text{F}_2 +$
 $+ 6\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{SiO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$,
- 6) $\text{NH}_4\text{HSO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_3 =$
 $= (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,
- 7) $6\text{RMgNH}_4(\text{HPO}_4)_2\text{F}_2 +$
 $+ (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} =$
 $= 6\text{RMg}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2\text{F}_3 + \text{SiO}_2$.
- 8) $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{NH}_3 =$
 $= \text{MgHPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,
- 9) $\text{RNH}_4\text{H}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 =$
 $= 3\text{RNH}_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} +$
 $+ 4,5\text{H}_2\text{O}$,
- 10) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$,
- 11) $\text{MgHPO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} =$
 $= \text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
- 12) $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} =$
 $= \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} +$
 $+ \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$,
- 13) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 =$
 $= \text{CaHPO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$,
- 14) $5\text{CaHPO}_4 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} =$
 $= \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Все реакции идут параллельно с образованием моно- и диаммонийфосфата. При низких значениях pH ($\approx 2,5$) образуются водорастворимые соединения (реакции 1—3) и цитратнорастворимые комплексы (реакции 4—5). При повышении pH до 4,35 образуются комплексные фос-

фаты железа и алюминия (и 9) и выпадают двузамещенные фаты кальция и магния (и 13). Указанные соединения нерастворимы. Более глубокая аммонизация ($\text{pH} > 5,6$) приводит к образованию дикальцийфосфата аммонийфосфата и нерастворимого гидроксилатапата.

Приведенные выше реакции относятся к аммонизации магнящих кислот; для кислоты Каратау из апатитового концентрата реакции с участием магния не происходят.

Теми же авторами [15] приводится распределение компонентов между твердой и жидкой фазами пульпы в равновесных условиях (табл. 4.8). Солевой состав осадков при аммонизации фосфорной кислоты, включает состав указанных выше соединений.

Приведем в качестве примера состав осадков, полученных при аммонизации фосфорной кислоты на основе Каратау (табл. 4.8).

Полученные данные позволяют точно рассчитывать материальный баланс процесса аммонизации фосфорной кислоты. Упрощенная методика составления пульпы при различных значениях pH в различных кислотах приведены в работе [14].

Изменение реологических свойств пульпы при аммонизации. Вязкость аммонизированных фосфатных пульп во многом определяется наличием экстремальных точек на кривых растворимости чистых моно- и диаммонийфосфата. Однако в пульпах достаточно большое содержание примесей (на основе фосфатов Каратау) экстремальные точки вязкости пульпы соответствуют

Таблица 4.8. Состав осадков при аммонизации фосфорной кислоты

pH	Соединение, % (к массе осадка) ¹⁾										
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
5,0	0,3	1,5	9,4	41,1	3,0	4,3	0,5	14,8	5,7	8,5	2,2
6,0	0,3	1,5	9,5	28,6	11,2	4,3	1,5	14,9	5,5	8,4	2,1

¹⁾ Соединения: I — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; II — CaHPO_4 ; III — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; IV — $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; V — $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; VI — $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$; VII — $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; VIII — MgHPO_4 ; IX — $\text{R}(\text{NH}_4)(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; X — $\text{RMg}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2\text{F}_2$; XI — SiO_2 .

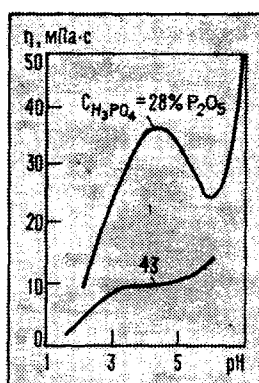
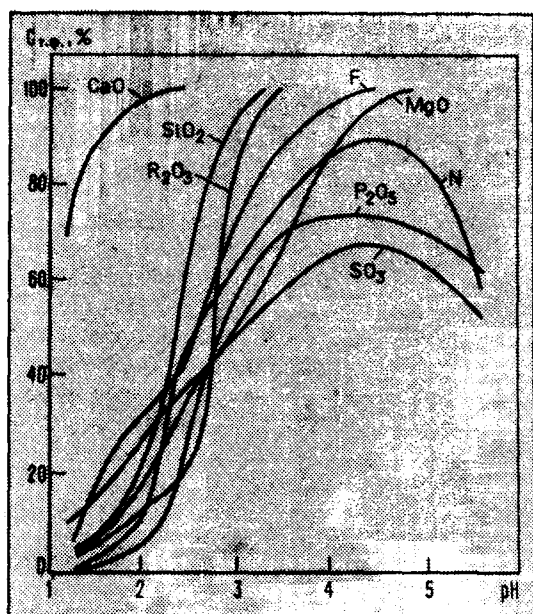


Рис. 4-12. Зависимость вязкости аммофосной пульпы, полученной на основе апатитовой фосфорной кислоты, от pH при температуре 25 °С

Рис. 4-11. Зависимость выделения компонентов в твердую фазу от pH пульпы

ному отношению $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 \approx 0,4$, когда значительная часть примесей переходит в осадок.

Для аммофосных пульп, полученных на основе фосфорной кислоты из апатита, определена вязкость в зависимости от влажности, температуры и кислотности среды [151]. Авторы указывают на тиксотропный характер пульпы: интенсивное перемешивание способствует ее текучести. После снятия напряжений структура жидкости постепенно восстанавливается. Зависимость вязкости пульпы аммофоса от pH представлена на рис. 4-12.

Как показано в работе [152], значение вязкости аммонизированной пульпы существенно зависит от способа ее приготовления (получают ли ее аммонизацией фосфорной кислоты или нейтрализацией фосфатов аммония кислотой). Ход кривых вязкости для обоих случаев представлен на рис. 4-13.

Таблица 4.9. Эффективная вязкость аммонизированных пульп (мПа·с)¹⁾

Месторождение, вид сырья	pH среды				
	2,5	3,5	4,0	4,5	5,0
Джанатас	2,0	7,0	8,3	21	23
Чулактау I	36,6	38,5	79,0	—	—
Чулактау II	3,3	33,2	73,0	290	500
Чулактау III	3,3	30,0	30,0	266	360

¹⁾ Все данные получены при постоянной скорости сдвига ($48,6 \text{ с}^{-1}$).

С увеличением температуры вязкость понижается.

Пульпы фосфатов аммония, полученные из фосфоритов Каратау, являются сложными структурированными жидкостями. Прочность структур определяется реологическими свойствами, поэтому основным оценочным параметром является вязкость.

Исследовалась эффективная вязкость [149] в широком интервале pH для нескольких проб сырья фосфоритов Каратау (месторождений Джанатас и Чулактау), различающихся степенью метаморфизма и относящихся к сильнометаморфизованным (I), среднеметаморфизованным (II) и слабометаморфизованным (III) рудам (табл. 4.9).

Пульпы, полученные на основе фосфоритов месторождения Чулактау при $\text{pH} > 4,0$, представляют собой гелеобразные системы. Вязкость таких пульп на порядок отличается от вязкости обычной незагустевающей пульпы, что объясняется следующим.

Метаморфизованные руды отличаются значительным содержанием магнезиальных сили-

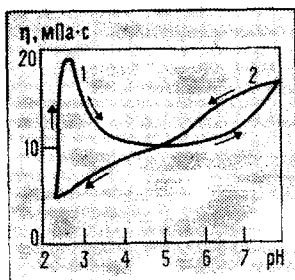


Рис. 4-13. Зависимость вязкости аммофосной пульпы от pH:

1 — аммонизация кислоты; 2 — нейтрализация фосфатов аммония кислотой

катов, которые при переработке, растворяясь, образуют монокремневую кислоту. Поэтому в экстракционной фосфорной кислоте, полученной на их основе, присутствует монокремневая кислота $\text{Si}(\text{OH})_4$. При нейтрализации фосфорной кислоты, содержащей монокремневую кислоту, идет реакция полимеризации последней, так как ион OH^- при значениях pH выше 2,5 является катализатором этой реакции. В результате реакции полимеризации образуется гель монокремневой кислоты. Чем больше степень метаморфизма руды, тем больше монокремневой кислоты содержится в экстракционной фосфорной кислоте, тем больше вязкость полученной из этой кислоты пульпы. Пульпа фосфатов аммония, полученная на основе сильнометаморфизованной руды Чулактау (см. табл. 4,9), при значениях $\text{pH} > 4,0$ вследствие высокой вязкости практически не аммонизировалась.

Изменение давления паров компонентов при аммонизации. Давления паров компонентов над кислотами, содержащими F и SO_3 , представлены в табл. 4,10 [143].

Исследование [158] зависимости парциальных давлений компонентов над аммонизированной кислотой из фосфоритов Каратау показало, что при мольном отношении $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 < 0,7$ парциальное давление аммиака близко к 0. Газовая фаза над пульпами содержит фтор только в виде SiF_4 , причем при $\text{pH} > 2$ парциальное давление этого компонента резко снижается.

Образование неусвояемых форм P_2O_5 . При получении полифосфатов аммония возможно образование неусвояемых форм P_2O_5 [153]. С увеличением содержания полиформ доля неусвояемых форм P_2O_5 повышается (табл. 4,11).

Если используют кислоту из фосфоритов Каратау, то содержание цитратнонерастворимых соединений увеличивается за счет образования солей типа $(\text{Fe}, \text{Al})\text{NH}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [154]. Повышение содержания фтора в исходной кислоте способствует образованию цитратнорастворимых соединений за счет снижения неусвояемых форм P_2O_5 .

4.1.3. Способы и параметры производства NH_4

Промышленностью минеральных удобрений выпускаются следующие виды ортофосфатов аммония: аммо-

Таблица 4,10. Парциальные давления компонентов в аммонизированном растворе фосфорной кислоты

Состав жидкой фазы, %			Мольное отношение NH ₃ H ₃ PO ₄	Давление паров, Па			
P ₂ O ₅	F (общ.)	SO ₃		общее	парциальное		
					NH ₃	HF	SiF ₄
Температура 80 °С							
29,4	2,11	2,11	1,0	39 999	0,426	1,320	0,080
28,99	2,03	2,15	1,5	39 856	28,726	0	0,053
28,99	2,03	2,15	1,5	39 723	33,352	0	0,053
30,27	2,02	2,04	1,6	38 657	110,826	0	0,047
Температура 100 °С							
29,48	2,11	2,10	1,01	88 111	1,320	4,026	0,120
27,16	2,29	2,29	1,25	87 511	8,438	1,506	0,107
28,89	2,19	2,10	1,5	87 711	137,246	0	0,107
28,89	2,13	2,10	1,5	87 444	148,909	0	0,147
30,84	2,06	2,06	1,6	84 912	476,414	0	0,213
30,84	2,06	2,06	1,6	84 912	407,725	0	0,173
30,84	2,06	2,06	1,6	85 312	442,169	0	0,133

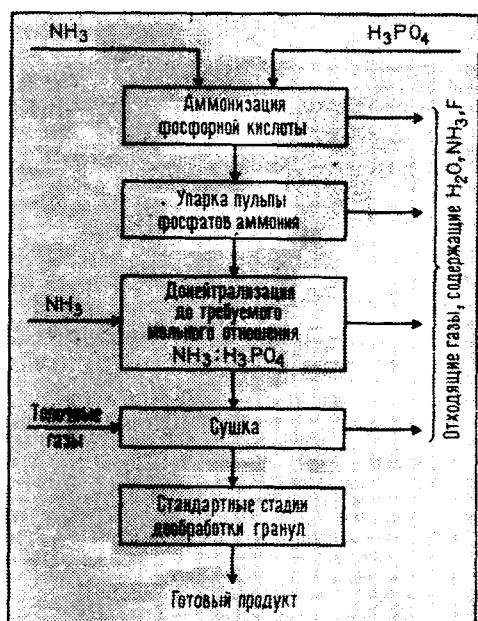


Рис. 4-14. Принципиальная схема получения фосфатов аммония

фос, диаммофос и сульфоаммофос. В последние годы за рубежом получил широкое распространение продукт с торговым названием «Минифос». Он представляет собой моноаммонийортофосфат с частицами менее 1 мм, отличающийся несколько повышенной кислотностью (рН 10 %-го раствора продукта около 3,8) и высокой влажностью (около 5 %). Как правило, «Минифос»

Таблица 4.11. Влияние содержания полиформ P_2O_5 на образование водонерастворимого осадка ¹⁾

Содержание в плаве, %		Содержание P_2O_5 в осадке, %	
N	P_2O_5 (поли)	цитратно-растворимого	цитратнонерастворимого
13	31	11	6
	42	6	10
14	47	1	14
	69	1	17

¹⁾ Расплав, содержащий 5 % R_2O_3 , 1 % SO_3 и 0,5 % F, выдерживали при 240 °С в течение 40 мин.

используют в качестве составной части сложно-смешанных удобрений. Полифосфаты аммония в СССР производятся только в виде опытных партий.

Принципиальная схема получения ортофосфатов аммония приведена на рис. 4-14.

Упарка пульпы и сушка готового продукта не являются обязательными стадиями процесса. Указанная схема включает как производство аммофоса с конечным значением молярного отношения $NH_3:H_3PO_4 \approx 1,0$, так и производство диаммофоса ($NH_3:H_3PO_4 \approx 1,75$).

Рассмотрим вначале классификацию процессов получения ортофосфатов аммония. Способы их производства отличаются методами выделения воды, количеством стадий аммонизации и т. д.

Фактором, принципиально определяющим технологию производства аммофоса, является влажность пульпы, поступающей на переработку в готовый продукт. В соответствии с этим существующие способы производства аммофоса классифицируются на способы, основанные на переработке концентрированной (10—25 % H_2O) пульпы, и способы, основанные на переработке разбавленной (выше 25 % H_2O) пульпы.

Удаление воды, необходимое для приготовления аммофосной пульпы определенной влажности, можно производить как из исходного сырья — фосфорной кислоты, так и из самой пульпы. Как правило, удаление воды на стадии производства фосфорной кислоты осуществляется при переработке апатитового концентрата; при получении аммофоса на базе фосфоритов проводят концентрирование аммофосных пульп. На существующих производствах стадия концентрирования фосфорной кислоты выделяется в самостоятельное отделение и рассмотрена ранее (см. гл. 2); стадия концентрирования аммофосной пульпы является составной частью технологической схемы производства аммофоса.

В способах, основанных на переработке концентрированной пульпы, лимитирующие факторы технологии

определяются реологическими характеристиками системы, поэтому для таких процессов предпочтительнее использовать аппараты, позволяющие перерабатывать вязкие среды (струйный реактор, АГ и т. д.). Лимитирующим фактором технологии при переработке разбавленных пульп является процесс удаления влаги для получения кондиционного продукта, поэтому в данном случае целесообразно использовать эффективные тепломассообменные аппараты (БГС, РКСГ и т. д.).

Для получения диаммофоса целесообразно использовать способ, основанный на применении концентрированной пульпы. Производство диаммофоса с использованием разбавленных пульп потребует упарки диаммофосной пульпы, что в интенсивном процессе приведет к существенным потерям аммиака. В промышленности производство диаммофоса основано на использовании в качестве сырья только упаренной кислоты из апатита.

Производство ортофосфатов аммония

Способы, основанные на переработке концентрированных пульп

Удаление воды для получения концентрированной пульпы может осуществляться или из кислоты (полученной на базе апатитового концентрата), или из кислой пульпы при мольном отношении $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 \leq 0,6$ (при переработке любого вида фосфатного сырья). Чаще способы первой группы основаны на двухступенчатой нейтрализации фосфорной кислоты (концентрирование кислых пульп само по себе подразумевает двухступенчатый метод нейтрализации): аммонизация до $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 \approx 0,5-0,7$ или $1,3-1,4$ с целью получения наиболее текучей пульпы; нейтрализация до $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 \approx 1,05$ для получения готового продукта.

Если используется одноступенчатая нейтрализация, то влажность пульпы не может быть ниже 20 %, за исключением нейтрализации в струйном реакторе (например, для получения порошковидного аммофоса).

Для получения диаммофоса используют двухступенчатый метод нейтрализации: аммонизация до $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 \approx 1,3-1,4$ с целью получения наиболее текучей пульпы; аммонизация до $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 \approx 1,75$ для получения готового продукта.

Рассмотрим существующие в настоящее время промышленные схемы получения фосфатов аммония, основанные на первом способе.

Производство порошковидного аммофоса. Порошковидный (мелкогранулированный) аммофос широко производится в Англии и других странах. В Англии фирмой «Файзонс» осуществлен процесс получения «Минифоса» [154]. Мощность установок 1200 т/сут (400 тыс.т/год) аммофоса (в натуре) марки 11,5:56:0.

Процесс заключается в нейтрализации фосфорной кислоты концентрацией 52 % P_2O_5 газообразным аммиаком до $\text{pH} \approx 4,2$ при 170°C и давлении 0,2 МПа в баке при интенсивном перемешивании. Образующийся в результате нейтрализации фосфорной кислоты плав моноаммонийфосфата из реактора по трубопроводу с паровой рубашкой поступает в сопло, расположенное в верхней части башни высотой 20 м и диаметром 8 м, для разбрызгивания. Одновременно снизу в башню подают воздух для охлаждения плава моноаммонийфосфата. При разбрызгивании из плава испаряется оставшаяся часть влаги. Образующиеся капли быстро охлаждаются в токе воздуха, затвердевают и падают на дно башни. Вращающийся на дне башни скребок выгребает продукт, затем его транспортером направляют на склад.

Готовый продукт имеет следующий состав: 58,0 % P_2O_5 (общ.); 55,6 % P_2O_5 (вод.); 11,5 % N; 5-7,0 % влаги. Гранулометрический состав: 90 % фракции до 1 мм, 10 % фракции 1-2 мм.

Явное достоинство разработанного процесса — эффективное использование теплоты реакции нейтрализации, что позволило исключить сушку продукта топочными газами. В дальнейшем фирма усовер-

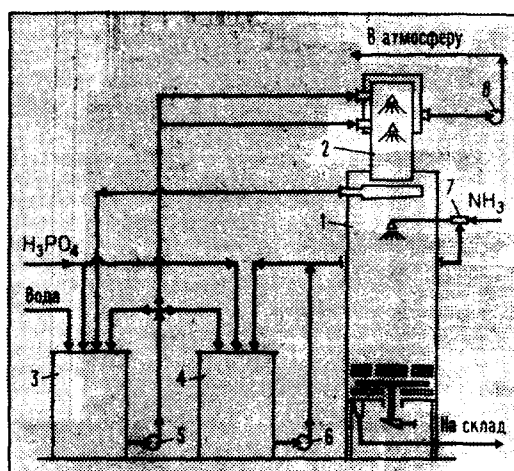


Рис. 4-15. Схема производства «эндогенного» аммофоса:

1 — башня; 2 — абсорбционная камера; 3, 4 — баки; 5, 6 — насосы; 7 — реактор; 8 — вентилятор

шенствовала процесс, заменив баковую аппаратуру на струйный реактор. По другому способу [155] реакция нейтрализации протекает в струйном реакторе, куда через концентрические трубы подают жидкий аммиак и фосфорную кислоту (50 % P_2O_5). Компоненты полностью смешиваются турбинной мешалкой. Благодаря теплоте реакции вода, содержащаяся в подаваемой фосфорной кислоте, превращается в перегретый пар, а на

выходе из сопла мгновенно образуются твердые частицы моноаммоний-фосфата. Типичный состав продукта: 0,5 % N и 53,0 % P_2O_5 при влажности около 4 %.

В СССР разработан [143] аналогичный процесс получения «эндогенного» аммофоса. Схема приведена на рис. 4-15. Башня, где распыливается пульпа, имеет абсорбционную камеру, куда поступают газы на очистку. Кислоту на орошение камеры подают из бака насосом через две форсунки.

Частично нейтрализованную кислоту смешивают с исходной кислотой и окончательно нейтрализуют в струйном реакторе. Продукт выводят из нижней части башни.

Для получения гранулированного аммофоса используют, как уже отмечалось, одно- или двухступенчатый метод аммонизации. Процесс получения гранулированного аммофоса одноступенчатым методом может быть основан на применении смесителя-гранулятора [144] и двухвального смесителя [154]. Однако в подавляющем большинстве производств используют схемы с аппаратом типа БГС.

Производство аммофоса по схеме с аппаратом БГС. Процесс осуществляется следующим образом (рис. 4-16). Возможна одноступенчатая нейтрализация, когда пульпа после ам-

Таблица 4.12. Показатели производства аммофоса (схема с аппаратом БГС)

Показатель	Одноступенчатая аммонизация	Двухступенчатая аммонизация
Концентрация кислоты, % P_2O_5 :		
исходной	52	52
подаваемой в процесс	42	47
Мольное отношение $NH_3 : H_3PO_4$ в пульпе:		
в САИ (I ступень)	1,1—1,15	1,25—1,30
после смесителя (II ступень)	—	1,00—1,05
после БГС	1,0—1,05	1,0—1,05
Температура, °C		
пульпы в САИ	90—100	110—120
газа на входе в БГС	500—600	500—600
газа на выходе из БГС	105—110	105—110
Влажность, %:		
пульпы после САИ	25—35	25—35
пульпы после форсунки	25—35	20—25
готового продукта, не более	1	1
Кратность ретур	0,5—1	0,5—1

реера

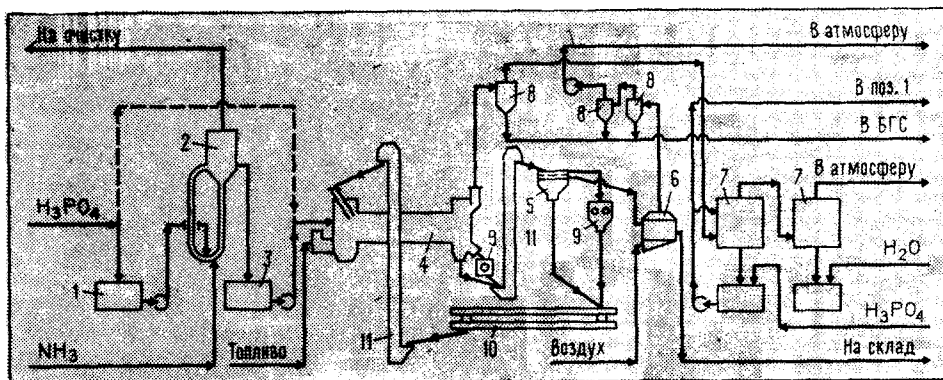


Рис. 4-16. Схема производства гранулированного аммофоса с аппаратом БГС (на основе концентрированной пульпы):

1 — сборник кислоты; 2 — САИ; 3 — сборник пульпы; 4 — БГС; 5 — грохот; 6 — холодильник КС; 7 — абсорбер; 8 — циклоны; 9 — дробилка; 10 — транспортер; 11 — элеватор

монизации в САИ поступает в БГС, и двухступенчатая, когда продукт после аммонизации в САИ до мольного отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 \approx 1,2-1,3$ нейтрализуют фосфорной кислотой.

Исходную фосфорную кислоту разбавляют стоками из системы абсорбции и направляют на нейтрализацию аммиаком в аппарат САИ. Полученную в нем аммофосную пульпу насосом подают на форсунки аппарата БГС, где ее распыливают сжатым воздухом при давлении 0,2—0,4 МПа на завесу из падающего гранулированного материала. При необходимости пульпу нейтрализуют кислотой. В аппарат БГС вводят теплоноситель при 500—600 °С. Продукт из БГС при 105—110 °С подают на классификацию и охлаждение, а отходящие газы при 110—115 °С, содержащие пыль аммофоса, аммиак и фтор, направляют в систему очистки.

Основные показатели технологического режима приведены в табл. 4.12. Как видно из

таблицы, процесс получения аммофоса в аппарате БГС может осуществляться как при одноступенчатой, так и при двухступенчатой аммонизации. При одноступенчатой аммонизации концентрация кислоты, подаваемой в аппарат БГС, не может быть более 42 %, что необходимо для обеспечения текучести пульпы при $\text{NH}_3:\text{P}_2\text{O}_5 \approx 1,0$. Для разбавления кислоты при одноступенчатой аммонизации в сборник кислоты помимо стоков абсорбции подают свежую воду. При двухступенчатой аммонизации текучесть пульпы на I ступени аммонизации (при $\text{NH}_3:\text{P}_2\text{O}_5 \approx 1,25$) обеспечивается без разбавления исходной кислоты свежей водой, поэтому концентрация кислоты, поступающей в систему, повышается до 47 % P_2O_5 .

Двухступенчатый метод за счет использования более концентрированной кислоты позволяет сократить энергозатраты (табл. 4.13). Уменьшение расхода аммиака объясняется понижением мольного отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ до 1,00—1,06 перед БГС (см. табл. 4.12).

Производство фосфатов аммония по схеме с аппаратом АГ. Схема, представленная на рис. 4-17, позволяет достигнуть наибольшую единичную мощность системы.

Упаренную фосфорную кислоту (52 % P_2O_5) подают из хранилища в каскадно расположенные нейтрализаторы емкостного типа, оборудованные трехъярусными турбинными мешалками. Одновременно в нейтрализаторы поступают стоки от систем абсорбции, в результате чего концентрация фосфорной кислоты снижается до 47—48 % P_2O_5 , разбавление необходимо для обеспечения текучести пульпы. Фосфорную кислоту нейтрализуют газообраз-

Таблица 4.13. Расходные коэффициенты процесса получения аммофоса

Показатель	Одноступенчатая аммонизация	Двухступенчатая аммонизация
Производительность БГС, т/ч	7	9
Показатели расхода на 1 т P_2O_5 :		
H_3PO_4 , кг	1042	1042
NH_3 , кг	313,4	302
топливо (условное), кг	94	72
электроэнергия, кВт·ч	175	150

На нейтрализацию
 H_3PO_4
 NH_3 (gas)
 H_3PO_4
 NH_3 (ж.)
 Водух
 Газ
 H_2O
 В атмосферу
 В п.з. 1
 В атмосферу
 Водух
 На склад

Условия сушки диаммфоса вследствие его термостойкости значительно более мягкие, чем аммофоса. Все это приводит к тому, что при переходе с аммофоса на диаммфос для сохранения мощности необходимо увеличить объем сушильного оборудования приблизительно на 75 %. Показатели технологического режима процессов получения аммофоса и диаммфоса приведены в табл. 4.14.

Отметим, что при получении аммофоса двухступенчатую аммонизацию возможно проводить также путем получения пульпы при мольном отношении $\text{NH}_3:\text{P}_2\text{O}_5 \approx 1,3-1,4$ (на стадии I аммонизации) с последующей нейтрализацией концентрированной кислотой в нейтрализаторе-грануляторе. Такой способ хотя и приводит к большим выделениям аммиака на стадии аммонизации, но позволяет резко снизить выделения аммиака на стадии гранулирования.

Как следует из рассмотрения процессов в аппаратах АГ и БГС, при переработке концентрированных пульп целесообразнее использовать двухступенчатый метод нейтрализации, что позволяет сохранить текучесть концентрированной пульпы и избежать ее разбавления.

Сопоставим процессы получения фосфатов аммония по двухступенча-

тому методу с использованием аппаратов БГС и АГ:

достоинство схем с аппаратом БГС в значительно меньшем количестве внешнего ретура;

схема с аппаратом АГ является более универсальной и позволяет производить любые формы фосфатов аммония, в схеме же с аппаратом БГС получение фосфатов аммония при $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 > 1,0$ связано с резким уменьшением производительности;

в схемах с аппаратами БГС процесс остается устойчивым (его легко регулировать) при колебаниях концентрации исходной кислоты; уменьшение концентрации исходной кислоты в схемах с аппаратом АГ при-

Таблица 4,14. Показатели производства фосфатов аммония по схеме с аммонизатором-гранулятором

Показатель	Производство	
	аммофоса	диаммофоса
Аммонизация ЭФК		
Концентрация ЭФК, % P_2O_5	52	52
Мольное отношение в пульпе $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$:		
промежуточной	0,5—0,7	1,35—1,40
конечной	1,05	1,75
Температура пульпы, °С:		
промежуточной	115	—
конечной	125	120
Влажность пульпы, % H_2O	17—18	13—15
Гранулирование (АГ) и сушка (СБ)		
Температура, °С:		
ретура	70—75	65—70
продукта после:		
АГ	90—95	75
СБ	85—90	75—78
газов:		
на входе в СБ	250—350	180—200
на выходе из СБ	105—115	75—85
Влажность продукта, % H_2O :		
после АГ	1,5—2,0	1,5—1,7
после СБ	0,5—0,8	1—1,5
Влагосъем в СБ, $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$	8—10	6—8
Выход товарной фракции, %:		
после АГ	50—70	50—70
после СБ	60—80	60—80
Кратность ретура	4—6	4—6
Очистка газов		
Содержание аммиака, $\text{г}/\text{м}^3$:		
после АГ и нейтрализации	5—6	10—15
после СБ	1—2	2—3
Расход на абсорбцию, $\text{м}^3/\text{т}$:		
ЭФК (52 %-ной)	0,04	0,12
H_2O	0,1	0,3

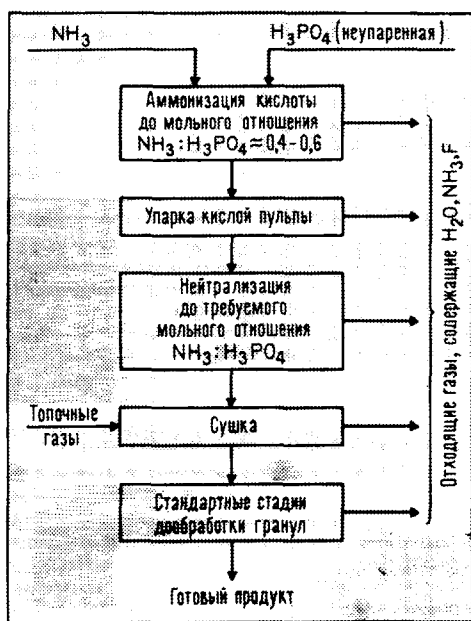


Рис. 4-18. Принципиальная схема получения фосфатов аммония на основе упаренных кислот пульпы

водит к резкому увеличению ретурности и остановке системы;

на основе схем с аппаратом АГ возможно создание значительно больших единичных мощностей, чем с аппаратом БГС.

Если требуется обеспечить получение фосфатов аммония при мольном отношении $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 > 1$ и (или) стремятся к созданию установки высокой единичной мощности, то необходимо использовать только схему с аппаратом АГ.

Ранее была рассмотрена технология фосфатов аммония на основе концентрированных пульп, получаемых с использованием упаренной кислоты. Упарка относительно простым способом возможна только для кислоты из апатита. Для получения концентрированной пульпы на основе кислоты из фосфоритов Каратау можно использовать (в соответствии с установленными ранее реологическими характеристиками) метод упарки частично аммонизированной кислоты (для апатитового сырья

также можно использовать этот метод помимо упарки кислоты).

Процесс получения фосфатов аммония на основе переработки концентрированных пульп разработан в НИУИФ и освоен в опытно-промышленном масштабе [159, 160]. Принципиальная схема процесса приведена на рис. 4-18. Неупаренную фосфорную кислоту аммонизируют до мольного отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 \approx 0,4-0,6$ с целью создания текучей пульпы при дальнейшем концентрировании. Упарку пульпы в барботажных или вакуум-выпарных аппаратах можно вести до остаточной влажности 8—25 % H_2O . Последующая стадия — окончательная аммонизация до требуемого мольного отношения.

Расчеты показывают, что при влажности упаренной пульпы 8 % тепла, выделяющегося при донейтрализации остаточной свободной кислотности, достаточно для удаления влаги из пульпы с получением продукта влажностью менее 1 %. В этом случае надобность в стадии сушки дымовыми газами отпадает. В качестве аппаратов возможно использование как АГ, так и БГС. Аммонизация в аппарате АГ совмещается со стадией гранулирования с последующей (при необходимости) сушкой продукта. При использовании аппарата БГС аммонизацию следует проводить в струйном реакторе; при необходимости сушки в аппарат подают дымовые газы.

Для получения диаммофоса также можно использовать способ переработки упаренных кислых пульп в аппарате АГ. Дополнительная сушка продукта не требуется.

При решении вопроса о целесообразности упаривания кислых пульп или кислоты (из апатита) необходимо учитывать следующее: при упаривании кислоты возможна утилизация фтора;

при упаривании кислой пульпы меньше агрессивность среды и можно использовать многокорпусную вакуум-выпарную установку.

Первоначально процессы производства аммофоса с использованием разбавленных пульп основывались на получении порошковидного аммофоса в распылительной сушилке с последующим его гранулированием. Однако ввиду низкой надежности и громоздкости схемы от такого процесса отказались и перешли к процессам без промежуточного выделения порошковидного аммофоса.

Производство аммофоса по схеме с аппаратом РКСГ. Грануляция пульпы осуществляется в рассматриваемой схеме в кипящем слое. Принципиальная схема приведена на рис. 4-19.

Фосфорную кислоту концентрацией 20—21 % P_2O_5 нейтрализуют аммиаком в аппарате САИ до мольного отношения $NH_3 : H_3PO_4 = 1,0—1,1$. Температура пульпы в процессе нейтрализации за счет теплоты химической реакции достигает 110—115 °С. Полученную пульпу при помощи насоса подают в зону повышенной температуры аппарата РКСГ, где она диспергируется газовым потоком теплоносителя, истекающим из сопла со скоростью до 160 м/с; теплоноситель в эту зону поступает из топки при 600—700 °С. Диспергированная пульпа подсушивается в зоне кипящего слоя аппарата РКСГ, куда от второй топки подают теплоноситель при 180—200 °С. В верхнюю часть кипящего слоя при

помощи инжектора вдувают пылевидный аммофос из циклонов.

Из кипящего слоя сушилки продукт выводят на охлаждение в холодильник КС. Охлажденный продукт подают на односитный грохот для отсева крупной фракции > 4 мм, которую направляют на дробление, а измельченный материал возвращают в холодильник КС. Товарную фракцию после грохота направляют на склад. Ее выход из аппарата РКСГ составляет 85—95 %.

Отработанные газы перед выбросом в атмосферу проходят систему сухой и мокрой очистки. Абсорбционную жидкость возвращают на стадию нейтрализации фосфорной кислоты.

Показатели процесса определяются режимом работы аппарата РКСГ и приведены в разделе «Основные аппараты».

Производство аммофоса по схеме с аппаратом БГС и упаркой пульпы. Упарка пульпы позволила резко увеличить единичную мощность установок.

Фосфорную кислоту (рис. 4-20) вместе со стоками от абсорбционных систем подают в аппарат САИ, где нейтрализуют газообразным аммиаком до pH 4,5—5,0. Из аппарата САИ пульпа поступает в сборник пульпы, из которого насосом ее подают в III корпус трехкорпусной выпарной установки поверхностного типа с доупариванием. Пульпа проходит последовательно третий, второй, первый корпуса, доупариватель и из доупаривателя поступает в сборник упаренной пульпы при температуре до 115 °С с влажностью 25—35 %. Греющие камеры первого корпуса и доупаривателя обогреваются свежим паром, греющие камеры второго и третьего корпусов — вторичным паром.

Из сборника упаренную пульпу насосом подают в форсунку аппарата БГС и с помощью сжатого воздуха напыляют на завесу ретур. При этом происходит гранулирование и сушка продукта. Сушку продукта до остаточной влажности 1,0 % осуществляют в прямотоке с дымовыми газами, поступающими на сушку при температуре 450—500 °С. Температураходящих газов 90—100 °С. Всушенный продукт проходит предварительную классификацию в выгрузочном конце аппарата БГС. При этом отделяется крупная фракция (+20 мм), которую после дробилки объединяют с остальным продуктом, выгружаемым из аппарата БГС, и подают на двухситный вибрационный грохот. Товарную фракцию охлаждают в холодильнике КС.

Показатели технологического режима приведены в табл. 4,15. На некоторых установках вместо упарки в вакуум-выпарном аппарате

Таблица 4,15. Показатели производства аммофоса с использованием аппарата БГС и упаркой пульпы

Показатель	Значения показателя
Нейтрализация ЭФК	
Концентрация ЭФК, % P_2O_5	19—21
Мольное отношение $NH_3 : H_3PO_4$	1,02—1,05
Температура пульпы, °С	95—100
Время аммонизации, мин	20
Упарка пульпы	
Влажность пульпы на выходе, %	25—35
Температура пульпы в III корпусе, °С	115
Сушка и гранулирование	
Температура, °С:	
газа на входе	500—600
продукта на выходе	90—95
Выход товарной фракции, %	80—90

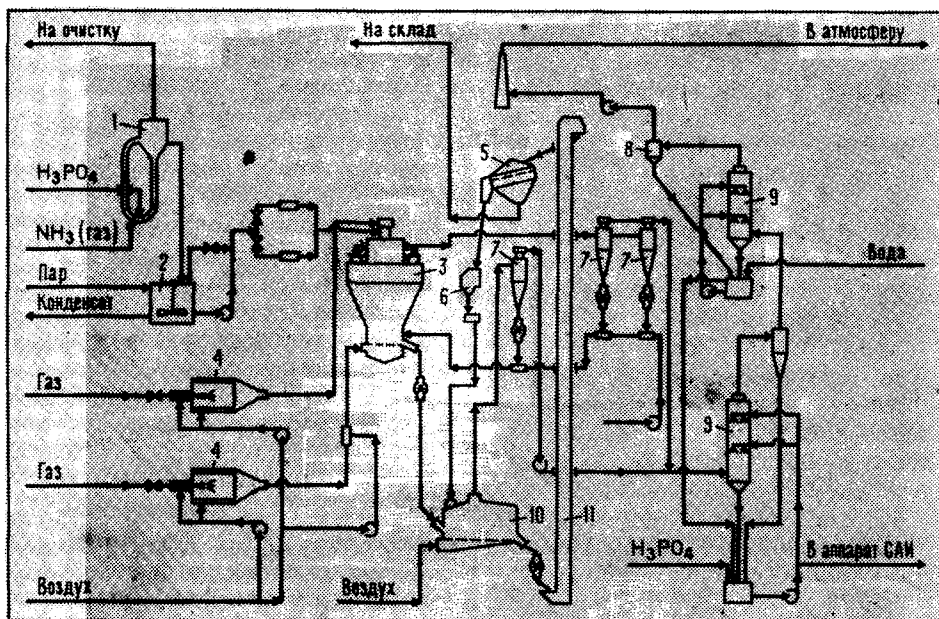


Рис. 4-19. Схема производства аммофоса с аппаратом РКСГ:

1 — скоростной аммонизатор-испаритель САИ; 2 — бак; 3 — аппарат РКСГ; 4 — топка; 5 — грохот; 6 — дробилка; 7 — циклоны; 8 — брызгоотделитель; 9 — абсорберы; 10 — холодильник КС; 11 — элеватор

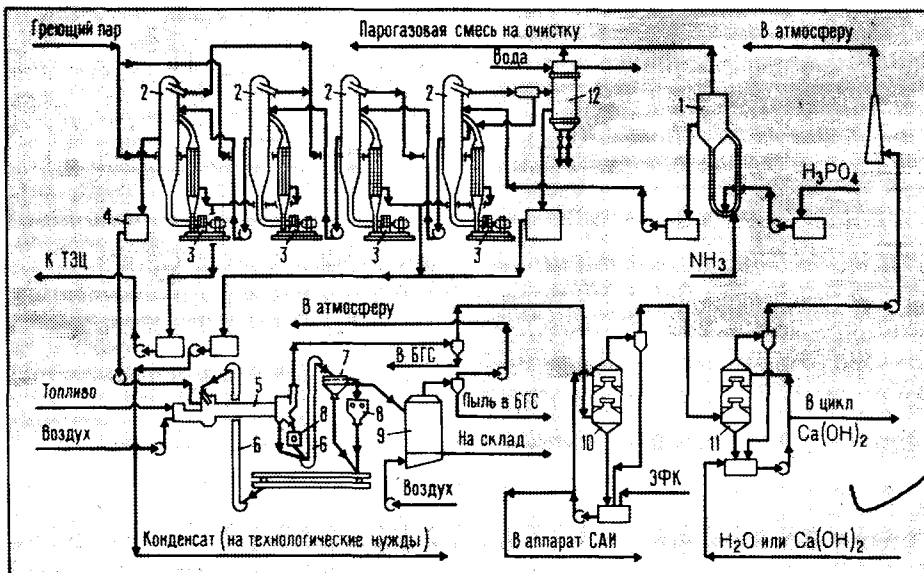


Рис. 4-20. Схема производства аммофоса с аппаратом БГС и упаркой пульпы:

1 — скоростной аммонизатор-испаритель САИ; 2 — выпарные аппараты; 3 — циркуляционные насосы; 4 — сборник упаренной пульпы; 5 — аппарат БГС; 6 — элеваторы; 7 — грохот; 8 — валковая дробилка; 9 — холодильник КС; 10, 11 — абсорберы АПС; 12 — испаритель жидкого аммиака

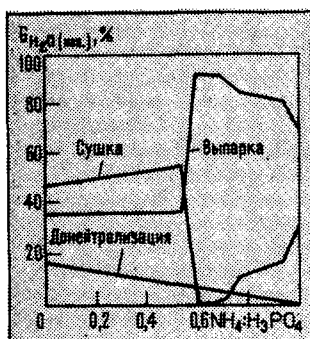


Рис. 4-21. Зависимость количества испарившейся воды от мольного отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ для различных стадий

используют барботажную упарку пульпы. Сопоставление аппаратов приведено в разд. 4.1.4.

Итак, нами рассмотрены основные схемы получения фосфатов аммония, принципиально различающиеся по концентрации нейтрализованной пульпы. Вода в процессах удаляется двумя различными способами: путем упарки пульпы (кислоты) или нагревом шихты дымовыми газами. Более эффективным является удаление влаги путем вакуум-упарки, так как позволяет сократить объем отходящих на очистку газов в 2—4 раза. Максимальное количество воды, которое можно удалить на стадии упарки, определяется реологическими характеристиками пульпы, т. е. в первую очередь зависит от мольного отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ в пульпе.

На рис. 4-21 показана зависимость [158] количества испарившейся воды от отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ для различных стадий производства (для кислоты из фосфоритов Каратау). Как видно из рисунка, максимальное количество воды путем упарки (т. е. получение концентрированной пульпы) можно удалить при $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 \approx 0,6$, когда пульпа обладает наибольшей текучестью.

Процесс получения фосфатов аммония, основанный на переработке концентрированной пульпы, как по-

казали расчеты, имеет явные технико-экономические преимущества по сравнению с процессом переработки разбавленных пульп по следующим причинам:

сокращаются суммарные энергозатраты;

повышается производительность сушильного оборудования;

сокращаются объемы отходящих на очистку газов.

Следовательно, при разработке новых процессов следует ориентироваться на методы переработки концентрированных пульп.

Производство полифосфатов аммония

Принципиально технология полифосфатов аммония не отличается от технологии ортофосфатов аммония с использованием концентрированных пульп. С целью получения продукта с нужными свойствами необходимо, как уже отмечалось, поддерживать достаточно высокое содержание азота в готовом продукте. Для этого используют аммонизацию под давлением [148] или двухступенчатую аммонизацию. В качестве исходного сырья, как и при получении ортофосфатов, возможно применять концентрированные кислоты или концентрированные пульпы. Для переработки сырья на основе апатита используют концентрированные кислоты: полифосфорную или ортофосфорную, содержащую 54—58 % P_2O_5 . В первом случае для обеспечения нормального режима аммонизации и гранулирования тепло из системы отводят, во втором случае для получения нужного содержания полиформ тепло к системе подводят извне. Сушка продукта во всех случаях (применение суперфосфорной или ортофосфорной кислот) не требуется.

Производство полифосфатов аммония на основе полифосфорной кислоты (рис. 4-22). В качестве сырья используют экстракционную или термическую полифосфорную кислоту [148].

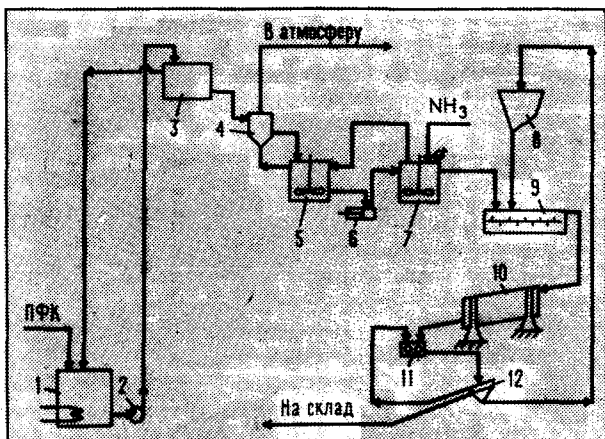


Рис. 4-22. Схема получения полифосфатов аммония с использованием полифосфорной кислоты:

1 — хранилище полифосфорной кислоты; 2 — насос; 3 — напорный бак; 4 — скруббер; 5, 7 — реакторы; 6 — насос-дозатор; 8 — бункер; 9 — двухвальный лопастной гранулятор; 10 — барабанный холодильник; 11 — дробилка; 12 — грохот

Кислоту вначале подают в скруббер для улавливания аммиака, выделившегося при аммонизации. Аммонизацию кислоты проводят в две стадии — последовательно в реакторах (5) и (7). Для поддержания требуемой температуры реактор (7) охлаждают водой, циркулирующей в змеевике. Аммонизированный плав поступает в двухвальный лопастной гранулятор (9), куда вводят ретур. Гранулы готового продукта охлаждают в холодильнике (10), дробят и классифицируют.

В табл. 4,16 приведены [148] оптимальные технологические параметры производства.

Готовый продукт содержит 60—61 % P_2O_5 (общ.), 24—29 % P_2O_5 (орто), 13—14 % N. Ретроградация P_2O_5 (усв.) не превышает 1,5 %, P_2O_5 (вод.) — 2 %.

Таблица 4,16. Показатели производства полифосфатов аммония

Показатель	Значения показателя
Концентрация кислоты, % P_2O_5	70
Температура, °C:	
1-й реактор	100—115
2-й реактор	180—200
плава на входе в гранулятор	180—200
шихты на выходе из гранулятора	55—60
продукта после охлаждения	30—35
pH плава:	
1-й реактор	0,8—1,1
2-й реактор	7,0—7,5
Ретурность	1 : 7

Производство полифосфатов аммония на основе ортофосфорной кислоты (рис. 4-23). При использовании в качестве исходного сырья ортофосфорной кислоты необходимое тепло подводится за счет подогрева исходных реагентов, а также путем применения для нейтрализации компактной интенсивной аппаратуры с минимальными теплотериями. В качестве таких аппаратов наиболее часто используются струйные реакторы. При нейтрализации, протекающей при температуре 180—200 °C, происходит дегидратация полифосфатов аммония до требуемой степени конверсии.

Ортофосфорную кислоту подогревают и направляют в реактор первой ступени, где происходит улавливание аммиака, выделившегося при аммонизации. Частично аммонизированную кислоту направляют в Т-образный реактор, где происходит основной процесс аммонизации предварительно нагретым газобразным аммиаком. Плав и парогазовая смесь поступают в реактор второй ступени, где происходит разделение жидкой и газовой фаз. Отходящие газы очищают в реакторе первой ступени, а плав поступает в лопастной гранулятор. Гранулы готового продукта охлаждают в холодильнике, дробят и классифицируют.

Технологические показатели процесса [148]: концентрация кислоты 52 % P_2O_5 ; температура кислоты 145, аммиака 150, в Т-образном реакторе 258 °C. Продукт содержит 11,3 % N; 58,6 % P_2O_5 (общ.); 30,6 % P_2O_5 (орто).

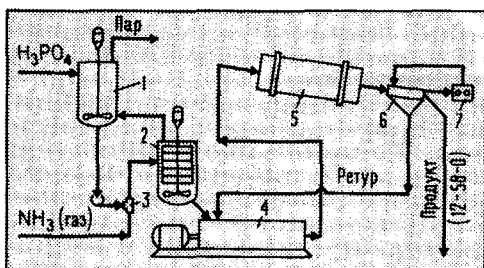


Рис. 4-23. Схема получения полифосфатов аммония с использованием ортофосфорной кислоты:

1 — реактор первой ступени; 2 — реактор второй ступени; 3 — Т-образный реактор; 4 — гранулятор; 5 — холодильник; 6 — грохот; 7 — дробилка

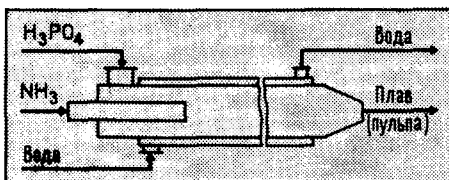


Рис. 4-24. Струйный реактор

Таблица 4,17. Назначение основных аппаратов производства фосфатов аммония

Аппарат	Процесс		
	аммо-низа-ция	кон-цен-три-рова-ние ¹⁾	гра-нули-рова-ние
Емкостный нейтрализатор	+	—	—
Скоростной аммонизатор-испаритель (САИ)	+	—	—
Струйный реактор	+	—	—
Выпарной аппарат	—	+	—
Сушильный барабан	—	+	—
Барабанный гранулятор	—	—	+
Распылительная сушилка	—	+	—
Аммонизатор-гранулятор (АГ)	+	—	+
Барабанный гранулятор-сушилка (БГС)	—	+	+
Распылительно-кипящая сушилка-гранулятор (РКСГ)	—	+	+

¹⁾ За счет тепла внешних источников.

4.1.4. Основные аппараты и автоматизация производства

Применяемые в настоящее время аппараты для производства фосфатов аммония или выполняют какую-либо одну функцию (нейтрализация, испарение и т. д.), или являются комбинированными [161, 162].

Процессы, осуществляемые в аппаратах при получении аммофоса (нитроаммофоски), представлены в табл. 4,17.

Аппараты для нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком. Раньше применяли исключительно емкостные аппараты, работающие по многостадийной схеме. К недостаткам этих аппаратов следует отнести большой их объем, энергоемкость, а также сложность управления и низкую надежность. В последнее время для нейтрализации кислот разработаны и внедрены значительно более эффективные аппараты — струйный реактор и скоростной аммонизатор-испаритель (САИ).

Схема струйного реактора показана на рис. 4-24. Принцип работы реактора основан на интенсивном смешении потока кислоты с газообразным аммиаком при высоких скоростях (порядка 100 м/с) последнего. Достоинства аппарата — простота, малый реакционный объем, низкие теплотери; недостаток — коррозионный износ рабочей части камеры. Отечественная конструкция струйного реактора разработана в НИУИФ [163].

Эффективным аппаратом для нейтрализации кислот является САИ (рис. 4-25) [164, 165]. Особенность аппарата состоит в том, что энергия реакции нейтрализации используется не только для концентрирования пульпы, но и для турбулизации потока. Многократная циркуляция пульпы в САИ при изотермических и изоконцентрационных условиях обеспечивает минимальные потери аммиака и стабильный состав пульпы. Отходящие из аппарата газы состоят в основном из конденсиру-

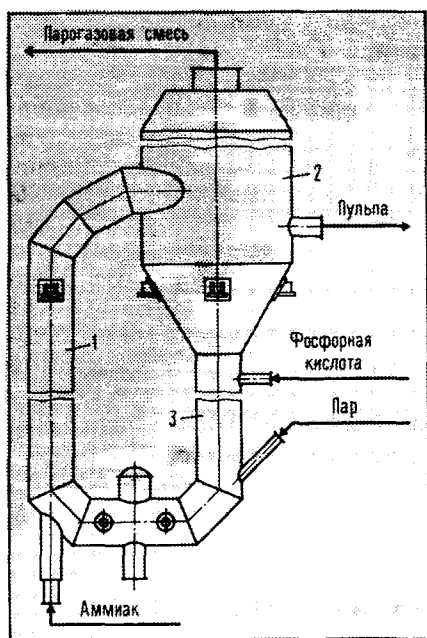


Рис. 4-25. Скоростной аммонизатор-испаритель:
1 — реакционная труба; 2 — сепаратор; 3 — циркуляционная труба

ющихся паров воды с незначительным содержанием аммиака. Характеристика аппаратов САИ при переработке кислоты из фосфоритов Каратау см. в табл. 4,18 [165].

Струйный реактор и САИ являются весьма высокопроизводительными

аппаратами. При выборе реактора в производстве фосфатов аммония прежде всего следует учитывать, что для концентрированных кислот целесообразнее использовать струйный реактор, а для разбавленных кислот — САИ.

Аппараты для концентрирования пульпы. Для удаления влаги из фосфатных пульп используются вакуум-выпарные установки и барботажные аппараты. Последние аппараты требуют меньших удельных расходов легированных сталей, более просты и надежны в эксплуатации. Однако упаривание пульпы в таких аппаратах связано с проблемой очистки значительных объемов отходящих газов. Сравнительные характеристики [164] барботажных аппаратов и типовых вакуум-выпарных станций приведены в табл. 4,19. Выбор рационального способа упарки зависит от принятой технологии, наличия энергоресурсов и требований к созданию бессточной схемы производства.

Для удаления влаги из твердых продуктов используются распылительные сушилки (порошковый продукт) и сушильные барабаны (гранулированный продукт). К аппаратам, предназначенным только для гранулирования,

Таблица 4,18. Характеристика аппаратов САИ

Показатель	Аппарат	
	САИ-100	САИ-150
Диаметр, м:		
реакционной зоны	0,6	0,8
циркуляционной трубы	0,6	0,7
сепаратора	2,0	2,6
Масса аппарата, т	4,6	5,4
Концентрация ЭФК, % P_2O_5	19—22	19—22
Производительность, т/ч:		
по кислоте	100—120	150—180
по аммиаку	5,0—7,0	8—10
Давление аммиака, МПа	0,1	0,1
Влажность пульпы, %	53—57	53—57
Температура в аппарате, °С	100	100
рН пульпы	4,5—5,2	4,5—5,2
Отношение $NH_3 : H_3PO_4$	1,1—1,2	1,1—1,2
Количество испаряемой воды, т/ч	5—7	9—11
Концентрация аммиака в соковом паре, г/м ³	0,1—0,7	0,1—0,7

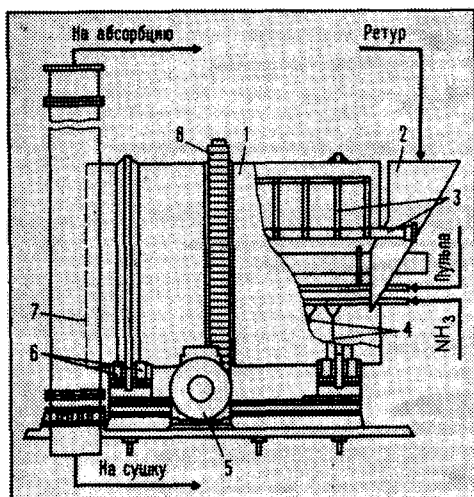


Рис. 4-26. Аммонизатор-гранулятор:

1 — корпус; 2 — точка для загрузки сыпучих компонентов; 3 — нож для очистки; 4 — распределитель аммиака; 5 — привод; 6 — несущие и опорные ролики; 7 — подпорное кольцо; 8 — бандаж

относятся барабанный гранулятор и двухвальный смеситель.

Комбинированные аппараты. Интенсификация рассмотренных выше аппаратов, имеющих единственную функцию, ограничена, и в настоящее время для создания крупных агрегатов используют в основном комбинированные аппараты (см. табл. 4,17).

Аммонизаторы-грануляторы, совмещающие функции нейтрализации пульпы и гранулирования продукта, нашли широкое

применение в промышленности. Схема аппарата АГ [144] показана на рис. 4-26. Процесс гранулирования аммофоса в нем основан на использовании аммофосной пульпы в качестве связующего. При этом в результате кристаллизации солей на поверхности гранул ретур происходит увеличение их размера и окатывание. Аппарат отличается высокой производительностью (до 40 т/ч). Совмещение стадий аммонизации и гранулирования в одном аппарате позволяет ввести в удобрение значительные количества азота, использовать теплоту нейтрализации для гранулирования и сушки продуктов, а также уменьшить производственную площадь, число единиц оборудования и т. д. Аппараты АГ могут быть эффективно использованы только при применении концентрированных кислот, в противном случае резко возрастает ретурность процесса.

Следующий тип комбинированных аппаратов представлен барабанными грануляторами-сушилками (БГС), разработанными НИИхиммашем [166, 167]. Схема аппарата БГС показана на рис. 4-27.

Аппарат имеет 3 зоны: сушки, гранулирования и досушки гранул. Пульпа фосфатов аммония пневматическими форсунками диспергируется в зоне сушки. Там же при помощи специального устройства создается завеса из высушенных частиц готового продукта. Капли пульпы взаимодействуют с частицами продукта, увеличивая их размер.

Таблица 4,19. Основные характеристики барботажных и вакуум-выпарных аппаратов

Показатель	Аппараты	
	барботажные	вакуум-выпарные
Производительность по испаренной влаге, т/ч	9—10	50—100
Влажность пульпы, %:		
начальная	50—65	55—65
конечная	25—35	18—35
Расход тепла на 1 кг влаги, МДж	2,93	—
Расход пара на 1 кг влаги, кг	—	0,6
Расход дымовых газов, м ³ /ч	(40—50) · 10 ³	—
Средний коэффициент теплопередачи, МДж/(м ² ·ч·К)	—	33,5—41,9

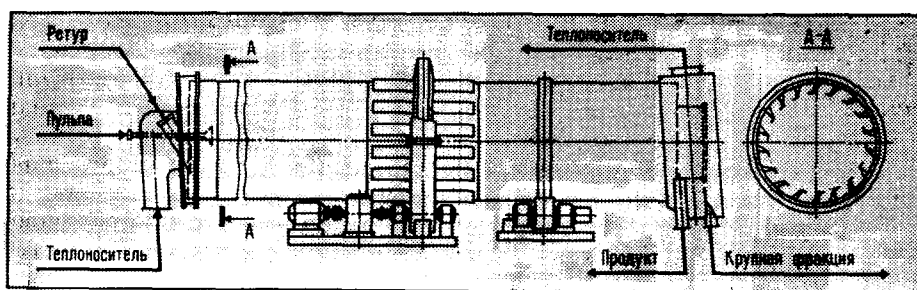


Рис. 4-27. Барабан-гранулятор-сушилка (БГС)

Проходя от факела форсунки до завесы, пульпа концентрируется за счет тепла нагретых газов, и далее происходит окончательное высушивание продукта.

Аппараты БГС нашли широкое применение для производства аммофоса, особенно при переработке кислоты из фосфоритов Каратау. Показатели работы аппаратов БГС при получении аммофоса из такой кислоты: диаметр 4,5 м, длина 16 м, производительность по готовому продукту 22—25 т/ч.

За рубежом менее универсальные аппараты — типа «Сферодайзер» разработаны фирмой «Пек» [168]. Для получения аммофоса возможно применение комбинированных аппаратов, в которых совмещаются процессы сушки и гранулирования, основанные на использовании кипящего слоя. Первые работы в этом направлении были выполнены в СССР [154] и за рубежом [171].

В промышленности минеральных удобрений к аппаратам кипя-

щего слоя относятся аппараты РКСГ, разработанные в НИУИФ [172].

Схема аппарата показана на рис. 4-28. Отличительная особенность РКСГ — наличие зоны распыла, где при высоких температурах газа концентрируется пульпа фосфатов аммония с образованием сухих частиц. Процесс гранулирования идет в объеме струи и в области встречных потоков газов в объеме псевдооживленного слоя. Отходящие из аппарата газы содержат пыль и мелкие частицы, которые улавливают в циклоне и пневмотранспортом возвращают на гранулирование в кипящий слой. Туда же подают мелкую фракцию продукта. Большое значение для стабильности работы аппарата имеет конструкция применяемого распылителя: при производительности до 3 т/ч используют одно сопловые распылители, при более высокой — применяют несколько односопловых или многосопловый распылитель.

В промышленном масштабе для получения аммофоса освоен аппарат РКСГ-2,8 (диаметр решетки 2,8 м). В табл. 4,20 приведены основные показатели его работы [172].

Таблица 4,20. Показатели работы аппарата РКСГ-2,8

Показатель	Значение показателей
Температура газов, °С:	
перед распылителем	750—800
под решеткой КС	160—175
в слое	100—110
Влажность пульпы, %	35—45
Производительность, т/ч:	
при испаренной влаге	6—7
по готовому продукту	8—9
Выход товарной фракции, %	80—90
Прочность гранул, МПа, не менее	5,0
Расход на 1 т продукта:	
топлива (усл.), кг	110
электроэнергии, кВт·ч	100

Сопоставление аппаратов БГС и РКСГ показывает, что в настоящее время большей единичной мощностью обладают первые из них. Однако отсутствие движущихся частей и герметичность аппарата РКСГ позволяют признать его несомненную перспективность. По удельному расходу топлива сравниваемые аппараты приблизительно аналогичны.

Кроме рассмотренных выше аппаратов важное значение для производства аммофоса имеют холодильники готового продукта, абсорберы, грохоты, дробилки и т. д. Обзор аппаратов этих типов приведен в работах [173, 174].

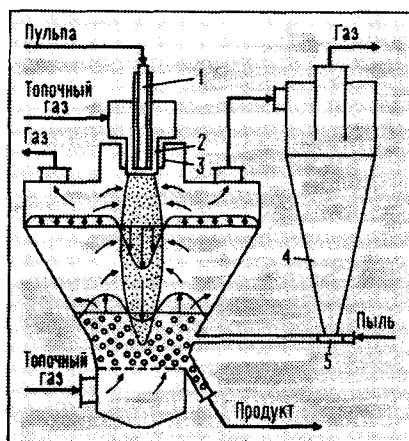


Рис. 4-28. Распылительная сушилка-гранулятор с кипящим слоем (РКСГ):

1 — пневматическая форсунка; 2 — газовое сопло; 3 — экран; 4 — циклон; 5 — эжектор

Общие принципы компоновки оборудования. Компоновку технологического оборудования производства аммофоса выполняют, исходя из следующих основных принципов:

обеспечение последовательности технологического процесса;

доступность и простота обслуживания аппаратов, арматуры и приборов;

соблюдение необходимой высоты установки аппаратов, работающих с переливом или под вакуумом;

максимально возможное сокращение протяженности трубопроводов (особенно пульповых) и газоходов, длины и числа единиц транспортного оборудования;

обеспечение необходимого самотека жидкостей (уклон трубопроводов) и сыпучих материалов (уклон течек);

обеспечение возможности демонстрации и ремонта оборудования с созданием необходимых для этого монтажных проемов, проходов и проездов.

Оборудование с жидкими продуктами по возможности группируют отдельно от оборудования, перерабатывающего или транспортирующего твердые продукты.

Крупногабаритное тяжеловесное

оборудование располагается на отметке ± 0.00 .

Оборудование, связанное с переработкой таких количеств аммиака, которые в аварийных ситуациях могут создать взрывоопасные концентрации аммиака в рабочем помещении, располагают в отдельных помещениях, которые проектируют с учетом действующих норм и правил для взрывоопасных производств.

Учитывая эрозионные и коррозионные свойства перерабатываемых сред, склонность их к кристаллизации (в связи с чем требуются регулярные чистки и ремонт оборудования, газоходов и трубопроводов), а также минусовые температуры в зимний период, основное технологическое оборудование производства аммофоса устанавливают в здании. Исключение составляют районы Средней Азии, где оборудование частично устанавливают вне здания.

Автоматизация производства. Оперативное управление производством аммофоса осуществляется со щита диспетчерского пункта. На щит вынесены приборы контроля и регулирования, необходимые для нормального ведения процесса, а также сигнализация о нарушении технологического режима.

По заданию из диспетчерского пункта автоматически регулируются следующие параметры:

расход фосфорной кислоты и аммиака, поступающих в нейтрализатор, с коррекцией расхода фосфорной кислоты для обеспечения заданного pH пульпы;

расход аммиака, поступающего в аммонизатор-гранулятор;

влажность пульпы после доупаривателя выпарной установки (путем стабилизации давления свежего греющего пара, вакуума и расхода исходной пульпы, поступающей на упаривание) с коррекцией расхода исходной пульпы для обеспечения заданной влажности;

расход пульпы, подаваемой в БГС;

температура дымовых газов, выходящих из сушильного аппарата (путем регулирования расхода топлива, подаваемого в топку);

разрежение на входе в сушильный аппарат (путем регулирования характеристик хвостового вентилятора при помощи направляющего аппарата);

кислотность и плотность абсорбционных жидкостей;

уровни жидкостей в емкостях. ✓

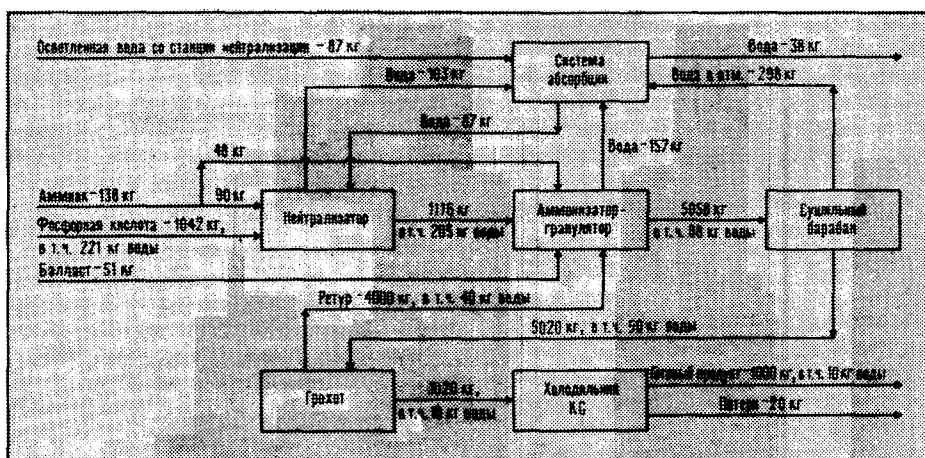


Рис. 4-29. Материальный баланс производства аммофоса

4.1.5. Технологические расчеты

Материальный баланс. На рис. 4-29 приведен материальный баланс производства аммофоса по схеме с аммонизатором-гранулятором, для составления которого были приняты следующие величины: мольное отношение NH_3 : H_3PO_4 в нейтрализаторе — 0,7; количество влаги, удаляемой суммарно из нейтрализаторов и аммонизатора-гранулятора, на т P_2O_5 в исходной фосфорной кислоте — 480 кг; ретурность процесса — 4.

Количество конденсата, образующегося в высотной выхлопной трубе и возвращаемого в систему абсорбции, принято равным количеству воды, испаряемой в системе абсорбции, и поэтому в балансе не учитывается.

В материальном балансе не показана та часть фосфорной кислоты,

которая поступает не прямо в нейтрализатор, а направляется в систему абсорбции, а затем в нейтрализатор.

Исходная фосфорная кислота содержит 52 % P_2O_5 , 7 % примесей, 21 % воды, аммиак — 99,9 % NH_3 . В нейтрализатор подают газообразный аммиак, в аммонизатор-гранулятор — жидкий.

Готовый продукт содержит 52 % P_2O_5 (усв.), 11 % N, 1 % H_2O .

Основные тепловые расчеты для схемы производства аммофоса с применением аммонизатора-гранулятора выполняют для составления

Таблица 4,21. Тепловой баланс нейтрализаторов

Приход тепла	кДж	Расход тепла	кДж
С исходной фосфорной кислотой: $1042 \cdot 2,30 \cdot (40 - 25)$	35 949	С пульпой аммофоса: $(1219 - x) \cdot 2,66 \times$ $\times (120 - 25)$	$308\,041 - 253x$
С газообразным аммиаком: $90 \cdot 2,22 \cdot (50 - 25)$	4 995	Потери в окружающую среду: $575\,030 \cdot 0,05$	28 752
С жидкостью от абсорбционных систем: $87 \cdot 4,187 \cdot (45 - 25)$	5 468	С водяными парами: $2575x$	$2575x$
Теплота химической реакции ¹⁾ : $(90:17) \cdot 99 \cdot 850$	528 618		
Итого:	575 030	Итого:	$336\,792 + 2322x$

¹⁾ Тепловой эффект реакции: $\text{H}_3\text{PO}_4 (\text{ж}) + \text{NH}_3 (\text{газ}) = \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 (\text{ж}) + 99\,850 \text{ кДж/кмоль}$.

теплового баланса нейтрализаторов и сушильного барабана.

Тепловой баланс нейтрализаторов. При составлении теплового баланса (табл. 4,21) принята начальная температура реагентов 25 °С.

Из уравнения теплового баланса определяем количество воды, испаряющейся в процессе нейтрализации: $x = 103$ кг.

Тепловой баланс сушильного барабана. Расчет выполняем для определения количества дымовых газов, потребных для сушки аммофоса (табл. 4,22).

Из уравнения теплового баланса определяем расход дымовых газов на сушку аммофоса, приведенный к 1 т готового продукта: $V = 427,2 \text{ м}^3/\text{т}$.

Выход дымовых газов из сушильного барабана:

$$1,1 \cdot 427,2 + (38 : 0,804) = 517 \text{ м}^3/\text{т}.$$

4.2. Нитроаммофосфаты и карбоаммофосфаты

На основе фосфатов аммония, как уже отмечалось, возможно получить NP-удобрения, в которых отношение $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5$ изменяется от 1:2,5 до 1:4. С целью получения удобрений с бóльшим содержанием азота в одной грануле к фосфатам аммония добавляют какой-либо азотсодержащий компонент, как правило, нитрат аммония.

4.2.1. Виды и свойства продуктов

Полученные продукты называют нитроаммофосом, если в качестве фосфатного компонента используют моноаммонийфосфат, и нитродиамофосом, если диаммонийфосфат. Удобрения, содержащие часть P_2O_5 в конденсированной форме, называют нитроаммополифосфатами. При введении калийсодержащих компонентов (преимущественно хлорида калия) получают нитроаммофоски различных марок. В некоторых случаях в качестве азотсодержащего компонента используют карбами́д, что приводит к получению удобрений типа карбоаммофоса (карбоаммофоски). Однако такие схемы, несмотря на перспективность амидных форм азота, не нашли еще широкого применения.

Основное внимание здесь будет уделено технологии нитроаммофоса (нитроаммофоски). Состав нитроаммофоса и нитроаммофоски приведен в табл. 4,23 [144].

Растворимость системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ [174] показана на рис. 4-30. Диаграмма плавкости системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ приведена в [144]. Показано, что в системе химические взаимодействия отсутствуют. Эвтектика соответствует 12,5 % (мол.) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и температуре 147, 5 °С, в донной фазе присутствуют твердые растворы на основе NH_4NO_3 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Зависимость давления паров над водными растворами нитроаммофоса от температуры описывается эмпири-

Таблица 4,22. Тепловой баланс сушильного барабана на 1 т аммофоса

Приход тепла	кДж	Расход тепла	кДж
С дымовыми газами: $V \cdot 1,319 \cdot 350$	461,6V	С отходящими газами: $V \cdot 1,315 \cdot 110$	144,6V
С материалом, поступающим в барабан: $5058 \cdot 1,256 \cdot 85$	540 009	С материалом из сушильного барабана: $5020 \cdot 1,214 \cdot 90$	548 563
		С испаренной влагой: 38 · 2688	102 144
		На нагрев воздуха: $0,1V \cdot 0,31 \cdot 1,298 (110 - 20)$	11,7V
		Потери в окружающую среду: $461,6V \cdot 0,1$	46,2V
Итого:	$540\,009 + 461,6V$	Итого:	$202,5V + 650\,707$

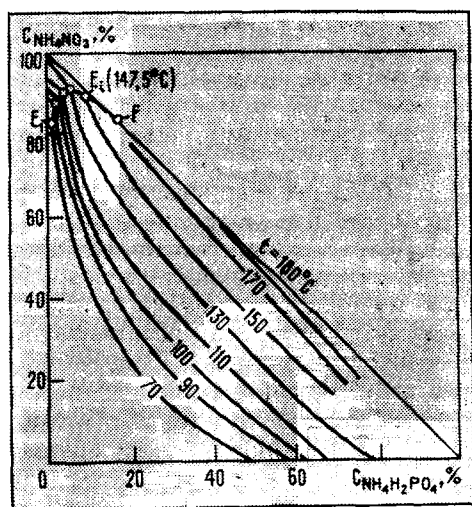


Рис. 4-30. Диаграмма растворимости системы $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (F — эвтектическая точка, E_1 , E_2 — эвтонические точки)

ческим уравнением [144]:

$$\lg P = A - 2000/T,$$

где A — коэффициент, зависящий от содержания воды в растворе (табл. 4,24); T — температура, К.

Плотность плава нитроаммофоса с соотношением 1:1 зависит от температуры следующим образом [143]:

$$\rho = 3938 - 1088 \lg t.$$

Вязкость плавов нитроаммофоса исследована только для чистых солей (марки х. ч.) в интервале температур 160—180 °С. Основные результаты приведены в табл. 4,25 [175].

Нитроаммофос и нитроаммофоска являются универсальными удобрениями, их используют под все культуры. Перед отправкой потребителю для снижения гигроскопичности и слеживаемости нитроаммофос и нитроаммофоска должны быть кондиционированы.

Таблица 4,23. Состав нитроаммофоса и нитроаммофоски (на основе кислоты из апатита)

Соотношение		Состав, %			
$\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O}$ в продукте	$\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 : \text{KCl}$ в исходной смеси	N (общ.)	P_2O_5 (общ.)	K_2O	Σ
Нитроаммофос ¹⁾					
1 : 0,8 : 0	65 : 35 : 0	27,1	21,6	0	48,7
1 : 1 : 0	59 : 41 : 0	25,6	25,6	0	51,2
1 : 1,5 : 0	45 : 55 : 0	22,5	33,8	0	56,3
1 : 2,2 : 0	30 : 70 : 0	19,0	43,1	0	62,1
Нитроаммофоска ¹⁾					
1 : 0,67 : 0,67	54 : 23 : 23	21,6	14,5	14,5	50,6
1 : 1 : 1	42 : 29 : 29	18,2	18,2	18,2	54,6
1 : 1,5 : 1	34 : 40 : 26	16,6	24,9	16,6	58,1
1 : 1,5 : 1,5	30 : 35 : 35	14,7	22,2	22,2	59,1

¹⁾ Состав, регламентируемый стандартом, приведен в табл. 4 Введения.

Таблица 4,24. Значение коэффициента A в уравнении для определения давления паров над растворами нитроаммофоса

Состав солей, %		Содержание воды в растворе, %					
NH_4NO_3	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	35	30	20	10	5	2
—	100,0	8,11	—	—	—	—	—
30,0	70,0	8,07	8,06	—	—	—	—
50,0	50,0	8,04	8,02	7,96	7,79	7,56	7,19
58,0	42,0	8,03	8,01	7,92	7,76	7,53	7,17
70,0	30,0	8,01	7,98	7,90	7,68	7,42	7,03
90,0	10,0	7,99	7,96	7,83	7,63	7,31	6,98
100,0	—	8,18	8,17	8,16	8,13	8,09	7,58

Таблица 4,25. Вязкость плава (мПа·с)
нитроаммофоса

Температура, °С	Соотношение N : P ₂ O ₅ в смеси		
	1 : 1	1 : 0,8	1 : 0,5
180	9,4	9,2	7,7
175	9,5	9,3	7,9
170	9,8	9,6	8,0
165	10,7	10,1	8,3
160	—	10,8	8,3

Физико-механические свойства этих удобрений представлены в табл. 4,26 [143].

Промышленность может выпускать карбамидсодержащие удобрения следующих марок: 18-18-18 и 23-23-0. Физико-механические свойства карбоаммофоски представлены в табл. 4,27, из которой видно, что карбоаммофоска состава 1:1:1 имеет неудовлетворительные физико-механические свойства: гигроскопична, слеживается при влажности более 1 %. Продукты с более высоким содержанием азота имеют большую склонность к слеживанию. Перед отгрузкой потребителю карбоаммофос (карбоаммофоску) следует кондиционировать.

4.2.2. Физико-химические основы производства

Технология нитроаммофоса сводится к нейтрализации фосфорной и азотной кислот аммиаком. Кислоты могут быть нейтрализованы раздельно или после предварительного смешения.

Нейтрализация фосфорной кислоты рассмотрена в разд. 4.1.2. Нейтрализация азотной кислоты про-

текает с образованием нитрата аммония практически без побочных продуктов [178]. Количество выделяющегося тепла при нейтрализации азотной кислоты аммиаком показано на рис. 4-31.

Теплота реакции испаряет воду из растворов, что приводит к получению более концентрированных растворов нитрата аммония (рис. 4-32). Если концентрация кислоты превышает 58 % HNO₃, в нейтрализаторе развивается высокая температура, что может привести к разложению азотной кислоты.

При введении в плавы нитроаммофоса хлорида калия в системе протекает обменная реакция [144]. Степень конверсии нитрата аммония зависит от соотношения исходных компонентов (табл. 4,28).

Технология карбамидсодержащих форм комплексных удобрений сводится к введению карбамида в исходную фосфорную кислоту или в пульпу (после нейтрализации кислоты) на стадии гранулирования. Продукт, полученный в первом случае, называется карбофосом [177], во втором — карбоаммофосом. Неудовлетворительные физико-механические свойства продуктов и полу-продуктов (гигроскопичные липкие соединения) в производстве карбофосфатов сильно ограничивают возможности их производства. Карбамидсодержащие формы удобрений представлены в мировом производстве карбоаммофосом и карбоаммофоской.

Карбоаммофосом (карбоаммофоской) называют сложные удобрения на основе фосфатов аммония и карбамида (и хлорида калия).

Таблица 4,26. Физико-механические свойства нитроаммофоса и нитроаммофоски

Соотношение N : P : K	Влажность, %	Насыпная плотность, кг/м ³	Угол естественного откоса, град	Слеживаемость, МПа	Прочность гранул, Н/гранулу	
					1 мм	2 мм
1 : 1 : 0	1,48	970	56	0,50	1,1	4,0
1 : 1,5 : 2	0,30	1050	60	0,27	—	2,0
1 : 1 : 1	0,20	1000	63	0,22	8,2	35,0

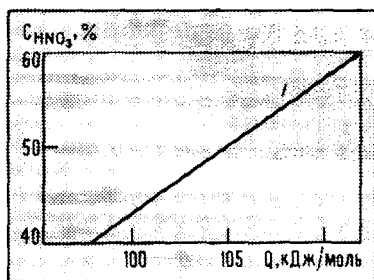


Рис. 4-31. Тепловой эффект реакции нейтрализации азотной кислоты аммиаком (при абсолютном давлении 101,3 кПа и 18 °С)

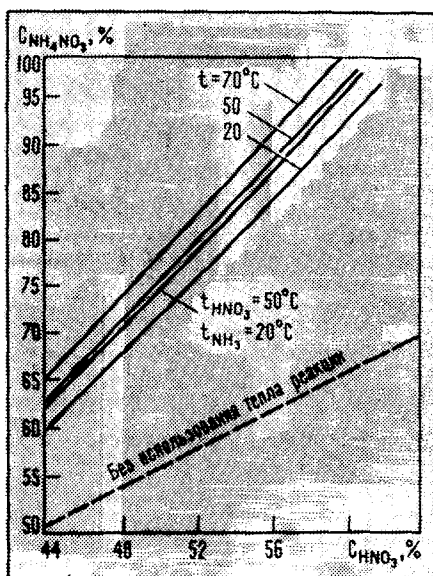
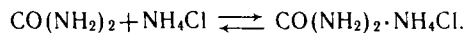
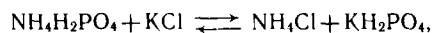


Рис. 4-32. Зависимость концентрации растворов NH_4NO_3 , получаемых при использовании тепла реакции, от концентрации азотной кислоты при различной температуре реагентов (потери тепла учтены в размере 3 %)

При смешении указанных компонентов происходят следующие химические реакции:



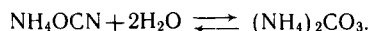
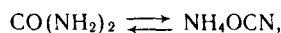
Образование двойной соли $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ установлено при изучении растворимости системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ и подтверждено рентгенофазовым анализом [146]. Двойная соль влияет на физико-механические свойства

продуктов, увеличивая их слеживаемость.

На степень образования двойной соли влияют время контактирования, температура, содержание воды, тонина помола исходных продуктов. Повышение температуры до 115 °С, а также увеличение времени контактирования предотвращают образование двойной соли. Установлено, что при влажности 5 % двойная соль растворяется и разлагается [146]. Солевой состав карбоаммофоски, полученной в промышленных условиях: 22,6 % KCl ; 12,4 % KH_2PO_4 ; 21,4 % $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; 24,3 % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; 0,9 % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$; 3,8 % $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; 0,9 % H_2O .

Физико-химический анализ технологии карбоаммофоса и карбоаммофоски основан на изучении систем $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$. Некоторые свойства этих систем представлены на рис. 4-33.

Карбамид в водном растворе гидролизуеться одновременно с самопроизвольной изомеризацией:



Константа скорости гидролиза карбамида зависит от температуры и концентрации раствора, pH среды, присутствия других компонентов. При разбавлении раствора и повышении его температуры скорость гидролиза повышается. Зависимость скорости гидролиза от pH среды приведена на рис. 4-34.

В присутствии фосфорной кислоты константа скорости гидролиза увеличивается более чем в 40 раз [146]. При 100 °С степень разложения карбамида в смеси с фосфорной кислотой составляет 5 % при времени контактирования 25 мин. Моноаммонийфосфат также увеличивает степень разложения карбамида в водных растворах с образованием токсичных для растений продуктов распада. В отличие от указанных соединений хлорид калия понижает степень разложения карбамида. При этом в газовую фазу выделяется только диоксид углерода, а аммиак связывается моноаммонийфосфатом.

4.2.3. Способы и параметры производства

Промышленные способы получения **нитроаммофоса** (нитроаммофоски) не отличаются большим разнообразием и могут быть разделены на два типа: способы, основанные на переработке пластов и на переработке растворов.

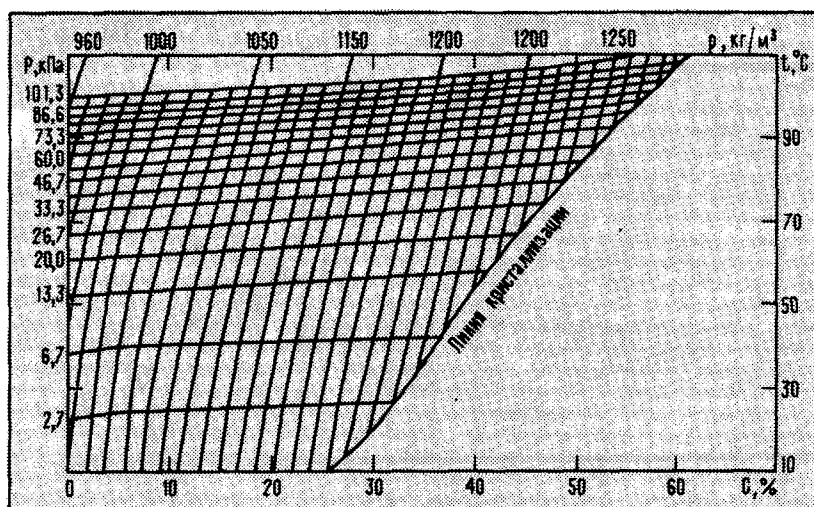


Рис. 4-33. Плотность и температура кипения растворов карбоаммофоски (1:1:1)

Способы, основанные на переработке плавов

Способы, основанные на переработке плавов, включают совместную нейтрализацию смеси кислот, упарку пульпы и гранулирование плава. Технологическая схема получения нитроаммофоски [144] с грануляцией плава в башне представлена на рис. 4-35.

Фосфорную кислоту концентрацией 54 % P_2O_5 и 47 %-ную азотную кислоту из расходных баков подают в нейтрализатор. Смесь кислот нейтрализуют газообразным аммиаком. Поскольку pH раствора поддерживают в интервале 2,8—3,2, раствор содержит только моноаммонийфосфат (около 31 %) и нитрат аммония (около 44 %).

Нейтрализованная и частично упаренная за счет теплоты реакций пульпа плотностью 1,55 г/см³ при 115—120 °С поступает в однокорпусной выпарной аппарат с выносной греющей камерой и естественной противоточной циркуляцией; греющая поверхность аппарата 150 м², давление пара 1,2—1,5 МПа. Полученный после упарки плав, содержащий 40,7 % $NH_4H_2PO_4$, 57,5 % NH_4NO_3 и 1,8 % H_2O , при 170 °С перекачивают в напорный бак, установленный в верхней части грануляционной башни.

Далее плав самотеком поступает в грануляционную корзину, вращающуюся со скоростью 250—300 об/мин, откуда попадает в грануляционную башню. Падающие в башне гранулы охлаждаются воздухом, подаваемым вентиляторами (на рисунке не показано). При температуре около 90 °С гранулы падают на дно башни, откуда выгружаются вращающимся скребковым механизмом, ленточным транспортером их подают в барабан,

Таблица 4,27. Физико-механические свойства карбоаммофоски марки 18-18-18 [146]

Тип схемы	Коэффициент гигроскопичности, моль/(кг·ч)	Влажность, %	Слеживаемость, %	Прочность гранул, МПа
Схема с распылительной сушилкой	14,9	0,37	0	—
		1,11	82,0	—
Схема с аппаратом БЛГ	4,0	0,58	0	3,8
		1,24	18,8	—
Схема с окаточным барабаном:				
внешний обогрев	6,4	0,58	0	3,6
		2,93	100	0,9
внутренний обогрев	6,8	0,71	7,6	3,6
		1,1	16,0	3,3

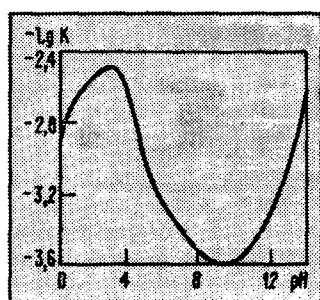


Рис. 4-34. Зависимость константы скорости гидролиза карбамида от значения рН исходного раствора при 100 °С

где охлаждают до 40—45 °С. Установлено, что при повышении влажности плава выше 3,6—4,0 % на дно башни попадает негранулированный продукт, схватывающийся после охлаждения в монолитные глыбы. Товарную фракцию продукта отсеивают на грохоте и опудривают в барабане инфузорной землей (3,5 % от массы продукта).

Для грануляции плавов предполагается использовать аппарат типа БГС с напылением плава на завесу ретурна [176].

Достоинства способов, основанных на гранулировании плавов, заключается в относительно небольшом объеме отходящих газов и отсутствии внешнего ретурна. Недостатками процесса являются ограниченное число марок выпускаемых

удобрений, невозможность получения диаммонийных форм и сложность введения хлорида калия.

Способы, основанные на переработке растворов

Такие способы включают раздельную нейтрализацию кислот с дальнейшей переработкой пульпы в АГ, двухвальном смесителе или БГС.

Технологическая схема производства нитроаммофоски с применением аммонизатора-гранулятора представлена на рис. 4-36.

Азотную кислоту концентрацией 47 % HNO_3 подогревают в теплообменнике до температуры 90 °С и нейтрализуют газообразным аммиаком. Полученный раствор нитрата аммония упаривают.

Полученный плав аммиачной селитры направляют в аммонизатор-гранулятор.

Образующаяся в нейтрализаторе и концентрате парогазовая смесь проходит очистку от аммиака и нитрата аммония и выбрасывается в атмосферу.

Упаренная экстракционная фосфорная кислота концентрацией 52—54 % P_2O_5 из расходной емкости поступает в струйный реактор, где нейтрализуется газообразным аммиаком до мольного отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, равного 0,7. Одновременно в струйный реактор подают стоки абсорбционных систем, в результате чего концентрация исходной фосфорной кислоты снижается до 48 % P_2O_5 .

Образование гранул нитроаммофоски происходит в аммонизаторе-грануляторе, куда одновременно подают плав аммиачной селит-

Таблица 4.28. Данные по равновесию в системе NH_4 , $\text{K}||\text{NO}_3$, H_2PO_4 , Cl

Состав исходной смеси, %			Температура исчезновения донной фазы, °С	Степень конверсии нитрата аммония, %		Состав конечной смеси, %			
NH ₄ NO ₃	NH ₄ H ₂ PO ₄	KCl		максимально возможная	по результатам анализа	NH ₄ NO ₃	NH ₄ H ₂ PO ₄	NH ₄ Cl	KNO ₃
Отношение N : P ₂ O ₅ = 1,54 : 1									
58,1	24,9	17,0	176,5	31	30,8	40,2	24,9	12,1	22,8
59,5	22,5	15,0	162,0	27	25,0	43,5	25,5	10,7	20,3
63,0	27,0	10,0	165,0	17	14,0	52,3	27,0	7,2	13,5
65,5	28,5	5,0	166,0	8	9,0	61,1	28,5	3,7	6,7
Отношение N : P ₂ O ₅ = 1 : 1									
48,1	34,9	17,0	176,5	38	34,0	29,9	34,9	12,2	23,0
48,7	35,3	16,0	178,0	35	33,0	31,5	35,3	11,5	21,7
Отношение N : P ₂ O ₅ = 0,44 : 1									
26,1	60,9	13,0	183,0	53	47,0	12,2	60,9	9,3	17,6
27,0	63,0	10,0	182,8	40	36,0	16,3	63,0	7,2	13,5
28,5	66,5	5,0	186,0	19	16,0	23,1	66,5	3,7	6,7

ры, жидкий аммиак (на рисунке не показан), хлорид калия и ретур.

Жидкие вещества напыливаются на твердые, и гранулы неоднократно обволакиваются раствором нитрата аммония и пульпой фосфата аммония. При этом частицы хлорида калия вступают в обменную реакцию с нитратом аммония и также присоединяются к образующимся гранулам. Одновременно идет доаммонизация пульпы фосфата аммония до мольного отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, равного 1,04, которая сопровождается снижением растворимости солей фосфатов аммония и кристаллизацией их на поверхности гранул и соответственно их ростом. Влажность материала в грануляторе регулируют подачей ретура, количество которого непрерывно взвешивается и регулируется дистанционно управляемой заслонкой. Ретурность процесса составляет 4—6.

Гранулированный продукт сушат в прямой барабанной сушилке. Рассев высушенных гранул производят на вибрационных грохотах. Товарную фракцию частично используют в качестве ретура, а остальную ее часть после контрольного пересева направляют в холодильник КС.

Охлажденный продукт поступает в барабан-кондиционер, в котором на поверхность гранул наносят омасливающие и опудривающие добавки.

После барабана-кондиционера готовый продукт направляется на склад.

Нитродиамофоска может быть получена по приведенной схеме. Однако в этом случае несколько изменяют режим производства: упаренную фосфорную кислоту разбавляют до концентрации P_2O_5 не выше 42 %; фосфорную кислоту нейтрализуют до мольного отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, равного 1,4.

Аммонизация пульпы в аммонизаторе-грануляторе осуществляется до мольного отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, равного 1,7.

Температура дымовых газов на входе в сушильный барабан должна составлять 185 °С, на выходе из сушильного барабана — 80 °С.

При одинаковой с нитроаммофоской марке 17-17-17 доля аммиачного азота в готовом продукте возрастает с 10,3 до 12,1 %, что достигается за счет более глубокой аммонизации фосфорной кислоты и соответствующего сокращения расхода нитрата аммония. Показатели режима и расходные коэффициенты приведены в табл. 4,29; 4,30.

При получении диаммонийной формы увеличиваются выделения аммиака, что приводит

к возрастанию расхода серной кислоты на абсорбцию. Сокращение расхода природного газа при получении нитродиамофоски объясняется увеличением тепла, выделяемого при нейтрализации фосфорной кислоты.

По рассмотренной выше технологии нитроаммофоска может быть получена с применением двухвального смесителя [144], где достигается тщательное перемешивание пульпы фосфатов аммония, нитрата аммония, хлорида калия и ретура. Предлагается также [176] для гранулирования и сушки нитроаммофоски использовать аппарат БГС.

Достоинство способов, основанных на переработке пульпы, заключается в возможности получения комплексных удобрений широкого ассортимента (включая диаммонийные формы) на установках большой единичной мощности. В связи с этим большинство современных установок основано на технологии с применением аммонизатора-гранулятора. Недостатки таких процессов — высокая ретурность и большой объем отходящих после сушки газов.

Организацию производства карбоаммофоски возможно осуществить по двум направлениям: с использованием привозной фосфорной кислоты (аммофоса) — на заводах азотных удобрений или с использованием карбамида — на заводах фосфорных удобрений. По первому направлению процесс состоит [177] в синтезе карбамида (70 %-ный раствор) с нейтрализацией аммиака, содержащегося в газах дистилляции второй ступени, фосфорной кислотой. Растворы карбамида, фосфатов аммония и хлорида калия смешивают, гранулируют и сушат в аппаратах БГС или РКСГ. Если предполагается использование не фосфорной кислоты, а порошковидного аммофоса, то карбоаммофоску получают путем смешения раствора карбамида, отбираемого из второй ступени дистилляции, с аммофосом и хлоридом калия. Пульпу гранулируют и сушат в тех же аппаратах.

При реализации второго направления чаще используют технологию получения комплексных удобрений с

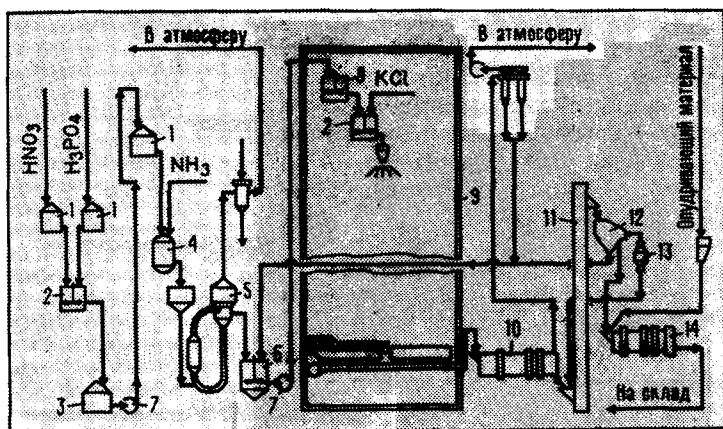


Рис. 4-35. Технологическая схема производства нитроаммофоски с грануляцией плава в башне:
 1, 8 — напорные баки; 2 — смеситель; 3, 6 — резервуары; 4 — нейтрализатор; 5 — выпарной аппарат;
 7 — насосы; 9 — грануляционная башня; 10 — холодильный барабан; 11 — элеватор; 12 — грохот;
 13 — дробилка; 14 — барабан для опудривания

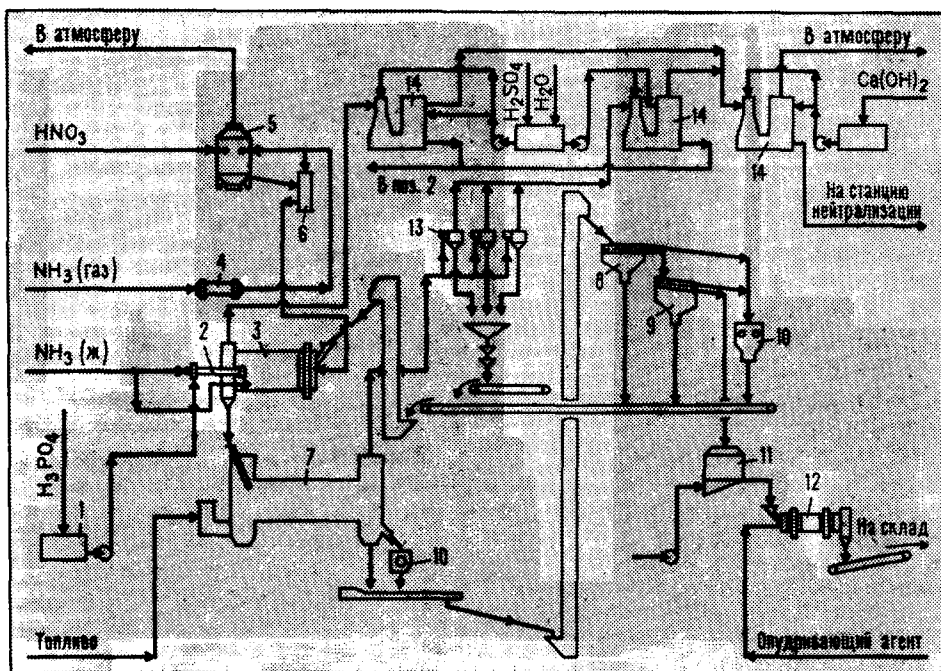


Рис. 4-36. Технологическая схема производства нитроаммофоски с применением аммонизатора-гранулятора:
 1 — приемный бак фосфорной кислоты; 2 — струйный реактор; 3 — аммонизатор-гранулятор; 4 — подогреватель аммиака; 5 — аппарат ИТН; 6 — доупариватель; 7 — сушильный барабан; 8 — грохот; 9 — контрольный грохот; 10 — дробилка; 11 — холодильник КС; 12 — барабан-кондиционер; 13 — циклон; 14 — абсорбер

аммонизатором-гранулятором (см. раздел «Нитроаммофоска»). В качестве азотсодержащего компонента используют раствор карбамида, а в качестве фосфорного — фосфорную кислоту или порошковидный аммофос.

Преимущество первого направления — использование полупродуктов синтеза карбамида, что сокращает затраты на его получение. Однако удаление влаги более эффективно на стадиях получения аммофоса и карбамида, чем при сушке

Таблица 4,29. Показатели технологического режима получения нитроаммофоски (нитродиааммофоски) при использовании аппарата АГ

Показатель	Нитро-аммофоска	Нитродиа-аммофоска
Получение пульпы фосфатов аммония		
Температура пульпы, °С	100—110	125—135
Влажность пульпы, % H ₂ O	13—22	12—15
Мольное отношение NH ₃ : H ₃ PO ₄ в пульпе	0,70—0,75	1,35—1,45
pH пульпы	1,3—2,2	5,5—6,3
Гранулирование шихты		
Температура, °С:		
плава аммиачной селитры	140—160	140—160
шихты в грануляторе	80—115	≤ 75
ретура	До 100	≤ 75
Мольное отношение NH ₃ : H ₃ PO ₄	1,0—1,04	1,65—1,75
Влажность шихты, % H ₂ O, не более	1,5	1,5
Сушка продукта		
Температура, °С, не более:		
газов:		
на входе	195	185
на выходе	110	80
продукта из сушильного барабана	80—110	75
Охлаждение продукта		
Температура продукта после охлаждения, °С, не более	40	40

Таблица 4,30. Расходные коэффициенты на 1 т готового продукта марки 17 : 17 : 17

Статья расхода	Нитроаммофоска	Нитродиааммофоска
Аммиак (100 % NH ₃), т	0,127	0,149
Азотная кислота (100 % HNO ₃), т	0,310	0,233
Фосфорная кислота (100 % P ₂ O ₅), т	0,174	0,174
Хлорид калия (60 % K ₂ O), т	0,286	0,286
Серная кислота (100 % H ₂ SO ₄), т	0,015	0,041
Известь обожженная (70 % CaO), т	0,003	0,003
Диатомит, т	0,015	0,015
Омасливающее вещество, т:		
индустриальное масло	0,004	0,004
октадециламин	0,001	0,001
Вода, м ³ :		
оборотная	2,5	2,5
свежая	0,5	0,5
Пар перегретый (1,0 Па; изб.), т	0,365	0,295
Электроэнергия, кВт·ч	55	55
Природный газ (35,2 кДж/м ³), м ³	14,6	12,5
Сжатый воздух, м ³ :		
для КИП	3,6	3,6
для технологических нужд	11	11

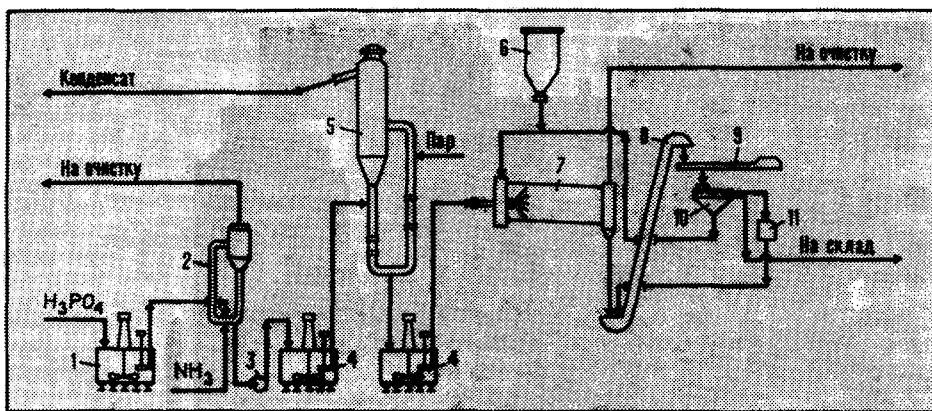


Рис. 4-37. Технологическая схема получения карбоаммофоса:

1 — сборник; 2 — САИ; 3 — насос; 4 — сборники; 5 — вакуум-выпарной аппарат; 6 — бункер карбамида; 7 — БГС; 8 — элеватор; 9 — транспортер; 10 — грохот; 11 — дробилка

смеси этих продуктов (за счет образования легкоплавких эвтектик). В этом преимущество второго направления.

Одним из перспективных способов получения карбамидсодержащих удобрений с улучшенными физико-механическими свойствами является получение двухслойных продуктов путем напыления на гранулы карбамида пульпы фосфатов аммония в аппарате БГС. Принципиальная схема получения карбоаммофоса (рис. 4-37) заключается в следующем: фосфорная кислота поступает в скоростной аммонизатор-испаритель, где нейтрализуется газообразным аммиаком до мольного отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4=0,5-0,6$. Полученную пульпу упаривают до остаточной влажности 8—10 % H_2O в вакуум-выпарном аппарате и подают в струйный реактор, где происходит доаммонизация пульпы до мольного отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4=1,0-1,05$. Из струйного реактора пульпу подают в аппарат БГС на завесу продукта. Завеса состоит из мелкой фракции продукта, возвращаемого в качестве ретур, и гранул карбамида, подаваемого дозатором. Механизм гранулирования состоит в напылении фосфатной пульпы и кристаллизации фосфатов на гранулах карбамида.

Как показали исследования, полученный по приведенной технологии карбоаммофос марки 23:23:0 не слеживается без применения кондиционирующих добавок.

4.2.4. Основные аппараты и автоматизация производства

Нейтрализатор азотной кислоты. Аппарат (рис. 4-38) вертикальный, цилиндрической формы предназначен для нейтрализации азотной кислоты газообразным аммиаком с получением раствора нитрата аммония [178]. Он состоит из реакционной и сепарационной зон, изготовляется из стали марок 0,3X18H11T и 12X18H10T, имеет следующие размеры: диаметр реакционной части 1600 мм, диаметр сепарационной части 3800 мм, общая высота 10100 мм.

Сушилка барабанная. В барабанной сушилке, предназначенной для сушки аммофоса, можно осуществить также сушку влажных гранул нитроаммофоски и нитродиамофоски. Однако в производствах нитроаммофоски применяют более крупные сушилки барабанного типа производительностью 56 и 112 т/ч следующих размеров: диаметр барабана соответственно 5000 и 5500 мм, длина барабана 32000 и 50000 мм. Время пребывания материала в сушилках не более 25 мин. Коэффициент их заполнения до 25 %. Скорость газов на выходе из сушильного барабана поддерживают не более 3,5 м/с во избежание большого пылеуноса.

Кондиционер. Аппарат предназначен для обработки поверхности гранул кондиционирующими добавками с целью предотвращения их слеживания. Он представляет собой вращающийся с частотой 7,5 об/мин барабан

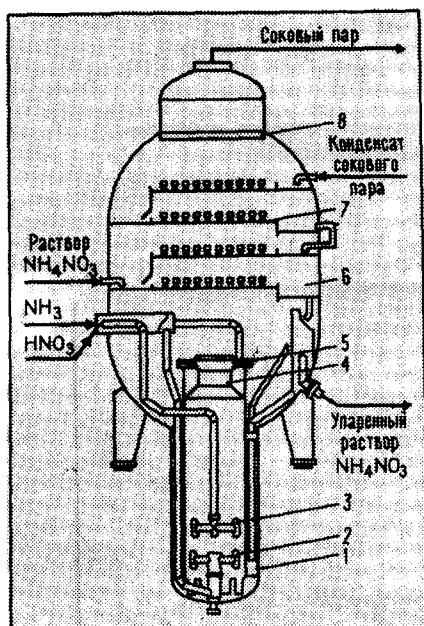


Рис. 4-38. Нейтрализатор азотной кислоты (ИТН):

1 — реакционный стакан; 2 — барботер аммиака; 3 — барботер азотной кислоты; 4 — диффузор; 5 — завихритель; 6 — промыватель; 7 — колпачковая тарелка; 8 — сетчатый отбойник

диаметром 3,5 и длиной 8 м и обеспечивает производительность до 140 т/ч по готовому продукту. Охлажденный продукт и опудривающее вещество подают в головную часть барабана, омасливающую добавку с противоположного конца тонко распыливают примерно на $\frac{1}{3}$ длины барабана.

Остальное оборудование аналогично применяемому в производстве фосфатов аммония. Общие принципы компоновки оборудования и плани-

ровки производства также аналогичны производству фосфатов аммония.

Автоматизация производства

Оперативное управление производством нитроаммофоски, так же как и производством аммофоса, осуществляется с щита диспетчерского пункта. На щит вынесены приборы контроля и регулирования, необходимые для обеспечения нормального ведения процесса, а также сигнализация о нарушении технологического режима.

По заданию из диспетчерского пункта автоматически регулируются следующие параметры:

подача (расход) азотной кислоты и аммиака в нейтрализатор в заданном соотношении с коррекцией этого соотношения регулированием расхода азотной кислоты по показанию автоматического рН-метра, измеряющего рН раствора нитрата аммония, выходящего из нейтрализатора;

давление греющего пара и температура горячего воздуха, поступающего в концентратор;

подача фосфорной кислоты и аммиака в нейтрализатор в заданном соотношении с коррекцией регулированием расхода фосфорной кислоты по показанию автоматического рН-метра;

подача жидкого аммиака, хлорида калия, микродобавок и балласта (в случае необходимости его применения) в аммонизатор-гранулятор;

температура дымовых газов на выходе из барабанной сушилки (путем регулирования количества топлива, подаваемого в топку);

температура воздуха, поступающего в холодильник КС;

подача опудривающих и омасливающих добавок в заданном соотношении с расходом продукта, поступающего на кондиционирование;

Таблица 4,31. Тепловой баланс нейтрализатора

Приход тепла	кДж	Расход тепла	кДж
С азотной кислотой: $553 \cdot 2,93 \cdot (90 - 25)$	105 320	С раствором нитрата аммония: $357 \cdot 1,88 \cdot (142 - 25)$	78 530
С аммиаком: $82 \cdot 2,22 \cdot (50 - 25)$	4 550	Потери в окружающую среду: $621 160 - 0,03$	18 630
Теплота химической реакции: $106 000 \cdot (82 : 17)$	511 290	На испарение влаги: $x [2441 + (1,967 \cdot 117)]$	$2671x$
Итого:	621 160	Итого:	$97 160 + 2671x$

Из уравнения теплового баланса $x = 196$ кг.

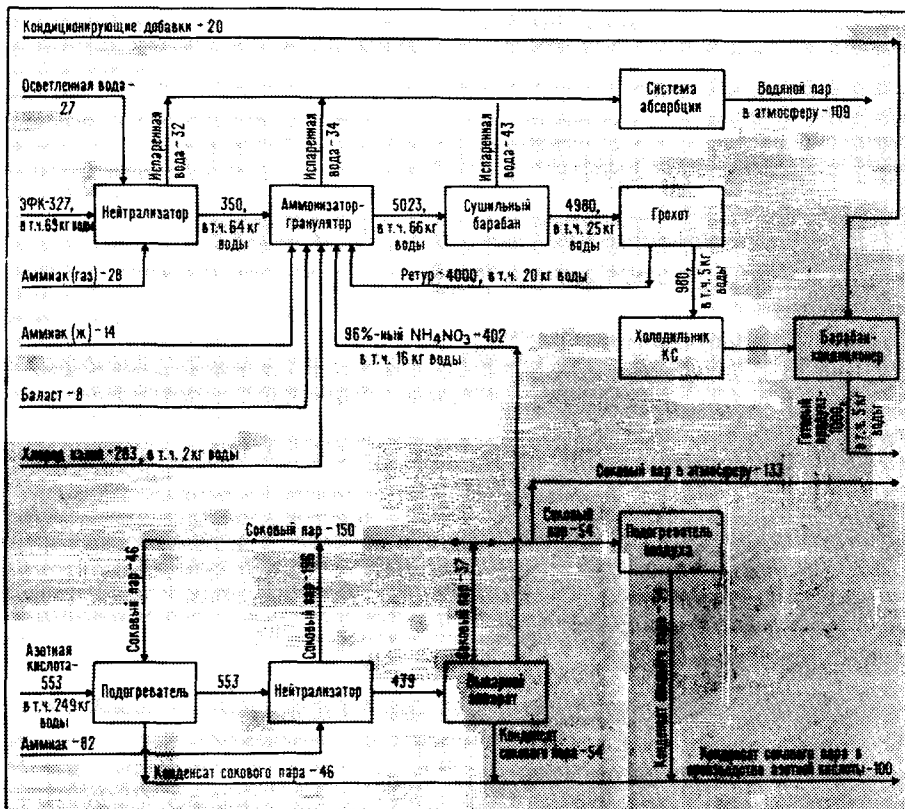


Рис. 4-39. Материальный баланс производства нитроаммофоски (схема с аппаратом АГ)

подача поступающих в систему абсорбции жидкостей (фосфорной кислоты, воды) с коррекцией их расходов по pH и плотности орошающих абсорбционных жидкостей; уровни жидкостей в емкостях.

4.2.5. Технологические расчеты

Материальный баланс. Материальный баланс в кг на т нитроаммофоски марки 17-17-17 приведен на рис. 4-39.

При составлении материального баланса принято:

в нейтрализаторе фосфорной кислоты испаряется 32 кг/т воды (по расчету), в аммонизаторе-грануляторе воды — 34 кг/т (по опытным данным).

В зимний период в систему абсорбции из высотной выхлопной трубы возвращается столько конденсата, сколько влаги испаряется в системе абсорбции (в балансе не показано);

подогреватели азотной кислоты и воздуха обогреваются соковым паром, образующийся конденсат направляют в цех азотной кислоты; ретурность процесса равна 4;

исходную фосфорную кислоту разбавляют в

нейтрализаторе стоками от систем абсорбции до концентрации 48 % P_2O_5 ;

в материальном балансе не показана фосфорная кислота, которая поступает не прямо в нейтрализатор, а через систему абсорбции.

Тепловой баланс. Тепловой баланс нейтрализатора азотной кислоты на 1 т нитроаммофоски марки 17-17-17 приведен в табл. 4.31.

Примеры расчетов тепловых балансов нейтрализатора фосфорной кислоты и барабанной сушилки приведены в разделе 4.1.5.

4.2.6. Основные направления совершенствования производства

Совершенствование технологии фосфатов аммония и сложных удобрений на их основе предполагает как интенсификацию действующих производств, так и разработку и внедрение принципиально новых процессов по следующим направлениям:

интенсификация процессов тепло-массообмена на всех основных ста-

дях производства. На стадии нейтрализации кислоты предполагается внедрение струйного реактора, что позволит более эффективно использовать теплоту нейтрализации. Процесс сушки продукта интенсифицируется за счет применения более совершенных топок и насадок аппарата БГС;

разработка эффективных процессов получения фосфатов аммония на основе кислоты из новых видов сырья: бедных фосфоритов Каратау, чилисайских фосфоритов, ковдорского апатита. Различия в составе указанных фосфатов обуславливают особенности технологии их переработки в фосфаты аммония. Например, для переработки вязких пульп, получающихся при использовании кислоты из фосфоритов Каратау (месторождение Чулактау), эффективно применять скоростные смесители, повышающие текучесть пульпы;

увеличение производства диаммофоса при сокращении выпуска моноаммонийных форм. Необходимо изыскать способы получения диаммофоса в аппаратах БГС, что приведет к значительному увеличению выпуска этого более экономичного, чем аммофос, продукта;

повышение концентрации питательных веществ путем очистки исходного сырья. Установлено, что вывод фтора из экстракционной фосфорной кислоты путем его осаждения или отдувки позволяет увеличить концентрацию P_2O_5 (усв.) в аммофосе на 1,2—1,5 %. За счет снижения концентрации сульфат-иона в кислоте достигается повышение содержания P_2O_5 (усв.) на 1,3 %. Возможно также отделять из кислоты фосфаты переходных металлов (Fe, Al) путем ее аммонизации с последующим фильтрованием полученного осадка. Полученные из очищенной кислоты фосфаты аммония могут быть использованы в качестве кормового средства;

внедрение процессов получения фосфатов аммония и сложных удоб-

рений на их основе с добавкой микроэлементов;

получение порошковидного моноаммонийфосфата и его последующее транспортирование в районы для приготовления на местах суспендированных удобрений;

использование в процессе получения фосфатов аммония части фосфорной кислоты для разложения фосфата с целью получения продуктов типа аммофосфата;

улучшение экологической обстановки в местах производства. Так как существующие процессы получения фосфатов аммония и сложных удобрений на их основе не имеют жидких и твердых отходов, то основное внимание должно быть уделено сокращению газовых выбросов. К таким мероприятиям относятся: глубокая упарка кислых пульп фосфатов аммония, двухстадийные процессы, интенсификация тепломассообмена. Радикальное решение этой проблемы возможно при «завороте» отходящих газов (полном или частичном) после систем очистки в начальную стадию процесса (в аппарат БГС или сушильный барабан).

4.3. Нитрофосфаты (нитрофоска и азофоска)

Производство нитрофосфатов основано на разложении природных фосфатов азотной кислотой с последующей переработкой образующегося раствора (вытяжки), содержащих нитрат кальция и свободную фосфорную кислоту. В зависимости от метода переработки вытяжки можно получать как простые азотные и фосфорные, так и сложные двойные ($N - P_2O_5$) или тройные ($N - P_2O_5 - K_2O$) удобрения с различным соотношением питательных веществ. В отличие от сернокислотного метода при азотнокислотном разложении фосфатного сырья используется не только химическая энергия кислоты, но и содержащийся в ней азот, который переходит в состав удобрения.

4.3.1. Виды и свойства продуктов

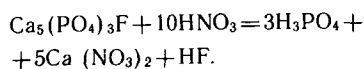
К сложным удобрениям, получаемым на основе продуктов азотнокислотного разложения природных фосфатов, относятся нитрофос, нитрофоска, азофоска и нитросуперфосфат (последний не нашел широкого применения вследствие его гигроскопичности).

Нитрофосфаты выпускают в виде гранул белого цвета. Нитрофос и нитрофоска отличаются низкими гигроскопичностью и слеживаемостью. При содержании до 2 % влаги продукты удовлетворительно рассеиваются и обладают хорошими физическими свойствами, что позволяет механизировать процесс внесения удобрений в почву и, следовательно, значительно сократить затраты труда на эту операцию. Все это характеризует нитрофосфаты как универсальные удобрения. Промышленность выпускает нитрофосфаты с различным содержанием и соотношением питательных веществ.

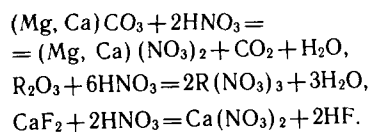
4.3.2. Физико-химические основы процессов азотнокислотной переработки фосфатов

Разложение фосфатов азотной кислотой

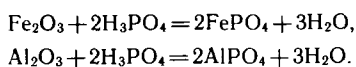
Химизм процесса. Разложение фосфатов азотной кислотой является сложным процессом, который протекает по следующей основной реакции [20, 119, 133, 144, 179—182]:



Содержащиеся в фосфатах примеси — карбонаты кальция и магния, полуторные оксиды (железа, алюминия, редкоземельных металлов) и фторид кальция — также взаимодействуют с азотной кислотой с образованием нитратов:

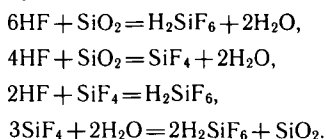


Полуторные оксиды железа и алюминия взаимодействуют и с фосфорной кислотой:

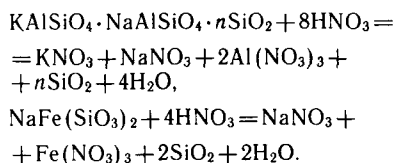


Образующиеся при этом фосфаты железа и алюминия нерастворимы в воде и плохо усваиваются растениями. Кроме того, железо растворяется в фосфорной кислоте с образованием сильно пересыщенного раствора, из которого в осадок выпадает фосфат железа, удаляемый затем из раствора вместе с нерастворимым остатком. Это приводит к потерям фосфора, тем большим, чем больше железа содержится в перерабатываемых фосфатах. Поэтому фосфаты, содержащие более 12 % Fe_2O_3 (по отношению к P_2O_5), пригодны к химической переработке только после их предварительного обогащения. Присутствие в фосфатах оксида алюминия Al_2O_3 не так вредно, как Fe_2O_3 , однако нежелательно, так как приводит к загрязнению раствора фосфорной кислоты.

Выделяющийся фторид водорода взаимодействует с диоксидом кремния, всегда сопутствующим фосфатам, и обычно остается в растворе в виде кремнефтористоводородной кислоты. При этом протекают следующие реакции:



Присутствующие в апатитовом концентрате небольшие примеси нефелина и эгирина также разлагаются азотной кислотой:



В результате обработки природных фосфатов азотной кислотой получают раствор (обычно называемый вытяжкой), представляющий со-

бой сложную многокомпонентную систему.

Растворимость в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$. Исследования фазовых равновесий в этой системе [20, 179—181] имеют большое значение для теоретического обоснования и практического ведения различных процессов азотнокислотной переработки фосфатов.

Изотермы системы при 5, 25, 50 и 75 °C представлены на рис. 4-40. Диаграммы построены по методу Енеке в виде квадрата, углы которого соответствуют солям и кислотам, вводимым в процесс и получаемым в результате реакции разложения.

На оси ординат (y) нанесены значения молярных отношений водорода к сумме катионов:

$$y = \frac{[\text{H}_6]}{[\text{H}_6] + [3\text{Ca}_3]}$$

На оси абсцисс (x) отложены значения молярных отношений $(\text{PO}_4)_2$ к сумме анионов:

$$x = \frac{[(\text{PO}_4)_2]}{[(\text{PO}_4)_2] + [(\text{NO}_3)_6]}$$

Точки в углах квадратов характеризуют состав безводных соединений. Линии, ограничивающие поля кристаллизации, характеризуют составы растворов, насыщенных двумя солями (в молярных долях безводных солей). На поле квадратов нанесены узловые точки, характеризующие составы растворов, насыщенных тремя солями.

Линия AN разделяет поля насыщений моно- и дикальцийфосфата и по мере приближения к точке N переходит в область малых концентраций P_2O_5 и больших концентраций $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Внутри диаграммы штрих-пунктирными линиями нанесены изогидры, т. е. кривые растворов с одинаковым содержанием воды — для разных составов солевой (безводной) массы. Они выражаются числом молей воды (цифры на штрих-пунктирных линиях) на 1 моль безводной массы.

Из расположения полей кристаллизации фосфорных соединений следует, что с повышением температуры область кристаллизации монокальцийфосфата сужается и перемещается в направлении более высоких концентраций кислот. Область же дикальцийфосфата несколько расширяется с повышением температуры. Поля насыщения кристаллогидратов нитрата кальция при различных температурах сильно различаются. В кислой среде фосфаты, растворимость которых в присутствии фосфорной и азотной кислот значительно снижается, оказывают высаливающее действие на нитраты кальция. Из диаграмм

видно также сильное высаливающее действие нитратов кальция на фосфаты.

Раствор, полученный разложением апатита 50 %-ной азотной кислотой (норма кислоты — 105 % от стехиометрической), имеет следующий состав [181]: 11,3 % P_2O_5 ; 30,5 % N_2O_5 ; 14,5 % CaO и 38,3 % H_2O .

Переводя этот состав в молярные единицы, получим:

$$\text{P}_2\text{O}_5 [(\text{PO}_4)_2] = \frac{11,3}{142} = 0,0795,$$

$$3\text{N}_2\text{O}_5 [(\text{NO}_3)_6] = \frac{30,5}{324} = 0,094,$$

$$100x = \frac{0,0795 \cdot 100}{0,0795 + 0,094} = 46,$$

$$3\text{CaO} [(\text{Ca})_3] = \frac{14,5}{168} = 0,086,$$

$$\text{H}_6 [\text{H}_6] = (0,0795 + 0,094) - 0,086 = 0,0875,$$

$$100y = \frac{0,0875 \cdot 100}{0,1735} = 50,5,$$

$$m [\text{H}_2\text{O}] = \frac{38,3}{18 \cdot 0,1735} = 12,2.$$

Точка, отвечающая составу раствора $100x = 46$, $100y = 50,5$ и $m = 12,2$, на диаграмме для 50 °C (см. рис. 4-40, в) находится в области ненасыщенных растворов, так как раствор такого состава будет насыщенным в этих температурных условиях при $m = 6$. Следовательно, разложение апатита не осложняется кристаллизационными процессами.

При других температурах равновесие в системе, изменяется как по количеству воды в насыщенном растворе, так и по характеру и области кристаллизации разных солей. При температуре ниже 50 °C, например при 25 °C, нитрат кальция выделяется в виде тетра-, три- и дигидратов, а область безводного нитрата резко сужается. Влияние температуры на равновесие в системе определяется по соответствующим изотермам [180].

Более сложной является характеристика образующихся растворов в зависимости от концентрации используемой кислоты. Пользование в этом случае изогидрами на горизонтальной проекции диаграммы (или табличными данными) связано со значительными погрешностями при интерполировании и весьма затруднительно. В этих целях удобно построение вертикальной водной проекции диаграммы в плоскости, перпендикулярной квадрату и проходящей через луч растворения фосфата в азотной кислоте. На координате вертикальной проекции откладывают не только значения содержания воды в m (моль на 1 моль безводной массы), но и соответ-

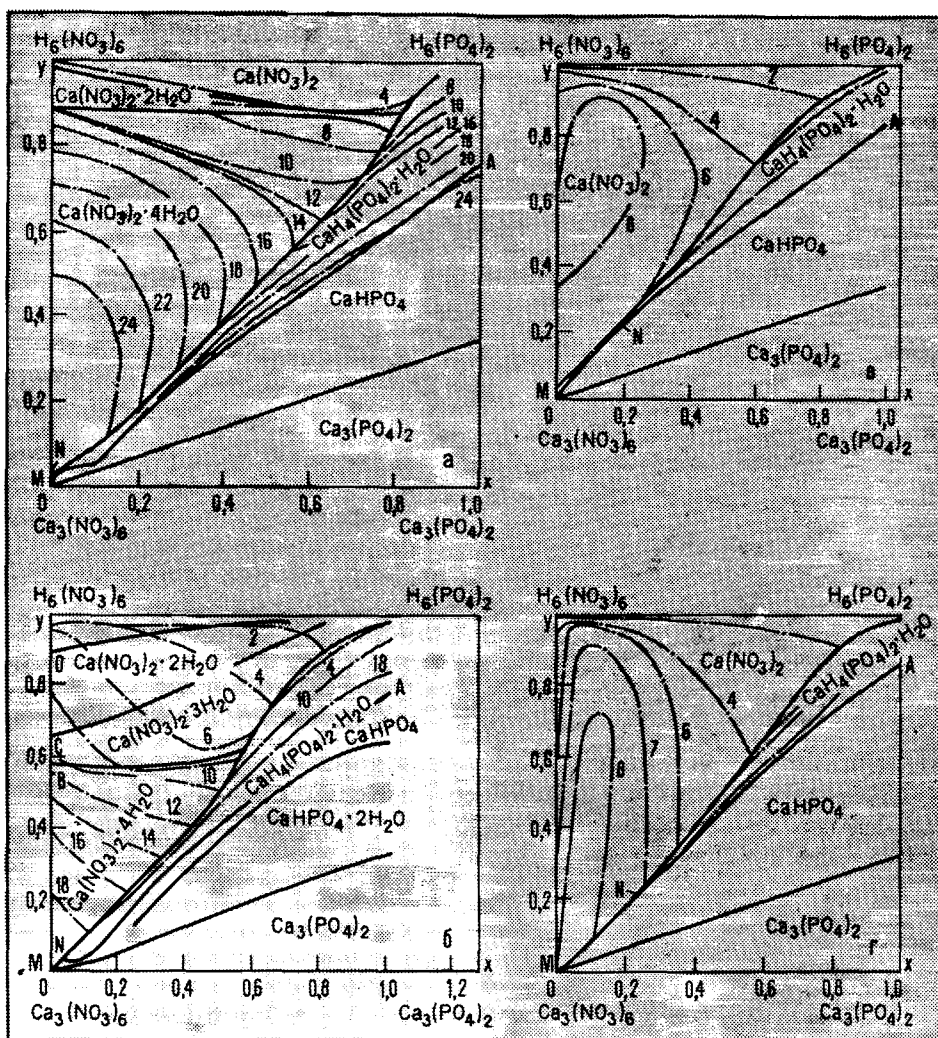


Рис. 4-40. Диаграмма состояния системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$:

а — при 5 °С (по Плюзье); б — при 25 °С (по А. П. Белопольскому); в — при 50 °С; г — при 75 °С

ствующие им различные концентрации азотной кислоты. На вертикальной проекции отложены координаты растворов разных составов ($A_1 - A_4$), расположенных на линии $F - L$.

На рис. 4-41 показан пример построения вертикальной проекции сечения диаграммы плоскостью, перпендикулярной горизонтальной плоскости и проходящей через луч $y - \text{H}_6(\text{NO}_3)_6$, с перенесением на нее координат растворов с составами, отвечающими на горизонтальной проекции соответствующим точкам.

На рис. 4-42 показано сечение изотермы растворимости в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при 50 °С плоскостью, перпендикулярной квадрату $\text{H}_6(\text{NO}_3)_6 - \text{H}_6(\text{PO}_4)_2 -$

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Ca}_3(\text{NO}_3)_6$ и проходящей через луч растворения фосфата в азотной кислоте IF [24]. Эта плоскость пересекает поверхность кристаллизации нитрата кальция по линии cda и монокальцийфосфата по линии ab , которые отвечают растворам, насыщенным указанными солями. Точки a и b отображают растворы, насыщенные одновременно двумя солями: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4$, а линия sa — составу $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Лучи растворения апатита в азотной кислоте концентраций 45, 50, 54, 60 и 70 % изображаются соответственно линиями $FI^I, FI^{II}, FI^{III}, FI^{IV}, FI^V$. При этом составы азотно-кислотных вытяжек, полученных разложением

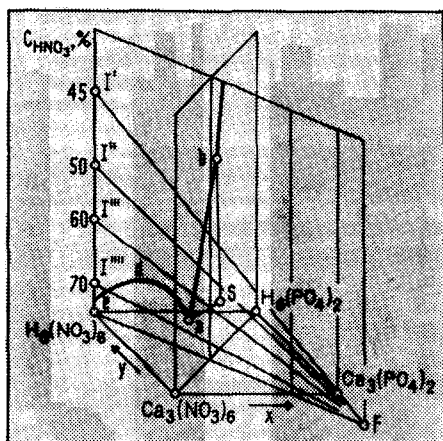


Рис. 4-41. Пример построения сечения пространственной диаграммы

апатита различными количествами азотной кислоты, будут изображаться на горизонтальной проекции диаграммы (см. рис. 4-40) точками $A_1 - A_4$. Координаты фигуративных точек состава азотнокислотных вытяжек на горизонтальной проекции диаграммы системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ (при 50°C) представлены в табл. 4.32.

Влияние нормы и концентрации азотной кислоты. Норму и концентрацию кислоты выбирают в зависимости от метода и условий разложения.

На рис. 4-41 видно, что при разложении апатита 45—54 %-ной азотной кислоты, взятой в количестве 120—150 % от стехиометрической нормы (из расчета 2 моль HNO_3 на 1 моль CaO в фосфате), образуются ненасыщенные растворы (точки $A_1^I, A_1^{II}, A_1^{III}, A_2^I, A_2^{II}, A_2^{III}, A_3^I, A_3^{II}, A_3^{III}$).

Использование в процессе стехиометрического количества HNO_3 приводит к образованию растворов насыщенных монокальций-

фосфатом (точки A_4^I, A_4^{III}). При более низкой норме азотной кислоты указанной концентрации фигуративные точки системы попадут на линию bs , т. е. жидкая фаза будет одновременно насыщена моно- и дикальцийфосфатом. Дальнейшее разложение фосфата содержащейся в растворе фосфорной кислотой с выделением в твердую фазу этих солей может быть проведено только при очень высокой температуре ($120-200^\circ\text{C}$).

При разложении апатита более крепкой кислотой (60—70 % HNO_3) жидкая фаза системы оказывается насыщенной в первом случае монокальцийфосфатом (точка A_4^{IV}), а во втором — нитратом кальция (точка g). По мере дальнейшего разложения в твердую фазу в обоих случаях одновременно выделяются обе соли.

Таким образом, при использовании разбавленной азотной кислоты (46—57 %-ной) разложение апатита происходит только до тех пор, пока в растворе имеется свободная азотная кислота. В этих условиях образующаяся в процессе азотнокислотного разложения фосфорная кислота не реагирует с оставшимся апатитом. В то же время при разложении фосфата несколько сниженной нормой (более 70 % от стехиометрической) концентрированной азотной кислоты степень разложения выше той, которая соответствует норме азотной кислоты, вследствие участия в процессе фосфорной кислоты.

Разложение апатита уменьшенной нормой 46—57 %-ной азотной кислоты возможно только в случае, если предотвратить образование растворов насыщенных дикальцийфосфатов. Это может быть достигнуто путем выделения из азотнокислотной вытяжки части кальция либо введением некоторого количества фосфорной кислоты [180].

Существенное влияние на скорость разложения трикальцийфосфата и степень извлечения P_2O_5 в раствор оказывает количество применяемой азотной кислоты (рис. 4-43). При стехиометрическом количестве HNO_3 по мере протекания реакции разложения скорость ее постепенно замедляется в результате накопления солей в растворе и уменьшения его кислотности. Для поддержания постоянной скорости разложения его

Таблица 4.32. Координаты фигуративных точек состава азотнокислотных вытяжек

Норма HNO_3 , %	Координаты точек состава азотнокислотных вытяжек		Обозначение точек на горизонтальной проекции (см. рис. 4-40)
	x	y	
100	0,475	0,475	A_4
110	0,450	0,500	A_3
120	0,430	0,525	A_2
150	0,370	0,590	A_1

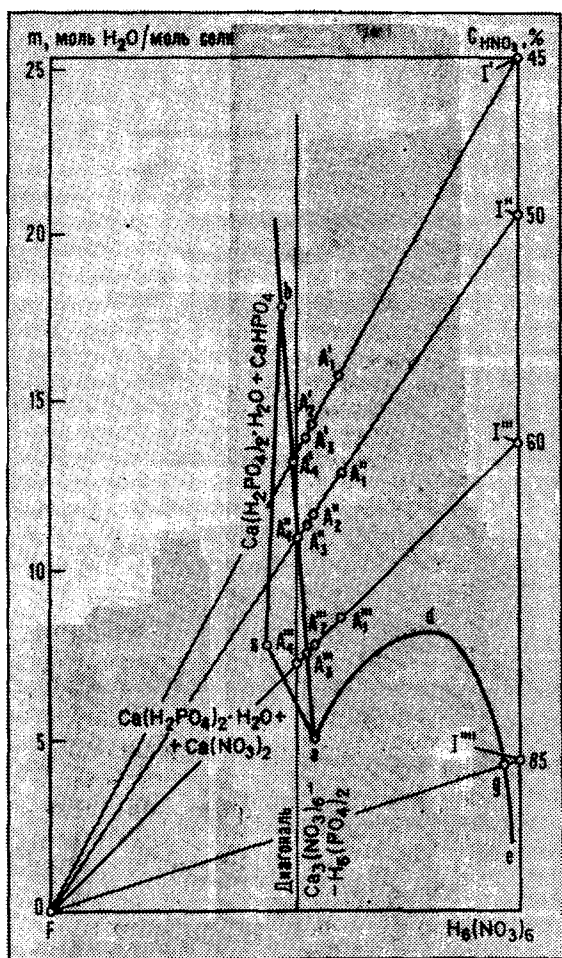
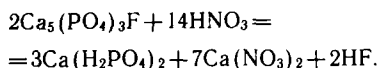


Рис. 4-42. Сечение изотермы растворимости в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при 50°C по лучу растворения апатита в азотной кислоте

обычно проводят при избытке HNO_3 сверх стехиометрической нормы, в некоторых случаях избыток азотной кислоты достигает 20—50 %. Если при разложении фосфатов норма азотной кислоты меньше стехиометрической, процесс разложения примерно соответствует реакции



которая протекает при концентрации азотной кислоты не менее 60 %.

Концентрация азотной кислоты не оказывает существенного влияния на скорость процесса и степень извлечения P_2O_5 в раствор (рис. 4-44).

Некоторое повышение содержания основных компонентов в растворе обусловлено меньшим количеством воды, вводимой с исходной кислотой по мере увеличения ее концентрации.

Температура процесса. Обычно разложение природных фосфатов проводят при $45\text{--}50^\circ\text{C}$, оптимальной для данного процесса. При температуре ниже 45°C разложение замедляется; при температуре выше 50°C снижается вязкость раствора, улучшаются условия диффузии, и процесс разложения ускоряется. Зависимость скорости разложения апатита азотной кислотой (степень извлечения P_2O_5) от температуры и времени приведена на странице 224.

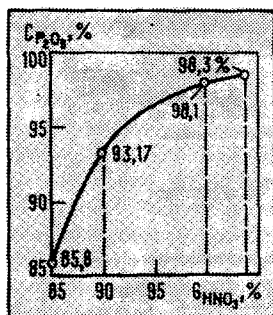


Рис. 4-43. Зависимость степени извлечения P_2O_5 из фосфата от нормы азотной кислоты

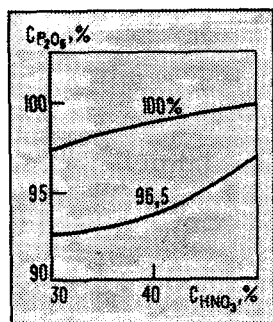


Рис. 4-44. Зависимость степени извлечения P_2O_5 из апатитового концентрата от концентрации азотной кислоты. Продолжительность загрузки 30 мин, перемешивания 1 ч 30 мин; температура 40—50 °С. Числа на кривых — норма кислоты в % от стехиометрического

Оптимальная температура (45—50 °С) поддерживается главным образом за счет теплового эффекта реакции; температуру вводимой азотной кислоты (30 °С) регулируют ее подогревом или охлаждением в теплообменнике. Следует отметить, что при температуре выше 50 °С резко усиливается коррозия аппаратуры.

Тонина помола фосфатов. Интенсивность перемешивания. Разложе-

ние природных фосфатов азотной кислотой является гетерогенным процессом, скорость которого определяется в основном величиной поверхности соприкосновения реагентов. При гетерогенных процессах реагенты находятся в разных фазах и в реакцию вступают только молекулы, находящиеся на поверхности раздела фаз. Следовательно, чем больше поверхность соприкосновения реагентов, тем с большей скоростью протекает гетерогенный процесс. Для увеличения поверхности соприкосновения фаз твердые вещества тонко измельчают. Степень измельчения обычно устанавливают, исходя из оптимальных условий ведения процесса, которые определяются не только продолжительностью разложения фосфатов, но и экономическими соображениями — расходами на измельчение сырья. Тонина помола природных фосфатов, предназначенных для химической переработки, регламентируется соответствующими ГОСТами и техническими условиями (см. Введение, табл. 5).

При гетерогенных процессах продукты реакции образуются в первую очередь в слоях, граничащих с поверхностью раздела фаз. При разложении фосфатов азотной кислотой у поверхности раздела фаз образуются насыщенные растворы нитрата кальция и фосфорной кислоты, что затрудняет диффузию азотной кислоты в твердое вещество — фосфат. Чтобы ускорить диффузионные процессы, реакцию разложения фосфата проводят при непрерывном перемешивании реагентов, что позволяет удалять продукты реакции с границы раздела фаз и, следовательно, постоянно обновлять граничащие слои,

Продолжительность взаимодействия, мин

Степень разложения, % P_2O_5

при 30 °С

при 50 °С

30

60

90

120

91,5

95,7

97,8

98,0

95,8

98,3

99,8

100

благодаря чему реакция протекает с достаточной скоростью.

При недостаточном перемешивании пульпы азотная кислота неравномерно распределяется в реакционном пространстве. Поэтому разложение части фосфата будет происходить при недостатке азотной кислоты, что приведет к образованию монокальцийфосфата и неполному разложению фосфатного сырья.

Обычно перемешивание ведут механическим способом. Применение для этой цели сжатого воздуха связано с усиленным вспениванием раствора, а организация циркуляции пульпы при помощи центробежных насосов затруднена из-за присутствия в ней твердой фазы (шлама) и агрессивности среды.

Разложение примесей при переработке природных фосфатов. Разложение железосодержащих минералов (глауконит, лимонит, каолинит и др.) в составе природных фосфатов азотной кислотой происходит и под действием образующейся в процессе фосфорной кислоты. Присутствие фосфорной кислоты повышает степень извлечения железа, ускоряя разложение железосодержащих минералов. Данные по извлечению $K_{извл}$ полуторных оксидов в жидкую фазу при разложении апатитового концентрата азотной кислотой различной концентрации (C_{HNO_3}) при норме кислоты 100 % показаны ниже:

$C_{HNO_3}, \%$	30	50	43
$t, ^\circ C$	40	40	50
$K_{извл}, \%$	62	78	72

С повышением температуры разложения от 20 до 60 °C увеличивается переход в жидкую фазу Fe_2O_3 и Al_2O_3 . Повышение нормы азотной кислоты от 105 до 120 % и ее концентрации от 30 до 55 % несколько повышает извлечение оксидов железа и алюминия в жидкую фазу.

Степень извлечения P_2O_5 и R_2O_3 из фосфатов [179]. Фосфориты многих месторождений содержат органические соединения и другие вещества, присутствие которых ухудшает условия кислотной переработки. Поэтому перед азотнокислотной переработкой некоторые фосфориты не только целесообразно, но и необходимо подвергнуть предварительному прокаливанию. Это (вследствие удаления органических веществ) позволяет снизить пенообразование, выделение оксидов азота при разложении фосфатов азотной кислотой, растворимость железо- и алюминийсодержащих минералов в два и более раза, улучшить фильтрацию и седиментацию нерастворимого осадка, кристаллизацию $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

Прокаливание низкопроцентных песчаных фосфоритов Полпинского и Сожского месторождений при 700, 800, 900 и 1050 °C показало, что при их последующем азотнокислотном разложении резко возрастает скорость фильтрации и седиментации нерастворимого остатка [179]. Обжиг способствует снижению растворимости железа и алюминийсодержащих минералов в два и более раза.

Степень извлечения P_2O_5 в раствор из прокаленных фосфоритов (700—1050 °C) Полпинского месторождения составляет 98—99 %, для фосфоритов Сожского месторождения, обожженных при 700 °C, 90—92 %.

Предварительный окислительный обжиг егорьевских фосфоритов при 700 °C снижает первоначальную их массу примерно на 10 %. Применение прокаленного егорьевского фосфорита как при азотнокислотном разложении, так и при упаривании нейтрализованных аммиаком щелоков резко сокращает пенообразование и выделение оксидов азота. То же относится к кингисеппскому фосфориту.

Прокаливание фосфоритов Каратау при невысоких температурах не дает положительного эффекта и даже приводит к снижению скорости их разложения азотной кислотой. Время, необходимое для полного разложения, в этом случае увеличивается в сравнении с временем разложения непрокаленного фосфорита почти в 3 раза.

Образование оксидов азота при обработке фосфатного сырья азотной кислотой. Процесс разложения природного фосфатного сырья азотной кислотой или азотной кислотой с добавлением серной, фосфорной кислот

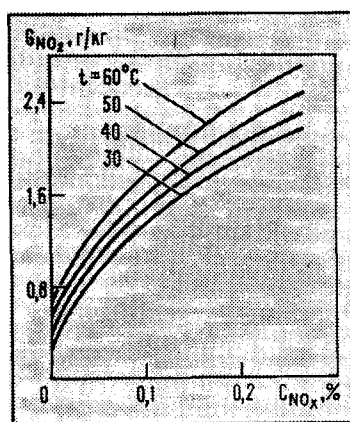


Рис. 4-45. Зависимость выхода оксидов азота G_{NO_2} в газовую фазу от содержания растворенных оксидов азота в кислоте (C_{NO_x}) для различных температур

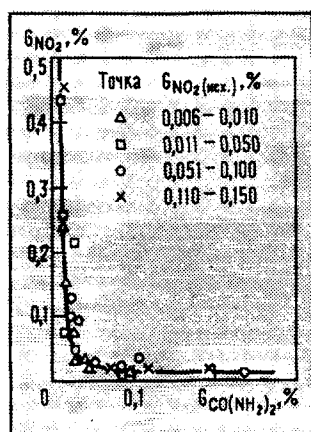


Рис. 4-46. Зависимость выделения оксидов азота в газовую фазу (G_{NO_2}) от содержания избыточного карбамида в азотнокислой вытяжке [$G_{CO(NH_2)_2}$].

и сульфата аммония сопровождается образованием оксидов азота, выделяющихся в газовую фазу.

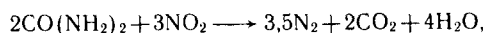
Как видно из рис. 4-45, выделение оксидов азота при разложении апатита азотной кислотой возрастает с повышением температуры и концентрации растворенных в кислоте оксидов.

Количество оксидов азота, выделяющихся в газовую фазу при

разложении фосфоритов, больше, чем при разложении апатита, и колеблется в широких пределах в зависимости от состава сырья и его предварительной подготовки.

Радикальный способ предотвращения выбросов оксидов азота в атмосферу состоит в исключении возможности их образования и выделения в газовую фазу.

Один из таких способов основан на введении в реакционную массу карбамида [183, 184], который взаимодействует с оксидами азота по следующим реакциям:



Для более полного связывания оксидов азота и предотвращения их выделения в газовую фазу в азотно-кислотной вытяжке всегда должен присутствовать избыточный (непрореагировавший) карбамид — около 0,05 % (рис. 4-46).

Общий расход карбамида, необходимого для связывания оксидов азота, а также для создания определенного его избытка в азотно-кислотной вытяжке, может быть рассчитан по формуле

$$Q = bc \frac{60}{46} \cdot 0,93 \frac{1000}{100} +$$

$$+ \frac{60}{46} \cdot 0,93 W_0 + a(1+b) \frac{1000}{100}$$

или

$$Q = 12,1bc + 1,21W_0 + 10a(1+b),$$

где Q — расход карбамида на 1 т фосфата, кг; b — расход азотной кислоты на разложение 1 т фосфата, т; c — содержание растворимых оксидов азота в кислоте (в пересчете на диоксид), %; 60 и 46 — молекулярные массы карбамида и диоксида азота; 0,93 — стехиометрический расход карбамида на 1 моль NO_2 , моль; W_0 — выход оксидов азота (в пересчете на NO_2) в газовую фазу под действием восстановителей в фосфате на 1 т апатита, кг; a — заданное избыточное содержание карбамида в азотнокислотной вытяжке, %.

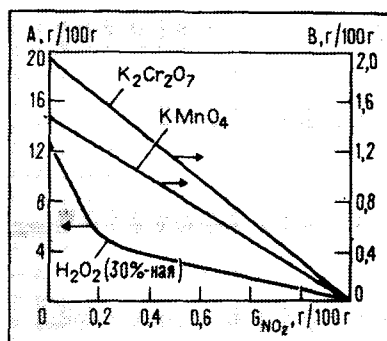


Рис. 4-47. Влияние добавки окислителей на выделение NO_2 (данные для флотоконцентрата Каратау)

Эффективность отстаивания азотнокислотной вытяжки, полученной в присутствии карбамида, резко снижается. Содержание твердой фазы в осветленном растворе увеличивается в 4—5 раз.

По другому способу уменьшение выделения оксидов азота в газовую фазу может быть достигнуто введением в пульпу соединений, обладающих окислительными свойствами. Так, добавление в азотнокислотную вытяжку из фосфоритов Каратау перманганата или бихромата калия, а также пероксида водорода приводит к резкому снижению выделения оксидов (рис. 4-47).

Предотвращение образования оксидов азота достигается также при использовании в качестве добавки природного диоксида марганца — пиролюзита.

При азотнокислотной переработке апатитового концентрата выделение оксидов азота наиболее целесообразно предотвращать сочетанием двух описанных ранее методов. В результате предварительной обработки азотной кислоты карбамидом можно достичь связывания растворенных в кислоте оксидов азота стехиометрическим количеством карбамида, а затем, добавляя в пульпу пиролюзит, окислить восстановители, содержащиеся в фосфатном сырье.

Выделение из азотнокислого раствора ионов кальция

При нейтрализации азотнокислого раствора фосфатов аммиаком происходит образование растворимых форм фосфатов кальция. При этом соотношение оксида кальция и фосфорного ангидрида в монокальцийфосфате равно 0,395, в дикальцийфосфате — 0,79, в трикальцийфосфате — 1,18. Чтобы весь CaO , содержащийся в фосфате, был при разложении связан в виде CaHPO_4 , 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 меньше 0,78. В природных фосфатах соотношение $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ значительно более высокое.

Для уменьшения этого отношения весь кальций или его часть выводят из цикла следующими способами: охлаждением азотнокислого раствора фосфатов и выделением большей части ионов кальция в виде четырехводного нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;

введением в раствор аммиака и уголекислоты, что приводит к образованию карбонатов кальция;

введением в систему сульфатов натрия, калия или аммония и диоксида серы;

разложением фосфатов смесью азотной и серной кислот;

выделением нитрата кальция из азотнокислого раствора фосфатов ионообменным методом.

Выделение ионов кальция в виде нитрата кальция охлаждением [20, 133, 144, 179—182]. Выделение нитрата кальция из раствора основано на изменении растворимости соли в зависимости от температуры. При охлаждении раствора в осадок выпадает $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, степень выделения которого зависит от температуры, концентрации и расхода азотной кислоты, взятой для разложения, продолжительности процесса охлаждения, расхода маточного

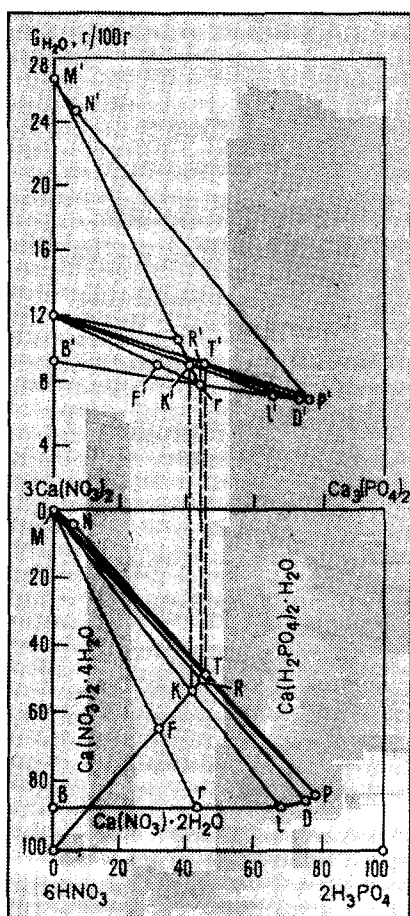


Рис. 4-48. Зависимость степени выделения $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ из азотной вытяжки при 5°C от концентрации и нормы азотной кислоты на разложение (см. рис. 4-40, а)

раствора, возвращаемого в аппарат для разложения, и соотношения $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ в растворе.

Для расчета выходов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ из растворов, полученных разложением апатита азотной кислотой, пользуются физико-химическими данными многокомпонентной системы $\text{Ca}^{2+} - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, в частности изотермой для $+5^\circ\text{C}$ (см. рис. 4-40, а). На рис. 4-48 такая изотерма представлена в горизонтальной и вертикальной проекциях.

На горизонтальной проекции по методу Енеке нанесено интересное нас поле кристаллизации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на вертикальной — точки, отвечающие содержанию воды в соответствующих растворах. Лучи кристаллизации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, на горизонтальной проекции выходят из фигуративной точки М нитрата кальция и направляются до пересечения с границей поля $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — BP . На линии BP лежат точки, которые характеризуют составы растворов, насыщенных одновременно $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Эти точки соответствуют максимально возможному выходу каждого исходного комплекса, теоретически лежащего на диагонали $6\text{HNO}_3 - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Однако в природных фосфатах (в частности, в апатите) молярное отношение $3\text{Ca}^{2+} : 2\text{PO}_4^{3-}$, несколько выше теоретического, поэтому точки, характеризующие составы исходных комплексов (вытяжек, полученных разложением апатита азотной кислотой), лежат не на диагонали, а в области с более высоким содержанием кальция.

Если разложение апатита ведется стехиометрическим количеством азотной кислоты, полученный раствор должен отвечать составу, лежащему на диагонали ML . Как видно из диаграммы, точки на диагонали лежат не в области выделения $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а находятся в поле кристаллизации монокальцийфосфата. Поэтому необходим избыток кислоты для разложения апатита, чтобы при вымораживании в осадок выпадал $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Линия NP характеризует точки, соответствующие составу растворов, насыщенных двумя солями: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Если исходный комплекс охлаждать до 5°C (точка Т на линии MP), раствор после выделения $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ будет отвечать точке Р. Она соответствует составу раствора, насыщенного тремя солями: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

В условиях выпадения чистого $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ точки, характеризующие состав исходных комплексов, должны быть сдвинуты несколько влево от точки Т по направлению к фигуративной точке (6HNO_3).

Из приведенных на рис. 4-49, а кривых видно, что с повышением концентрации кислоты увеличивается степень осаждения нитрата кальция. Применение более концентрированной кислоты для разложения фосфатов позволяет выделить из раствора большее количество CaO с меньшей затратой холода [185].

Влияние начальной концентрации азотной кислоты при разложении и температуры на изменение соотношения $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ в растворе показано на рис. 4-49, б, из которого следует, что более благоприятное соотношение $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ в растворе при меньших затратах холода достигается при использовании более концентрированной HNO_3 . Так, чтобы соотношение $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ в растворе составляло 1,2, требуется охладить раствор до 10°C при начальной концентрации HNO_3 55 % и до -10°C при концентрации HNO_3 47 %.

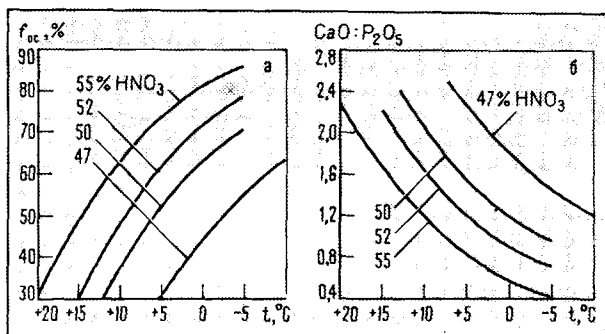


Рис. 4-49. Зависимость осаждения $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (а) и соотношения $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ в растворе (б) от температуры охлаждения раствора при различной концентрации исходной кислоты

На рис. 4-50 приведены данные о содержании водорастворимой P_2O_5 в удобрениях в зависимости от степени выделения CaO из раствора. По этим графикам можно определить, какое количество CaO необходимо вывести из системы для получения продукта с заданным содержанием P_2O_5 (вод.).

С увеличением концентрации HNO_3 при разложении фосфатов расход холода для осаждения одного и того же количества кальциевой селитры значительно ниже, чем при использовании более разбавленной кислоты (рис. 4-51). При охлаждении азотнокислых растворов фосфатов первые кристаллы нитрата кальция образуются при температуре более низкой, чем это соответствует насыщенному раствору. Величина переохлаждения зависит от скорости охлаждения и концентрации исходной кислоты. Температуры, при которых азотнокислый раствор из апатита (норма кислоты 105 % к стехиометрии) насыщен нитратом кальция, равны 18,8 °C при разложении 50 %-ной и 22,3 °C при обработке 55 %-ной азотной кислотой [24, 179, 181]. При полном отсутствии твердой фазы пересыщение достигает 15–20 °C, в присутствии твердой фазы — 2–4 °C для 50 %-ной и 3–7 °C для 55 %-ной кислоты. При использовании для разложения апатита 55 %-ной кислоты выход нитрата кальция при вымораживании ниже 0 °C почти не зависит от температуры (при охлаждении от 0 °C до –20 °C выход повышается на 2–3 %).

Кристаллизация $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ из растворов, полученных разложением флотоконцентрата фосфоритов Каратау 45 %-ной HNO_3 , практически заканчивается за 60 мин, 55 %-ной HNO_3 — за 40 мин, 65 %-ной HNO_3 — за 30 мин.

Для получения крупных кристаллов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ азотнокислую вытяжку охлаждают медленно.

Влияние нормы азотной кислоты на степень выделения нитрата кальция из азотнокислого раствора. Влияние избытка кислоты на степень осаждения CaO в виде нитрата кальция показано на рис. 4-52, из кото-

рого видно, что увеличение избытка азотной кислоты (сверх стехиометрического количества) приводит к снижению степени выделения CaO в основном вследствие разбавления раствора.

Влияние количества маточного раствора на степень осаждения нитрата кальция. Существенное влияние на степень осаждения оказывает также количество маточного раствора, частично возвращаемого в цикл после отделения кристаллов нитрата кальция. При температуре маточного раствора выше 0 °C введение его в раствор для разложения мало влияет на выход нитрата кальция, а при более низких температурах способствует увеличению выхода $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на 5–10 %. Приведенные ниже данные показывают, как изменяется выход нитрата кальция в зависимости от количества маточного раствора, возвращаемого в рабочий цикл при –10 °C — см. стр. 230 (I).

Продолжительность охлаждения раствора мало сказывается на степени выделения нитрата кальция. Однако для осаждения крупных кристаллов азотнокислую вытяжку надо охлаждать медленно, постепенно понижая температуру, что позволяет более полно отделить кристаллы от маточного раствора. Зависимость размеров кристаллов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ от скорости охлаждения раствора (концентрация исходной HNO_3 47–49 %) характеризуются следующими цифрами — см. стр. 230 (II).

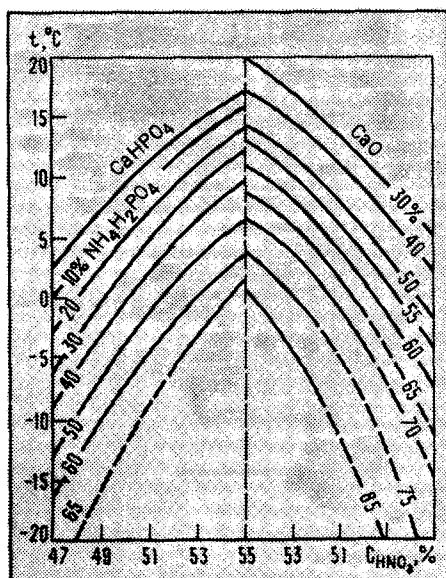


Рис. 4.50. Зависимость количества выделяемого CaO (в % от исходного) от концентрации HNO_3 и температуры (справа) и содержания водорастворимого P_2O_5 , соответствующего количеству выделяемого CaO (слева)

Влияние продолжительности выдержки раствора при охлаждении на осаждение $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Влияние продолжительности выдержки раствора при охлаждении до -10°C на осаждение $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ показано ниже:

Время, ч	1	2	3
Степень осаждения, %	59,8	61,7	62,2

Возврат раствора, % P_2O_5 (к P_2O_5 в апатите)	0	50	75	100
Выход нитрата кальция, %	63	67	76	76

(I)

Скорость охлаждения, $^\circ\text{C}/\text{ч}$	Температура, $^\circ\text{C}$	Размеры кристаллов, мкм	Продолжительность кристаллизации
15	-8	175×175	2 ч 50 мин
10	-10	350×350 и 175×175	3 ч 25 мин
5—6	-12	875×875 (и друзы)	5—6 ч

(II)

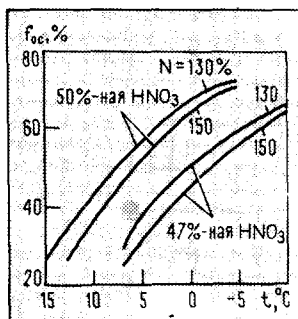


Рис. 4.51. Зависимость степени осаждения ($f_{\text{ос}}$) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ от избытка (N) азотной кислоты разной концентрации

Таким образом, наиболее крупные, хорошо отфильтровываемые кристаллы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получаются при медленном понижении температуры и общей продолжительности кристаллизации 5—6 ч, которую не следует сокращать независимо от температуры кристаллизации. Дальнейшее увеличение длительности кристаллизации нецелесообразно и приводит только к понижению производительности аппаратов. При быстром охлаждении образуются мелкие кристаллы нитрата кальция, которые при фильтрации попадают в маточный раствор и увеличивают отношение в нем $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$, что ухудшает качество продукта.

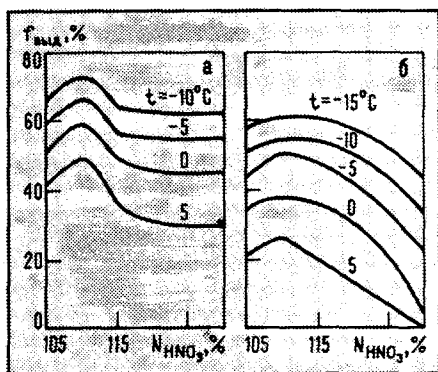


Рис. 4-52. Зависимость степени вымораживания ($f_{вмд}$) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ от избытка азотной кислоты (N):

а — 47 %-ная HNO_3 ; б — 43 %-ная HNO_3

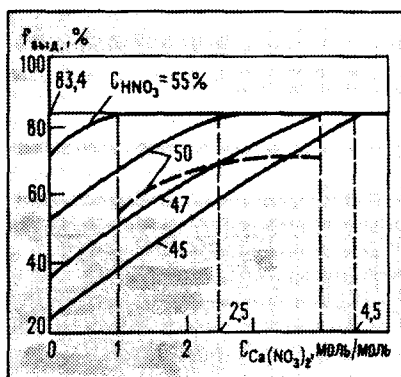


Рис. 4-53. Зависимость степени выделения нитрата кальция ($f_{вмд}$) из азотнокислой вытяжки при разложении апатита от количества добавленного безводного нитрата кальция при различной концентрации исходной азотной кислоты (пунктирная кривая — экспериментальные для 50 %-ной кислоты)

На рост кристаллов влияют также концентрация исходной HNO_3 и отношение жидкой и твердой фаз (Ж:Т) в суспензии: чем концентрированнее кислота, тем больше вязкость раствора, выше отношение Ж:Т и мельче кристаллы соли. Для поддержания требуемого отношения Ж:Т в суспензию вводят маточный раствор, что улучшает условия кристаллизации и последующего транспортирования суспензии. При использовании 47—52 %-ной HNO_3 для разложения фосфатов нитрат каль-

ция осаждается в виде крупных кристаллов и без введения оборотного маточного раствора. При этом продолжительность постепенного охлаждения раствора должна составлять 5—7 ч. После фильтрации охлажденного раствора в составе кристаллов нитрата кальция остается значительное количество нитрата магния, фосфорной кислоты и других компонентов фосфатного раствора. Для получения чистых кристаллов проводят их промывку охлажденной HNO_3 , взятой примерно в объеме, равном объему кристаллов.

Установлено, что фосфор в кристаллах нитрата кальция находится не в адсорбированном виде со слоем маточного раствора, а в виде фосфатов. Фосфаты, образующиеся при низких температурах и высоких концентрациях фосфорной кислоты, при промывке частично растворяются. Практически возможна полная отмывка оклюдированных нитрата магния и фосфорной кислоты, охлажденной азотной кислотой [24].

Высаливание нитрата кальция из азотнокислого раствора фосфорной кислотой. Необходимость длительного (5—6 ч) охлаждения азотнокислого раствора фосфатов до низких температур (минус 5 — минус 10 °С) обусловлена сравнительно низкой концентрацией раствора, большой его вязкостью при низких температурах, высокой способностью этих растворов к пересыщению и малой скоростью кристаллизации из них нитрата кальция [179]. Концентрацию раствора увеличивают путем применения для разложения более концентрированной HNO_3 или введения в систему 75 %-ной H_3PO_4 .

Одним из путей повышения степени вымораживания $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ из азотнокислой вытяжки могло бы явиться добавление к ней перед охлаждением некоторого количества безводного нитрата кальция [180] в зависимости от концентрации азотной кислоты, использованной для разложения фосфата. На рис. 4-53 представлены рассчи-

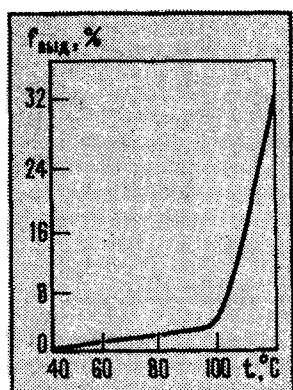


Рис. 4-54. Зависимость степени выделения фтора ($f_{\text{выд}}$) в газовую фазу от температуры при разложении апатита (концентрация азотной кислоты 47 %, норма — 110 %, время — 40 мин)

танные и экспериментальная зависимости степени выделения $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ от количества безводного нитрата кальция.

Фазовое распределение фтора на различных стадиях производства [185—191]

Степень выделения фтора в жидкую (ж. ф.) или газовую (г. ф.) фазу на стадии азотнокислотного разложения апатита (Г) при темпе-

Таблица 4.33. Выход фтора в газовую фазу при различных условиях кислотного разложения апатита [179, 180, 187, 188, 191]

Метод разложения	Температура, °C	Концентрация в жидкой фазе ²⁾ , %		Выход фтора, % (отн.)
		P_2O_5	F	
Азотнокислотный	50—55	38	2,9	1,3
Азотносернокислотный ¹⁾ по циркуляционной схеме	50	27	2,3	1,4
Азотносернокислотный ¹⁾	55—57	15	0,9	0,02
Азотносернокислотный с осаждением кальция на 60 % (нитрофоски)	95—96	37	2,0	3,9

¹⁾ С добавкой сульфата аммония и полным осаждением кальция. ²⁾ Условные концентрации (см. ниже).

ратурах (t) 50—80 °C, нормах азотной кислоты (Н) 100—120 % и концентрации HNO_3 от 50 до 58 % может быть определена из уравнений [180, 186]:

$$G_{\text{ж. ф.}} = 76,34 + 0,094t + 0,085H_{\text{HNO}_3},$$

$$G_{\text{г. ф.}} = -26,68 + 0,056t + 0,014H_{\text{HNO}_3},$$

$$G_{\text{г. ф.}} = 26,23 - 0,15t - 0,098H_{\text{HNO}_3}.$$

При температурах выше 100 °C возрастает степень выделения фтористых соединений (рис. 4-54).

В табл. 4.33 для экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) приведен фактический состав, а для азотно-фосфорнокислых растворов — условные концентрации фосфорной кислоты и фтора, которые рассчитывают по формулам

$$C_{\text{H}_3\text{PO}_4} (\text{усл.}) = C_{\text{H}_3\text{PO}_4} / (C_{\text{H}_3\text{PO}_4} + C_{\text{H}_2\text{O}} (\text{своб.}) +$$

$$+ C_{\text{H}_2\text{SiF}_6}),$$

$$C_{\text{F}} (\text{усл.}) = C_{\text{F}} / (C_{\text{H}_3\text{PO}_4} + C_{\text{H}_2\text{O}} (\text{своб.}) + C_{\text{H}_2\text{SiF}_6}),$$

где $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, C_{F} и $C_{\text{H}_2\text{SiF}_6}$ — концентрации в азотнофосфорнокислом растворе фосфорной кислоты, фтора и кремнефтористоводородной кислоты; $C_{\text{H}_2\text{O}} (\text{своб.})$ — концентрация «свободной» воды в растворе, принята равной общему содержанию воды за вычетом воды, связанной с нитратом кальция в виде его тетрагидрата.

Переработка азотнокислой вытяжки [20, 119, 133, 144, 179—182]

Наибольшее распространение получила непосредственная переработка вытяжки в комплексные азотно-фосфорные или азотно-фосфорно-калийные удобрения. Методы этой переработки основаны на фазовых равновесиях в системах $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO} - \text{NH}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$.

На рис. 4-55, а — д показаны проекции полей насыщения на координатные плоскости $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при 100—5 °C. В рассматриваемой системе изотермы характеризуются полями насыщения моно- и дикальцийфосфатом, а также водным и безводным нитратом кальция. Эти твердые фазы образуются не только в процессе высаливания одних компонентов другими,

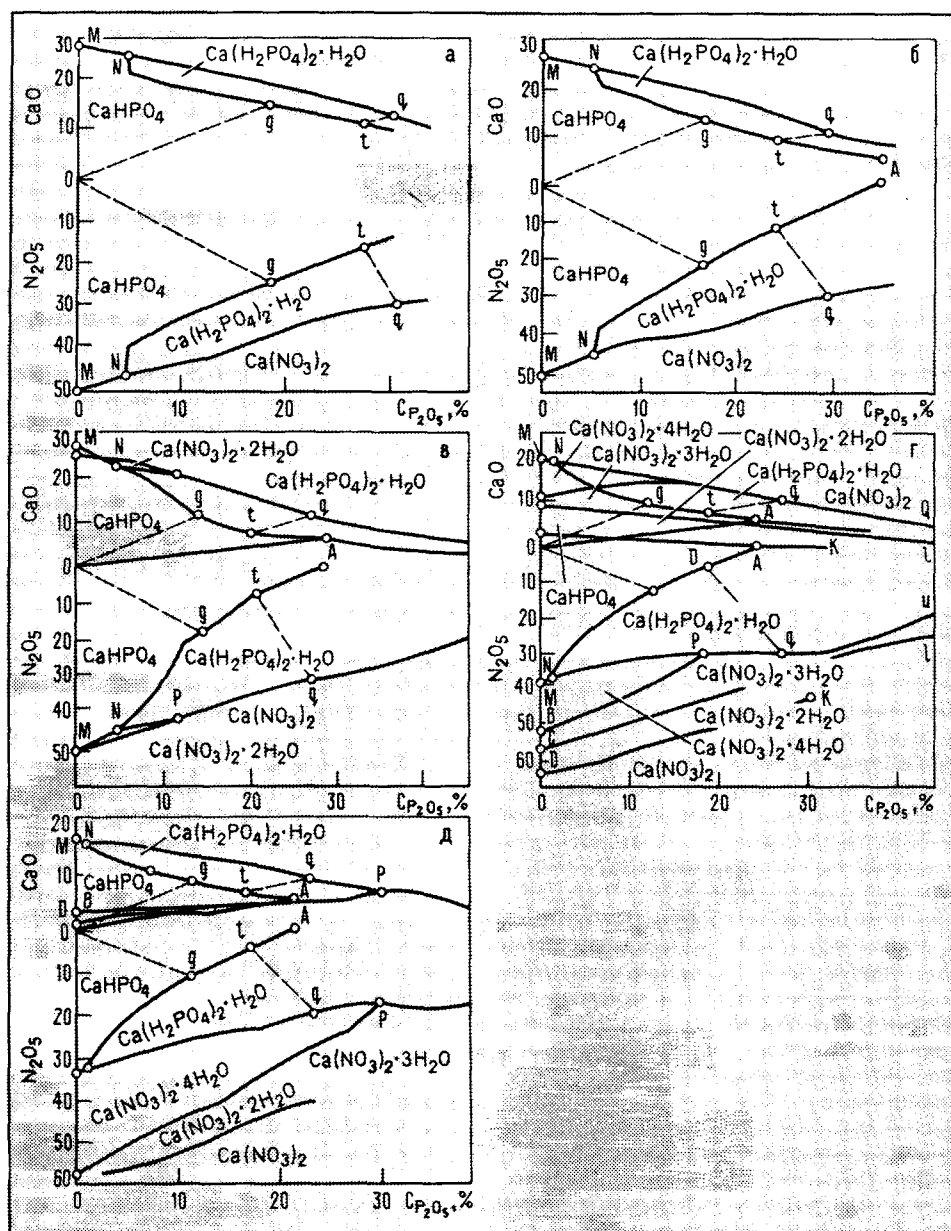


Рис. 4-55. Диаграмма состояния системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$:
 а — при 100°C ; б — при 75°C ; в — при 50°C ; г — при 25°C ; д — при 5°C

но и в результате различных химических реакций.

Область образования стабильных насыщенных растворов нитрата кальция и фосфорной кислоты на изотерме 50°C отвечает линии MN , разделяющей поля дикальцийфосфата и дигидрата нитрата кальция. Точка M соответствует растворимости ди-

гидрата нитрата кальция в воде. Введение в систему P_2O_5 приводит к уменьшению растворимости нитрата кальция. В точке N раствор становится насыщенным также монокальцийфосфатом.

Пользуясь данными диаграммы растворимости, в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ можно установить те пределы концентрации

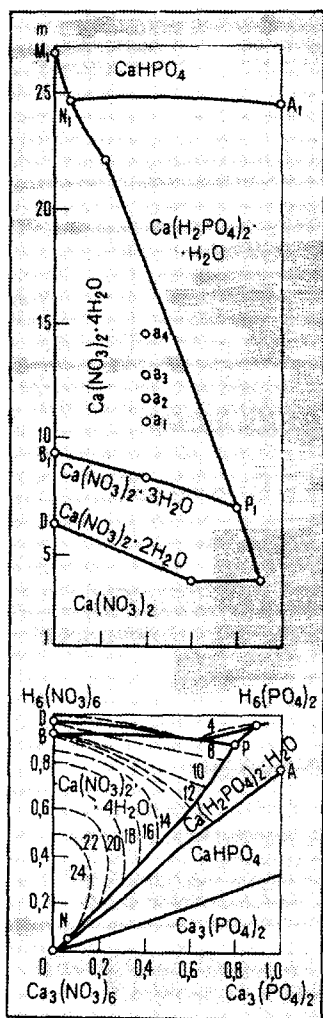


Рис. 4-56. Водная диаграмма системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при 5°C (m — число молей воды на 1 моль сухих солей)

азотной и фосфорной кислот, в которых протекают реакции между ди- и монокальцийфосфатом и азотной кислотой, а также между нитратом кальция и фосфорной кислотой. Прямая на проекции $\text{CaO} - \text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$, проведенная из точки O под углом наклона, отвечающим стехиометрическому отношению CaO к P_2O_5 в $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, дает геометрическое место точек, в которых составы растворов могут быть выражены через монокальцийфосфат и азотную кислоту. Отрезок этой прямой tq , проходящий через поле монокальцийфосфата, отвечает насыщенным растворам монокальцийфосфата в азотной кислоте. При этом граничная точка t соответствует при 50°C водному раствору азотной кислоты, насыщенному моно- и дикальцийфосфатом, а граничная точка q —

раствору, насыщенному монокальцийфосфатом и безводным нитратом кальция.

Линия og на диаграмме представляет составы растворов, выраженные через дикальцийфосфат и азотную кислоту. Нижний предел концентрации азотной кислоты, при которой дикальцийфосфат растворяется в ней без образования новых фаз, можно принять весьма малым. Верхний предел (точка g) лежит на кривой, разделяющей поля ди- и монокальцийфосфата.

Используя изменение растворимости в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при разных температурах, возможно разделить компоненты азотнокислой вытяжки путем кристаллизации из нее кристаллогидрата нитрата кальция (рис. 4-56).

Способы переработки азотно-кислой вытяжки в комплексные удобрения основаны на фазовых равновесиях в пятикомпонентной системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$. В число слагаемых этой системы входят пять четырехкомпонентных систем [20, 133, 144, 179—182] и девять тройных. Проекция диаграмм растворимости в системах $\text{CaO} - \text{NH}_3 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{CaO} - \text{NH}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ (б) при 25°C приведена на рис. 4-57. Общим свойством приведенных систем является медленное установление стабильного состояния, а также неизбежность образования метастабильных соединений.

Зависимости степени пересыщения в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ от температуры и концентрации растворов указывают на то, что пересыщение в этом случае вызывается в основном явлениями, характерными для моно- и дикальцийфосфата в жидкой фазе (ассоциация, гидратация, образование микрокристаллов и др.); предварительный перегрев не важен.

Степень пересыщения растворов, равновесных с четырехводным нитратом кальция, составляет 3—4 % от растворимости нитрата кальция и имеет минимум на кривой (рис. 4-58) [24, 179].

На диаграмме системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 50°C и метастабильных условиях [24, 179] наблюдается лишь поле кристаллизации безводного $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; не существует области растворов, равновесных

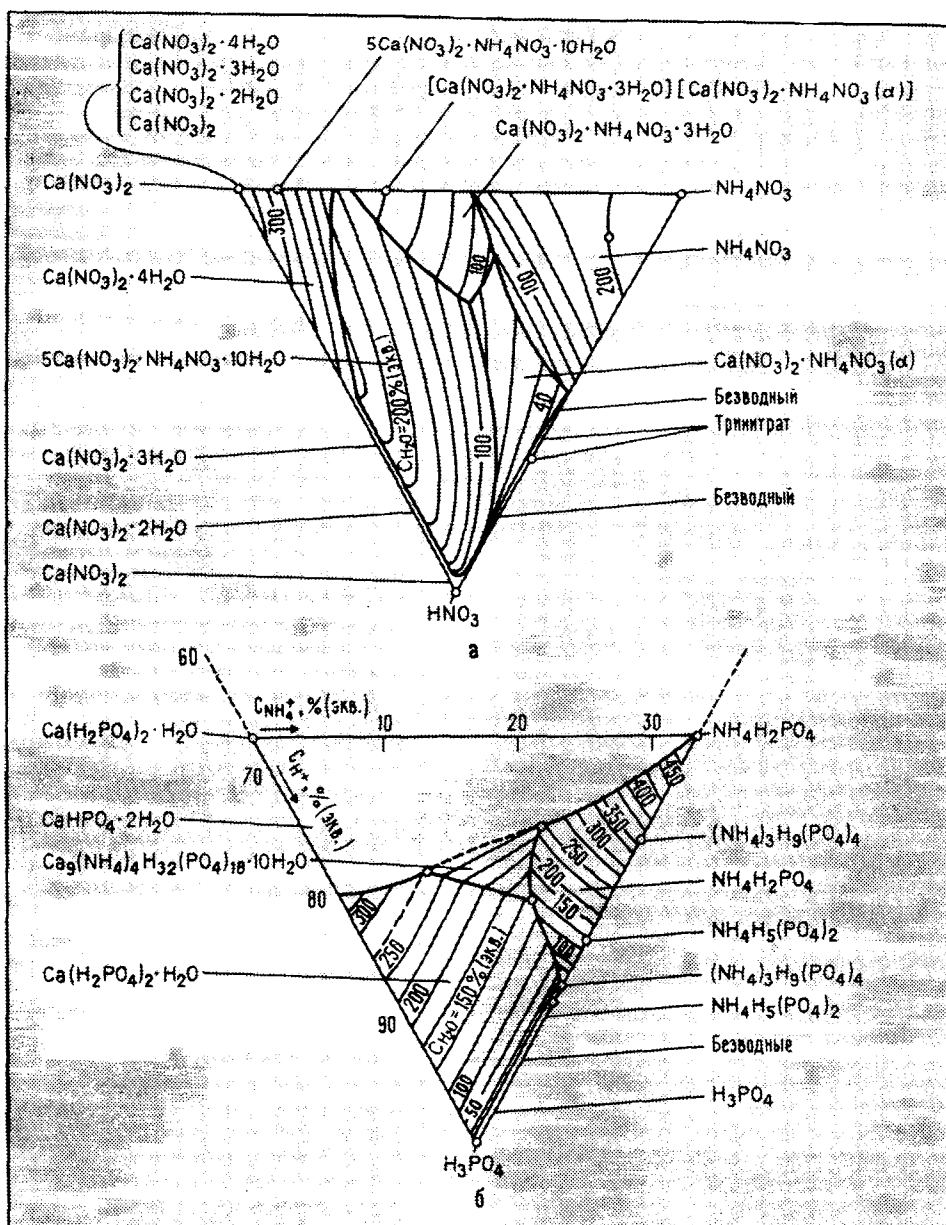


Рис. 4-57. Проекция диаграмм растворимости в системах $\text{Ca}^{2+} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Ca}^{2+} - \text{NH}_4^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$ (б) при 25 °C

с трех- и двухводным нитратом кальция. Степень пересыщения зависит от концентрации азотной кислоты. С повышением концентрации азотной кислоты от 5 до 80 % степень пересыщения растворов, равновесных с безводным нитратом кальция, повышается от 3,4 до 119 %.

При сравнении метастабильного равновесия со стабильным обнаружено, что в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при метастабиль-

ном равновесии не существует поля кристаллизации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и одной узловой точки (рис. 4-59, 4-60). Разложение безводного нитрата кальция в метастабильной системе происходит при взаимодействии с фосфорной кислотой более низкой концентрации (4,78 % против 29,2 % в стабильных условиях). Это объясняется тем, что вследствие высокого содержания нитрата кальция пересыщение раствора относительно моно-

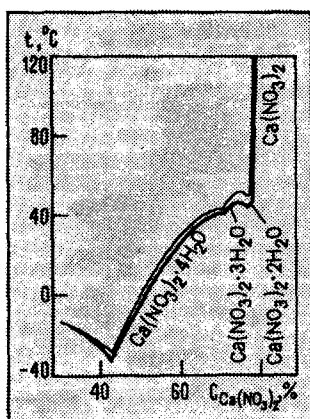


Рис. 4-58. Стабильная и метастабильная растворимость в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ (тонкие линии — стабильная растворимость, толстые — метастабильная растворимость)

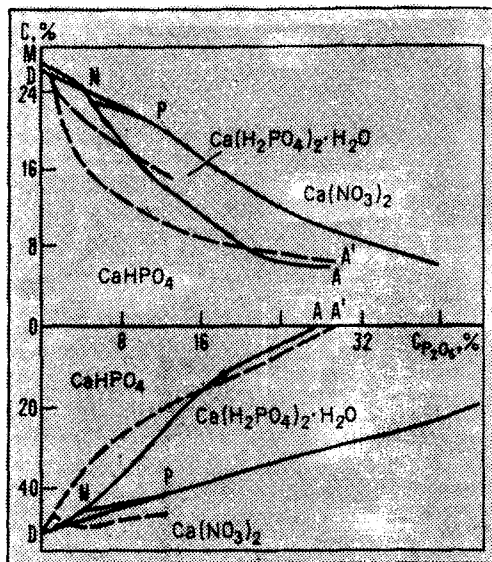


Рис. 4-59. Стабильная (сплошные линии) и метастабильная (пунктирные линии) растворимость в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$

кальцийфосфата достигается уже при меньшем содержании P_2O_5 .

В табл. 4.34 представлены составы стабильного и метастабильного растворов в точках t, t' и q, q' -разрезы поля монокальцийфосфата, которые можно выразить как растворимость монокальцийфосфата в водных растворах азотной кислоты. В метастабильных условиях изменяются верхний и нижний пределы концентрации азотной кислоты в сторону более высоких концентраций

(в стабильной системе 15,3—70, 84 % HNO_3 , в метастабильной 20,4—77,8 % HNO_3).

В метастабильной области системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ поля кристаллизации моно- и дикальцийфосфата расширяются по сравнению со стабильным равновесием. Это указывает на возможность значительного увеличения выхода солей в практических условиях при разложении фосфата азотной кислотой с раздельным получением $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, рассчитанным по данным стабильного равновесия.

Из пересыщенных растворов системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ кристаллизуются $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Повышение концентрации фосфорной кислоты и содержания аммиака приводит к пересыщению. Высаливающее действие аммиака на монокальцийфосфат растет с повышением концентрации аммиака в растворе. В кислой области системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °C существует поле кристаллизации «двойной соли» $5\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CaHPO}_4 \cdot 4\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Кроме того, установлены две короткие линии совместной кристаллизации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ с CaHPO_4 и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ с $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Исследования метастабильной растворимости и скорости кристаллизации твердых фаз в системах $\text{MgO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{NH}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ вскрывают теоретические основы технологических процессов получения сложных концентрированных удобрений [24, 179]. Анализ системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ показывает, что в области кристаллизации $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворы могут находиться в метастабильном состоянии. Абсолютное пересыщение дикальцийфосфата в растворе увеличивается с повышением концентрации фосфорной кислоты. Повышение концентрации фосфата магния также приводит к пересыщению по CaO .

При изучении системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$ (60 °C) установлено высаливающее действие нитратов и фосфатов кальция на кремнефтористые соли. В присутствии фтора максимальный выход монокальцийфосфата снижается.

4.3.3. Способы и параметры производства

Производство нитрофоски с применением серной кислоты

Технологическая схема производства нитрофоски со связыванием избытка кальция серной кислотой приведена на рис. 4-61.

Апатитовый концентрат, диатомит и каустический магнезит со складов пневмотранспортом подают в бункера, снабженные вибраторами. Апатитовый концентрат из бункера через дозатор поступает в первый реактор, куда одновременно подают диатомит

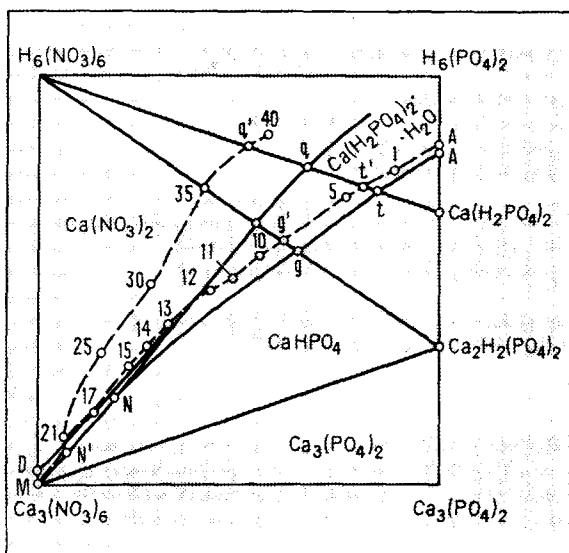
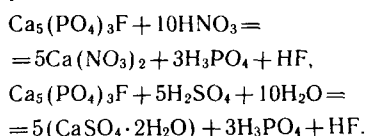


Рис. 4-60. Стабильная (сплошные линии) и метастабильная (пунктирные линии) растворимость в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при 50°C

и 47—49 %-ную азотную кислоту (70 % от стехиометрической нормы). Во второй реактор вводят каустический магнезит, в третий и четвертый реакторы — 93 %-ную серную кислоту (для доразложения апатита) в количестве 50—60 % общей нормы кислоты. Введение каустического магнезита в качестве стабилизирующей добавки позволяет избежать превращения дикальцийфосфата в неусвояемый трикальцийфосфат.

Процесс разложения природных фосфатов проводят при $45\text{--}50^\circ\text{C}$ и непрерывном перемешивании. Температурный режим в реакторах регулируют путем подачи горячей воды в рубашки аппаратов или подогрева поступающей в них азотной кислоты. При разложении фосфата протекают следующие реакции:



Продолжительность разложения 2—2,5 ч. Степень разложения апатита достигает 85—

98 %. Из четвертого по ходу пульпы реактора азотнокислая вытяжка самотеком поступает в пятый реактор на доразложение и далее в последующие реакторы (на рисунке условно показано 8 реакторов вместо 15) для аммонизации и связывания избытка кальция серной кислотой.

Отсасываемые из реакторов разложения газы, содержащие фторид водорода, оксиды азота и пары азотной кислоты, направляют в абсорбер, который орошают раствором соды или карбамидом, содержащего 1 % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Раствор подают циркуляционным насосом через подогреватель и напорный бак, работающий с переливом на склад. Отработанный раствор из башни поступает в распределительный бак, откуда его непрерывно отводят в шестой реактор. Очищенные от вредных примесей газы из второй абсорбционной башни через брызгоуловитель вентилятором выбрасывают в атмосферу.

Аммонизацию раствора непрерывно проводят в последовательно соединенных реакторах в присутствии серной кислоты, подаваемой в аппараты одновременно с аммиаком. В последние два реактора и в сборник обычно подают только аммиак, избыток кото-

Таблица 4.34. Составы стабильных и метастабильных растворов и твердых фаз в точках t , t' и q , q' [24, 179]

Точка (фаза)	Состав фазы, %				Твердая фаза
	CaO	P_2O_5	N_2O_5	H_2O	
t (стабильная)	8,2	20,6	8,3	62,9	—
t' (метастабильная)	8,22	20,75	11,05	59,98	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4$
q (стабильная)	11,80	27,0	31,1	31,1	—
q' (метастабильная)	8,16	20,30	42,20	29,34	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

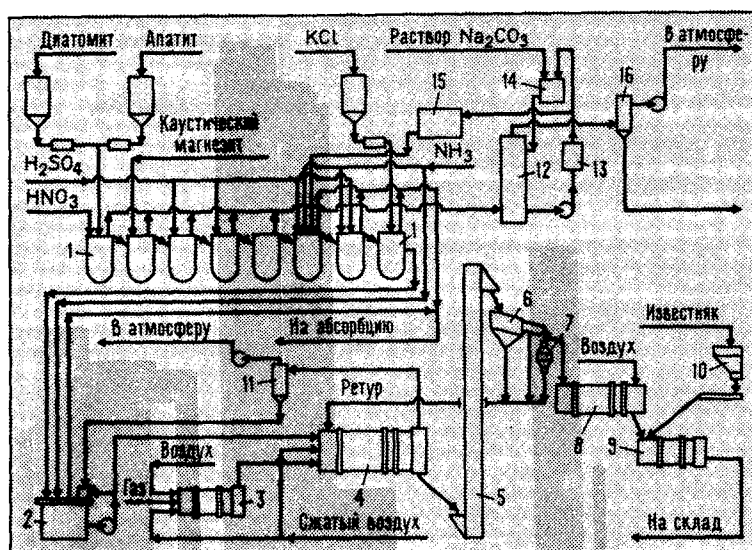
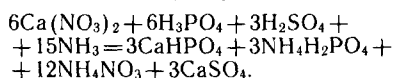


Рис. 4-61. Схема производства серноокислотной нитрофоски с использованием сушилки-гранулятора:

1 — реакторы; 2 — сборник; 3 — топка; 4 — сушилка-гранулятор; 5 — элеватор; 6 — грохот; 7 — дробилка; 8 — охлаждающий барабан; 9 — барабан для опудривания; 10 — бункер; 11 — батарейный циклон; 12 — абсорбер; 13 — подогреватель раствора; 14 — напорный бак; 15 — распределительный бак; 16 — брызгоуловитель

рого улавливают в самостоятельной абсорбционной системе (см. ниже). Процесс аммонизации может быть описан следующим уравнением реакции, которое соответствует содержанию в готовом удобрении 50 % P_2O_5 (вод.):



Вводимые серную кислоту и аммиак следует распределять по реакторам таким образом, чтобы pH пульпы в последнем аппарате не превышал 3,2. С увеличением pH резко уменьшается содержание P_2O_5 (усв.) в удобрении. При введении аммиака и серной кислоты пульпа разогревается за счет выделения теплоты реакций, в результате чего из нее испаряется до 20 % влаги. Обычно аммонизацию проводят при 80—100 °C в течение 2—2,5 ч. Повышение температуры (сверх указанной) вызывает увеличение потерь аммиака, поэтому необходимо поддержание (и регулирование) заданной температуры путем соответствующей подачи охлаждающей воды в рубашки реакторов.

Вследствие испарения и связывания части воды в виде $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ пульпа, выходящая из последнего реактора, содержит лишь около 20 % свободной воды и имеет вид густой, сметанообразной массы. Благодаря этому уменьшаются требуемое количество ретура, объем аппаратов, нагрузка транспортных механизмов и сокращается

расход энергии на технологический процесс. После смешения с хлоридом калия пульпа из последнего реактора поступает в сборник.

Пульпу, содержащую 15—25 % влаги, из этого сборника непрерывно подают в барабанную грануляционную сушилку (БГС), где распыливают на плотную завесу гранулируемого материала, поступающего в сушилку в качестве ретура, и образующегося в этом аппарате продукта. Капли пульпы и покрытые ею гранулы со всех сторон омываются топочными газами и в течение короткого времени теряют влагу с поверхности, что препятствует слипанию отдельных частиц. Затем происходит дальнейшее удаление влаги из внутренних слоев гранул.

Сушка гранул производится топочными газами, которые движутся прямотоком с материалом. Температура топочных газов на входе в БГС не превышает 250—300 °C, на выходе 110 °C, температура выходящего продукта находится в пределах 70—90 °C. При более высокой температуре сушильного агента (топочных газов) возможен частичный перегрев продукта, что вызывает разложение присутствующего в нем нитрата аммония. Отходящие газы отсасывают вентилятором и после очистки в циклонах отводят в атмосферу. Уловленную пыль через клапан направляют в сборник для смешения с пульпой.

Из аппарата БГС высушенные гранулы (влажность 1—2 %) элеватором подают на классификацию (на грохоты). Мелкую

фракцию (—1 мм) и крупную фракцию (после ее измельчения в дробилке) возвращают в качестве ретура в БГС. Товарную фракцию (1—4 мм) направляют в холодильник барабанного типа, где охлаждают до 30—45 °С воздухом, забираемым из атмосферы.

По другой схеме гранулы подают на охлаждение после отсева мелкой фракции (—2 мм), а охлажденный продукт направляют на рассев для отделения крупной фракции (+4 мм). Мелкую фракцию и крупную фракцию (после ее дробления) возвращают в качестве ретура на гранулирование.

Процесс охлаждения может быть оформлен так, чтобы продукт из аппарата БГС полностью направлялся в холодильник. Выбор схемы охлаждения определяется технико-экономическими соображениями. Обычно для охлаждения продукта используют воздух, который после очистки от пыли в циклонах выбрасывают в атмосферу.

Из холодильника продукт при температуре 30—45 °С поступает во вращающийся барабан на опудривание (кондиционирование) тонкомолотым известняком, кизельгуром, доломитом или другими материалами. Опудривающую добавку подают пневмотранспортом из склада в расходный бункер, откуда через дозатор она поступает в барабан кондиционирования. Запыленный воздух отсасывают из бункера вентилятором и после очистки в рукавном фильтре удаляют в атмосферу.

После кондиционирования готовый продукт поступает на склад напольного типа, где хранится навалом, или непосредственно на упаковку.

В отделение повторного грохочения, дробления и расфасовки продукт подают со склада скребковой установкой или краном и системой транспортеров. После окончательного отсева мелкую фракцию (—1 мм) возвращают в качестве ретура на гранулирование, крупную фракцию (24 мм) после дробления подают на рассев, товарную фракцию (1—4 мм) направляют в приемный бункер, откуда дозируют в промежуточный бункер с приемным устройством. Из бункера продукт ссыпается в полиэтиленовые или крафт-целлюлозные мешки, которые после заполнения подают к заварочным или зашивочным машинам (см. гл. 7).

В последние годы процесс производства нитрофоски с применением аппаратов типа БГС для одновременного гранулирования и сушки получил наиболее широкое распространение. Описанный способ относится к малоретурным, он более эффективен и экономичен по сравнению с аналогичными способами, по которым гранулирование проводят в шнеке-смесителе или в аммонизаторе-грануляторе. Коли-

чество ретура в первом случае (при совмещении сушки и гранулирования) составляет 1,5—2 т, в двух последних случаях достигает 6 т на 1 т продукта.

Азотно-сернокислотный способ переработки фосфатов позволяет получать широкий ассортимент удобрений, содержащих 33—35 % питательных веществ при концентрации P_2O_5 (вод.) около 50 %. Дальнейшее повышение концентрации за счет связывания ионов кальция серной кислотой ведет к уменьшению общего содержания питательных веществ в удобрении. Например, при общем содержании питательных веществ в нитрофоске 35 и 31 % содержание P_2O_5 (вод.) составляет соответственно 50 и 70 %.

Переход производства с выпуска удобрения одной марки на другую не вызывает затруднений и осуществляется путем изменения соотношения компонентов сырья, дополнительного введения или его замены. В каждом отдельном случае устанавливают соответствующий режим гранулирования, определяющий производительность агрегата и расходные коэффициенты.

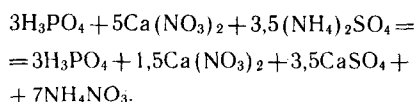
Получаемые продукты имеют следующий гранулометрический состав: 93 % фракции 2—4 мм, 2 % фракции более 4 мм и 5 % фракции менее 2 мм или 95 % — фракция 1—4 мм и 5 % — фракция более 4 и менее 1 мм. Химический состав получаемой нитрофоски обычно близок к расчетному. В табл. 4,35 приведен состав нитрофоса из необогащенных фосфоритов Каратау и нитрофоски из апатитового концентрата, получаемых по описанному способу, в табл. 4,36 — показатели технологического процесса, а в табл. 4,37 — расходные коэффициенты на 1 т этих сложных удобрений.

Существенным недостатком этого способа является сравнительно небольшое содержание P_2O_5 (вод.), а также низкая концентрация питательных веществ в продукте.

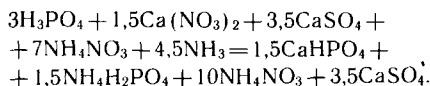
*Производство нитрофоски
с применением сульфатов аммония
или калия*

Технологическая схема производства нитрофоски азотно-сульфатным способом (с применением сульфата аммония) аналогична схеме, приведенной на рис. 4-61. Разложение фосфатов ведут с 5 %-ным избытком азотной кислоты по сравнению со стехиометрической нормой, ионы кальция связывают сульфатом аммония, вводимым в виде сухой соли или 38—40 %-ного раствора, добавляемого к полученной азотнокислотной вытяжке. Затем эту вытяжку аммонизируют.

Целесообразнее использовать твердый синтетический сульфат аммония, а не его водные растворы (отходы производства капролактама), так как при их добавлении к азотнокислотному раствору пульпа после аммонизации содержит 40—43 % воды, что значительно затрудняет ее переработку. При использовании сухого сульфата аммония содержание влаги в аммонизированной пульпе составляет 21 %, а после ее смешения с KCl — около 17 %. Сухой сульфат аммония предварительно растворяют в азотной кислоте, поскольку растворимость $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в ней гораздо больше, чем в воде, независимо от температуры. Количество сульфата аммония, добавляемого для получения продукта, содержащего 50 % P_2O_5 (вод.), определяют по уравнению



Аммонизацию полученного раствора аммиаком проводят при 70—80 °С в последовательно установленных реакторах. Процесс аммонизации описывается уравнением



При двухступенчатой аммонизации в первой ступени рН поддерживают в пределах 1,6—2, во второй — 3,2—3,3. При рН 2,1—2,7 происходит загустевание пульпы, поэтому избегают аммонизации до таких значений рН. Дальнейшее повышение рН пульпы (более 3,3) приводит к уменьшению доли усвояемой P_2O_5 .

Принципиальная схема получения нитрофоски с применением сульфата калия не отличается от схемы ее производства с применением серной кислоты или сульфата аммония (см. рис. 4-61). Показатели технологического режима приведены в табл. 4,38.

Процесс проводят следующим образом. Азотную кислоту (47—50 % HNO_3), в которой предварительно растворен K_2SO_4 (105 % от

*Таблица 4,35. Состав сложных удобрений, получаемых
по азотно-сернокислотной схеме*

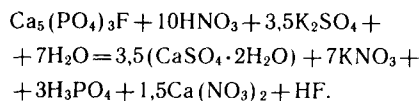
Показатель	Нитрофос			Нитрофоска		
Соотношение N : P_2O_5 : K_2O	1 : 1 : 0	1 : 1,5 : 0	1 : 2 : 0	1 : 1 : 1	1 : 1,5 : 1,5	1 : 2 : 1
Содержание, %:						
N + P_2O_5 + K_2O	22,9	21,4	20,2	35,4	36,6	31,6
N	11,4	8,5	6,8	11,8	8,8	7,7
P_2O_5	11,5	12,9	13,4	11,8	13,4	15,7
K_2O	—	—	—	11,8	13,4	8,2
P_2O_5 (вод.) : P_2O_5 (общ.)	50	50	70	50	50	70
Солевой состав, %						
CaHPO_4	6,9	7,0	2,0	11,3	12,8	7,5
MgHPO_4	4,2	4,8	4,9	—	—	—
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	10,6	12,0	52,8	10,9	12,4	21,9
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	40,6	45,8	9,0	28,2	31,7	44,8
NH_4NO_3	25,8	17	17,4	9,1	—	—
KNO_3	—	—	—	22,7	22,6	10,9
NH_4Cl	—	—	—	12,1	11,9	5,8
KCl	—	—	—	1,9	4,5	4,4
нерастворимые примеси	10,9	12,4	12,9	2,9	3,15	3,7
влага	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Таблица 4,36. Показатели производства нитрофосфатов по азотно-сернокислотной схеме

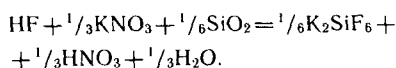
Показатель	Значения показателей
Разложение фосфатов и аммонизация азотнокислотной вытяжки ⁽¹⁾	
Концентрация азотной кислоты, %	47—60
Концентрация серной кислоты, %	92—94
Содержание основного вещества:	
апатитовый концентрат, % P_2O_5	39,4
диатомит, % SiO_2	90
Расход кислот, % (от стехиометрического)	70
Доля подачи серной кислоты, % (от общей потребности):	
в 3-й и 4-й реакторы	50—60
в 6-й и 13-й реакторы	50—40
Температура, °С:	
в процессе разложения (реакторы 1—4)	45—80
в процессе аммонизации	80—100
Продолжительность, ч:	
процесса разложения	1—2,5
процесса аммонизации	2—2,5
Степень разложения апатита, %	85—98
рН пульпы на выходе из аммонизаторов	3,2
Испарение влаги при аммонизации и связывании избытка кальция, %	15—20
Гранулирование	
Температура, °С:	
топочных газов на входе в БГС	250—350
на выходе из БГС	95—110
пульпы на входе в БГС	90—110
продукта на выходе из БГС	70—100
Кратность ретура, не более	2,5
Влажность, %:	
пульпы, не менее	15
продукта на выходе из БГС	1—2
Частота вращения барабана, мин ⁻¹	4—5
Давление воздуха на входе в форсунку, кПа	152—608
Разрежение в аппарате БГС, кПа:	
на входе	0,133—0,665
на выходе	5,3—10,6
Давление пульпы, кПа	101,3—608
Производительность БГС, т/ч	10—14
Влагосъем, кг/(м ³ ·ч)	15—18
Угол наклона барабана, град	1—3
Число пневматических форсунок	1—4
Размеры аппарата, м:	
диаметр	3,2—4,25
длина	12—22
Продолжительность пребывания материала в барабане, мин	20—40
Коэффициент заполнения барабана, %	15—18
Рассев, охлаждение и кондиционирование	
Температура продукта после охлаждения, °С	30—45
Норма кондиционирующей добавки, %	1—2
Выход основной фракции гранул (1—4 мм), %	95

¹⁾ Апатитовый концентрат и азотную кислоту полностью вводят в 1-й реактор, каустический магnezит — во 2-й, аммиак на аммонизацию — в 6—15-й реакторы и сборник пульпы, хлорид калия — в 15-й реактор.

стехиометрической нормы), подают в 1-й реактор, куда одновременно поступает апатит. Его разложение происходит в последовательно установленных реакторах при 50 °С в течение 4—4,5 ч и описывается уравнением

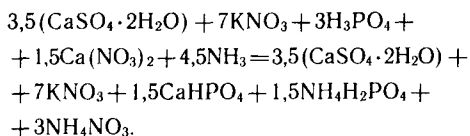


Выделяющийся фторид водорода взаимодействует с нитратом калия и кремнеземом по реакции



Образующийся кремнефторид калия K_2SiF_6 при дальнейшей переработке пульпы остается в осадке и не превращается в другие вещества.

Полученную азотнокислотную вытяжку разбавляют водой, которую вводят из расчета разбавления исходной 47 %-ной кислоты до концентрации 35—36 % HNO_3 , что предотвращает возможность загустевания пульпы при ее аммонизации. Далее суспензию нейтрализуют аммиаком по реакции



В процессе нейтрализации в первом аммонизаторе поддерживают pH 2—2,2, во втором 3,4—3,8; при pH 2,5—3,2 пульпа сильно загустевает. Расход аммиака по этой схеме значительно меньше, чем по другим схемам производства нитрофоски, так как большая часть азотной кислоты образует нитрат калия, а NH_3 расходуется на образование моноаммонийфосфата $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и на связывание остатка азотной кислоты. После аммонизации пульпу направляют в БГС, куда одновременно поступает ретур.

Введение сульфата калия в технологический цикл на стадии аммонизации (а не на стадии разложения) позволяет проводить процесс в аппаратуре из стали марки 12Х18Н10Т. В этом случае сульфат калия, аммиак и азотнокислотный раствор дозируют в первый аммонизатор, где в процессе аммонизации поддерживают pH 1,8—2,2 и температуру 70—75 °С. Для достижения максимальной степени превращения реагентов пульпу интенсивно последовательно перемешивают в трех аппаратах, в которые аммиак не вводят. Остальное количество аммиака поступает в пятый реактор, где поддерживают pH 3,4—3,8 и температуру около 60 °С (при повышении температуры до 70—80 °С пульпа сильно загустевает). В последних реакторах происходит доразложение фосфата (домешивание пульпы) без подачи аммиака; дальнейшую переработку пульпы проводят по ранее описанной схеме.

Полученный продукт обладает хорошими физико-химическими и механическими свойствами. Охлажденное до 30 °С удобрение, упакованное в тару, после хранения в штабелях в течение 9 мес не слеживается и сохраняет рассыпчатость.

Азотно-фосфорнокислотный способ производства нитрофоски

Производство сложных удобрений (нитрофосфатов) со связыванием избытка кальция фосфорной кислотой ведут по схемам, аналогичным схеме, приведенной на рис. 4-61. Для разложения фосфатного сырья применяют смесь азотной и фосфорной кислот, взятых в таком соотношении, чтобы обеспечить заданные содержание P_2O_5 (вод.) и отношение $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5$. Для связывания кальция применяют экстракционную фосфорную кислоту, введение которой значительно ускоряет процесс разложе-

Таблица 4.37. Расходные коэффициенты на 1 т сложных удобрений, получаемых по азотно-сернокислотной схеме для различных соотношений $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O}$

Показатель	Нитрофос			Нитрофоска		
	1:1:0	1:1,5:0	1:2:0	1:1:1	1:1,5:1,5	1:2:1
Апатитовый концентрат, т	—	—	—	0,3	0,34	0,41
Фосфориты Каратау, т	0,44	0,49	0,5	—	—	—
Азотная кислота (100 % HNO_3), т	0,23	0,15	0,09	0,2	0,15	0,08
Серная кислота (100 % H_2SO_4), т	0,28	0,31	0,36	0,17	0,21	0,3
Аммиак (100 NH_3), кг	78	60,5	60,5	80	70	75
Хлорид калия (95 % KCl), т	—	—	—	0,20	0,22	0,20
Электроэнергия, кВт·ч	60	55	50	90	85	60
Вода, м ³	10	10	25	10	10	25
Топливо (29,3 МДж/кг), кг	60	55	50	60	55	50

Таблица 4.38. Показатели производства нитрофосфатов по схеме со связыванием избытка кальция сульфатом аммония

Показатель	Значения показателей
Аммонизация пульпы и связывание избытка кальция сульфатом аммония	
Температура, °C	70—80
pH раствора:	
в 1-м аммонизаторе	1,6—2
во 2-м аммонизаторе, не более	3,2—3,3
Содержание воды в пульпе, %:	
при введении $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (крист.)	20—22
при введении $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (раств.)	40—43
при введении $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (крист.) и хлорида калия	17
Аммонизация пульпы и связывание избытка кальция сульфатом калия	
Расход аммиака, %:	
в 1-м аммонизаторе	80
во 2-м аммонизаторе	20
pH пульпы при введении K_2SO_4 в кислоту:	
в 1-м аммонизаторе	2,0—2,2
во 2-м аммонизаторе	3,4—3,8
pH пульпы при введении:	
в 1-м аммонизаторе	1,8—2,2
в последнем аммонизаторе	3,4—3,8
Температура, °C:	
в 1-м аммонизаторе	70—75
в последнем аммонизаторе	60

Таблица 4.39. Показатели производства ¹⁾ нитрофосфатов по схеме со связыванием избытка кальция фосфорной кислотой

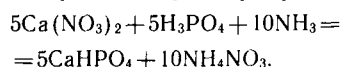
Показатель	Значения показателя
Разложение фосфата азотной и фосфорной кислотами	
Концентрация азотной кислоты, % HNO_3	47—60
Концентрация фосфорной кислоты, % P_2O_5	32—73
Температура, °C	35—45
Продолжительность, ч	1
Аммонизация и упаривание азотно-фосфорнокислотного раствора	
Температура, °C	90—100
Распределение аммиака между нейтрализаторами 1—4, %	57; 26; 13; 4
pH пульпы в нейтрализаторах 1—4	1,0; 1,8; 2,4; 3,7—4
Содержание влаги, %:	
в пульпе после аммонизации	28—32
в пульпе после ее упаривания	16—20
Температура кипения упаренной пульпы, °C	120

¹⁾ Условия гранулирования и последующих стадий процесса аналогичны условиям, описанным выше.

ния фосфатного сырья. Скорость процесса разложения возрастает также с повышением расхода азотной кислоты, который при получении уравновешенных удобрений ($N:P_2O_5 = 1:1$) увеличивается более чем в 3 раза по сравнению со стехиометрической нормой.

Процесс разложения проводят при 35—45 °С в течение 1 ч. Полученный после разложения раствор состоит в основном из кальциевой селитры и свободных фосфорной и азотной кислот; молярное отношение $CaO:P_2O_5 = 1$ (как и в растворе после выделения 70 % CaO в виде $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ методом вымораживания).

Раствор аммонизируют в четырех последовательно установленных реакторах при 90—100 °С. При этом весь CaO , находящийся в растворе, связывается в дикальцийфосфат фосфорной кислотой, образовавшейся при разложении фосфата и введенной в реактор. Нейтрализация раствора протекает по реакции



Распределение аммиака между нейтрализаторами должно строго соответствовать следующим значениям pH:

Нейтрализаторы	1-й	2-й	3-й	4-й
Количество NH_3 , %	57	26	13	4
pH пульпы	1	1,8	2,4	3,7—4

При избытке аммиака ухудшается качество продукта; при правильной дозировке до 98 % P_2O_5 в удобрении находится в усвояемой форме.

Пульпа, вытекающая из последнего реактора, содержит 28—32 % влаги, которую

Таблица 4.40. Расходные коэффициенты на 1 т сложных удобрений по азотно-фосфорнокислотной схеме для различных соотношений

Показатель	Нитро-фос из фосфоритов Каратау (1:1:0)	Нитро-фоска из апатита (1:1:1)
Апатитовый концентрат	—	0,13
Фосфорит Каратау (29,5 % P_2O_5)	0,2	—
Азотная кислота (100 % HNO_3)	0,454	0,33
Фосфорная кислота (100 % H_3PO_4)	0,225	0,16
Аммиак (100 % NH_3)	0,146	0,11
Хлорид калия (95 % KCl)	—	0,27

при необходимости выпаривают при разрежении около 6,8 кПа (50 мм рт. ст.) до конечной влажности пульпы 16—20 %; температура кипения упаренной пульпы 120 °С. Далее пульпу смешивают с хлоридом калия, затем продукт гранулируют и высушивают, охлаждают, классифицируют, кондиционируют и расфасовывают.

При разложении апатита 48 %-ной HNO_3 и 32 %-ной H_3PO_4 полученный продукт содержит 48,6 % питательных веществ, в том числе 16,2 % N , 16,2 % P_2O_5 и 16,2 % K_2O ; причем около 50 % P_2O_5 находится в водорастворимой форме. Солевой состав удобрения: 15,2 % $CaHPO_4$; 0,2 % $FePO_4$; 13,1 % $NH_4H_2PO_4$; 17 % NH_4NO_3 ; 31,4 % KNO_3 ; 2,5 % KCl ; 16,6 % NH_4Cl ; 0,8 % CaF_2 ; 0,2 % $CePO_4$; 2 % — нерастворимые примеси; 1 % H_2O .

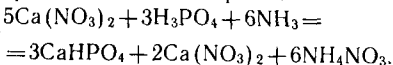
При разложении фосфоритов Каратау смесью азотной и фосфорной кислот получается продукт с соотношением $N:P_2O_5 = 1:1$, содержащий 21,8 % азота и 21,8 % усвояемой P_2O_5 . Показатели технологического режима приведены в табл. 4.39, а расход сырья на 1 т удобрения, получаемого по описанной схеме, — в табл. 4.40.

Карбонатный способ производства нитрофоски

Технологическая схема производства нитрофоски со связыванием избытка кальция диоксидом углерода приведена на рис. 4-62 и 4-63.

Разложение проводят непрерывно (в четырех последовательно установленных реакторах U-образного типа при интенсивном перемешивании реагентов) 47—49 %-ной азотной кислотой (105 % от стехиометрической нормы) при 45—50 °С в течение 2 ч. Для регулирования температуры подогревают азотную кислоту или подают горячую воду в рубашки реакторов. Полученный раствор нейтрализуют газообразным аммиаком в восьми — десяти U-образных реакторах. В первый из них вводят только NH_3 , во все остальные реакторы (кроме последнего) поступают NH_3 и CO_2 . В последний реактор подают только диоксид углерода.

Нейтрализацию аммиаком в первом реакторе проводят при 60—80 °С до pH среды не более 4 по реакции



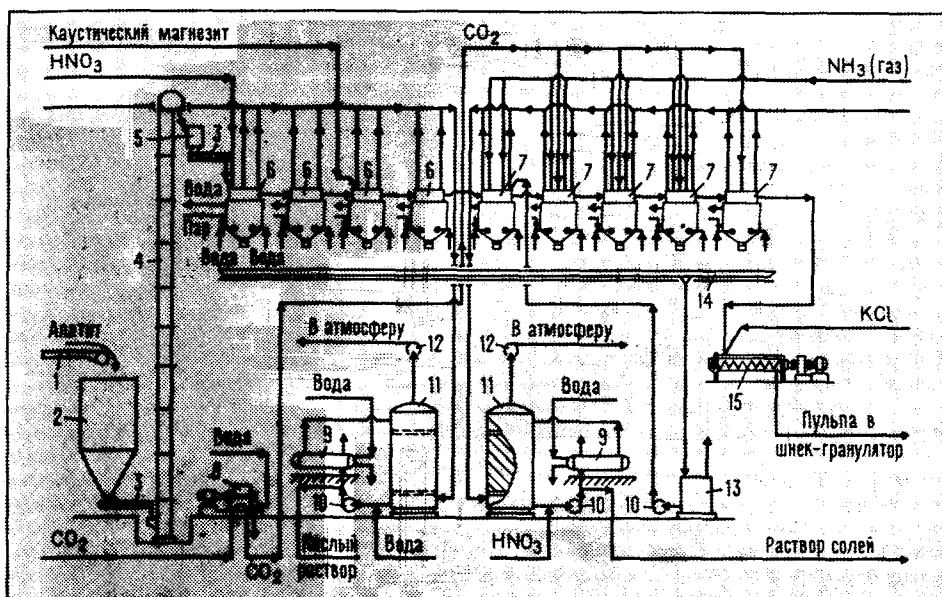
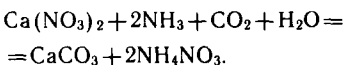


Рис. 4-62. Схема производств нитрофоски карбонатным методом, реакторное отделение:

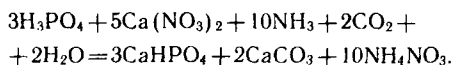
1 — транспортер; 2 — бункер; 3 — шнеки; 4 — элеватор; 5 — дозатор апатита; 6 — реакторы для разложения апатита; 7 — реакторы для аммонизации и карбонизации раствора; 8 — газодувка; 9 — холодильники; 10 — центробежные насосы; 11 — скрубберы; 12 — вентиляторы; 13 — сборник; 14 — желоб; 15 — смесительный шнек

Затем пульпу обрабатывают аммиаком и диоксидом углерода до pH 7,5—8 по реакции

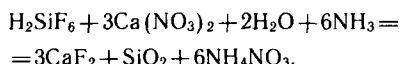


Суммарное уравнение азотно-карбонатного процесса может быть представлено

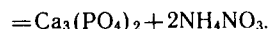
в следующем виде:



Кремнефтористоводородная кислота, содержащаяся в пульпе, превращается в CaF_2 и SiO_2 по реакции



Процесс заканчивается при pH 7,5—8. При этом содержащийся в растворе P_2O_5 выпадает в осадок в виде CaHPO_4 (цит.); P_2O_5 (вод.) в удобрении отсутствует. При высоком pH раствора возможно образование неусвояемого $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Ретроградация P_2O_5 (цит.) в нерастворимую протекает по реакции $2\text{CaHPO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NH}_3 =$



Для предотвращения ретроградации P_2O_5 в один из реакторов (2-й, 3-й или 4-й) подают стабилизирующую добавку. В качестве таких добавок применяют различные магниесодержащие вещества (9 кг MgO на 100 кг P_2O_5), каустический магnezит (82,6 % MgO), кизерит ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), доломит, каинит и др. Норму азотной кислоты рассчитывают с учетом растворения в ней и MgO . В отсутствие стабилизатора содержание P_2O_5 (усв.) резко уменьшается в интервале pH 4—5 и при pH 8 составляет 32—35 %.

Таблица 4.41. Составы азотнокислотной вытяжки и пульпы в последнем аммонизаторе

Показатель	Концентрация HNO_3 , %	
	47	51
Состав азотнокислотной вытяжки, %:		
P_2O_5	9,9	10,4
CaO	13,5	14,0
MgO	0,85	0,89
HNO_3 (избыток)	2,6	2,2
Состав пульпы, %:		
P_2O_5 (общ.)	9,8	9,97
P_2O_5 (усв.)	8,3	9,05
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	3,5	4,1
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0,5	0,6
H_2O	32,0	31

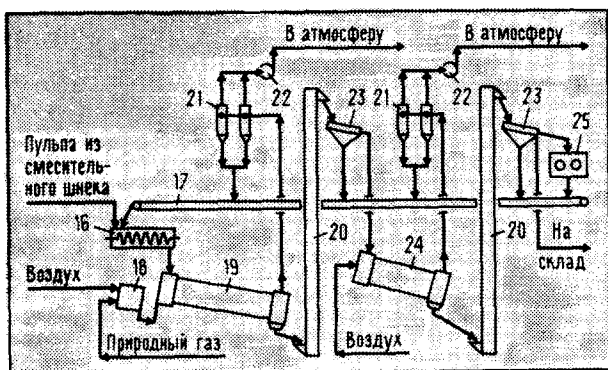


Рис. 4-63. Схема производства нитрофоски карбонатным методом, отделения гранулирования, сушки и охлаждения (номера позиций — продолжение, см. рис. 4-62):

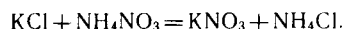
16 — шнек-гранулятор; 17 — транспортер; 18 — топка; 19 — барабанная сушилка; 20 — элеваторы; 21 — батарейные циклоны; 22 — вентиляторы; 23 — грохоты; 24 — охлаждающий барабан; 25 — вальцовая дробилка

При аммонизации в присутствии магниевой соли (10 % MgO от P_2O_5) содержание P_2O_5 (вод.) уменьшается, а P_2O_5 (цит.) увеличивается.

Существенные затруднения при аммонизации вызывает загустевание пульпы в результате выпадения в осадок $Ca(H_2PO_4)_2$. Наибольшее загустевание наблюдается при pH 2,2—2,7. Чем больше pH раствора, тем обильнее выделяется монокальцийфосфат и тем гуще становится пульпа. При pH, близких к 2,7, пульпа становится настолько густой, что прекращается работа мешалок и полностью расстраивается технологический режим. Загустевание пульпы возможно и при pH 5—6, что является следствием осаждения кремнефторидов и присутствия в пульпе солей магния и аммония.

При равномерном поступлении в реакторы аммиака и диоксида углерода, точном поддержании требуемых значений pH обеспечивается нормальная работа реакторов-нейтрализаторов. Примерные значения pH по нейтрализаторам (по ходу раствора):

Пульпа из последнего по ее ходу реактора перетекает в смесительный шнек, куда одновременно вводят предварительно измельченный хлорид калия (частицы не более 1 мм). При этом протекает реакция обменного разложения, в результате которой до 90 % соли вступает во взаимодействие с нитратом аммония:



Из смесительного шнека пульпа перетекает в шнек-гранулятор (см. рис. 4-63), куда одновременно подают ретур; при этом влажность пульпы снижается с 33 примерно до 4—6 %. В шнеке пульпа смешивается с ретуром, и происходит гранулирование. Размеры образующихся гранул находятся в пределах 0,01—4 мм, небольшая доля гранул имеет размеры до 8—10 мм. Затем гранулы направляют в барабанную сушилку, где они высушиваются до влажности 1 %. Для сушки используют топочные газы при температуре 250—300 °С. При более высокой температуре возможен частичный перегрев

Нейтрализаторы	6-й	7-й	8-й	9-й	10-й	11—13-й
pH пульпы	1—2	2,5—4,5	6—7	7,5	7,5	7,5—8

Процессы аммонизации и карбонизации протекают при 60 °С, повышение температуры ухудшает поглощение CO_2 .

Состав азотнокислотной вытяжки и средний состав пульпы в последнем аммонизаторе (в %) приведен в табл. 4,41.

При разложении апатита азотной кислотой выделяются фторид водорода, оксиды азота и пары азотной кислоты, при аммонизации и карбонизации раствора — аммиак и диоксид углерода. Перед удалением в атмосферу отходящие газы очищают в скрубберах (см. рис. 4-63), где газы из растворов промываются водой, а газы из последнего реактора — азотной кислотой. Совместное улавливание газов не рекомендуется из-за возможного образования нитритов аммония.

гранул, что вызывает разложение находящейся в их составе аммиачной селитры. Всушенный продукт рассеивают на грохотах. Мелкую фракцию возвращают в шнек-гранулятор в качестве ретура, среднюю и крупную фракции направляют в охлаждающий барабан, куда подают атмосферный воздух. По выходе из барабана охлажденный до 30—40 °С продукт снова рассеивают на три фракции. Мелкую и крупную фракции возвращают в процесс в качестве ретура, третью — товарную фракцию (гранул 2—3 мм) выдают в виде готового продукта. Для получения порошковидной нитрофоски продукт направляют на размол.

В производстве карбонатной нитрофоски применяются гранулирование и сушка в одном аппарате БГС (барабанная гранулятор-сушилка). В этом случае технологическая схема и условия переработки пульпы аналогичны описанным выше (см. рис. 4-61); количество ретура снижается примерно в 3 раза по сравнению с обычной схемой.

По карбонатной схеме можно получить двойное азотно-фосфорное удобрение (нитрофос) или тройное азотно-фосфорно-калийное удобрение (нитрофоска), состав которых приведен в табл. 4,42.

Получение нитрофоски по карбонатной схеме является самым простым и дешевым методом азотно-кислотной переработки фосфатов (удельные капитальные вложения и себестоимость единицы питательного вещества минимальны). Опыт эксплуатации подобных производств показал, что вследствие более низкой кислотности продукт налипает на внутренние поверхности аппаратов значительно меньше, чем нитрофоска других сортов.

К существенным недостаткам карбонатного метода относятся образование только цитратнорастворимой формы P_2O_5 и неудовлетворительное

соотношение питательных веществ (азота больше, чем фосфора). Поэтому для повышения агрохимической эффективности нитрофоски ее подвергают тонкому помолу, а соотношение питательных веществ выравнивают путем добавления преципитата или вывода из системы части аммиачной селитры.

Для этого пульпу из последнего реактора направляют в барабанный вакуум-фильтр для разделения жидкой и твердой фаз. Фильтрованию может быть подвергнута часть пульпы или вся пульпа в зависимости от требуемого соотношения азота и фосфора. Фильтрат, содержащий 50—60 % NH_4NO_3 и загрязненный примесями, направляют на переработку в аммиачную селитру. Осадок с фильтра при соотношении $N:P_2O_5 = 1:1$ в полученном удобрении содержит 33,4 % $CaHPO_4$; 15,9 % NH_4NO_3 ; 24,2 % $CaCO_3$; 0,6 % $MgHPO_4$; 0,6 % нерастворимых примесей, 25 % влаги.

Этот осадок смешивают с хлоридом калия и перерабатывают в удобрение обычным способом. Полученная нитрофоска состоит из тех же компонентов, что и продукт, полученный по карбонатной схеме, соответственно изменяется только состав компонентов. В зависимости от соотношения $N:P_2O_5:K_2O$ содержание питательных веществ в карбонатной нитрофоске (в %) может быть различным:

$N:P_2O_5:K_2O$	1:1:1,5	1:1,5:1	1:2:1
$N+P_2O_5+K_2O$	40,6	36,7	34,4
N	11,6	10,5	8,6
P_2O_5	11,6	15,7	17,2
K_2O	17,4	10,5	8,6

Описанный прием позволяет улучшить качество нитрофоски (выровнять соотношение питательных веществ), но весь P_2O_5 остается в удобрении в цитратнорастворимой форме. В то же время схема производства карбонатной нитрофоски с выводом части раствора аммиачной селитры значительно усложняется из-за необходимости фильтрации пульпы, загрязненной коллоидными примесями, которые затрудняют фильтрование, снижая производительность фильтров. Возникают также трудности при выпаривании загрязненных растворов аммиачной селитры. Показатели технологического процесса приведены в табл. 4,43.

Таблица 4,42. Состав нитрофосфатов, полученных по карбонатной схеме

Показатель	Нитрофос	Нитрофоска
Соотношение $N:P_2O_5:K_2O$	1,76:1:0	1,47:1:1
Содержание, %:		
$N+P_2O_5+K_2O$	28,5	36,8
N	18,2	16,0
P_2O_5 (цит.)	10,3	10,4
K_2O	—	10,4
Солевой состав, %:		
$CaHPO_4$	15,4	17,5
$MgHPO_4$	3,8	3,1
NH_4NO_3	52,8	28,2
$CaCO_3$	18,0	12,8
KNO_3	—	21,1
NH_4Cl	—	11,2
KCl	—	3,3
нерастворимые примеси	9,0	1,8
H_2O	1,0	1,0

*Производство нитрофоски
с выделением части кальция
в виде гипса и его конверсией*

Схема производства сложных удоб-
рений на основе азотнокислотного
разложения фосфатного сырья с
последующим выделением и конвер-
сией сульфата кальция в сульфат
аммония и карбонат кальция пока-
зана на рис. 4-64. Процесс состоит
из следующих основных стадий:
разложение фосфатного сырья азот-
ной кислотой; осаждение ионов
кальция (в виде $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
раствором сульфата аммония; непре-
рывное отделение гипса на вакуум-
филт্রে с тройной противоточной
промывкой осадка раствором
(NH_4) $_2$ SO $_4$; конверсия гипса в суль-
фат аммония; двухступенчатая
вакуум-выпарка раствора; гранули-
рование и сушка продукта; охлажде-
ние; кондиционирование; расфасовка
и упаковка удобрений.

Фосфатное сырье разлагают азотной
кислотой в реакторах U-образного типа.
По мере необходимости в реакторы подают
серную и фосфорную кислоты, что позволяет
получать широкий ассортимент уравновешен-
ных удобрений с повышенным содержанием
P $_2$ O $_5$ (вод.). Из последнего реактора азотно-
кислотная вытяжка поступает в реакторы для
осаждения кальция, куда одновременно вводят
38—40 %-ный раствор сульфата аммония.
Физико-химические основы и условия раз-
ложения фосфатного сырья и осаждения
кальция подробно рассмотрены выше при
описании производства нитрофоски различ-
ными способами. После осаждения ионов
кальция азотнокислотную пульпу направляют
на ленточный или карусельный вакуум-
филтър для отделения фосфогипса.

Из четвертой зоны филтѳра фосфогипс,
содержащий 35—50 % раствора сульфата
аммония, направляют в реакторы конверсии
гипса (рис. 4-65). Филтрат из сборника
перекачивают в напорный бак, откуда он
поступает в аммонизаторы, куда одновремен-
но подают газообразный аммиак. Нейтрализа-
цию смеси кислот проводят до pH 2,8—3,8
при 100 °C. Из последнего аммонизатора
пульпу направляют в двухступенчатую ва-
куум-выпарную установку. Полученный плав
из промежуточного сборника перекачивают
в обогреваемую напорную емкость, располо-

Таблица 4.43. Показатели производства карбонатной нитрофоски

Показатель	Значения показателя
Разложение фосфатов азотной кислотой ¹⁾	
Концентрация азотной кислоты, %, более	47
Норма азотной кислоты от стехиометрии, %	105
Температура разложения, °C	45—50
Продолжительность разложения, ч, не более	2
Норма магнийсодержащей добавки, кг MgO на 100 кг P $_2$ O $_5$	9
Нейтрализация азотнокислотной вытяжки и выделение кальция ²⁾	
Температура аммонизации и карбонизации, °C, не более	60
Гранулирование и сушка продукта	
Содержание воды в пульпе, подаваемой на гранулирование, %	31—32
Температура гранулирования, °C	70—95
Влажность гранулируемой смеси, %	4—6
Кратность ретура	8—9
Температура, °C:	
топочных газов на входе в барабанную сушилку	250—300
на выходе из барабанной сушилки	90—110
продукта на выходе из аппарата	70—90
Влажность продукта после сушки, %, не более	2
Охлаждение, дробление и рассев	
Температура продукта после охлаждения, °C	30—40
Размер гранул товарной фракции, мм	2—3
Размер частиц ретура, мм, менее	2

¹⁾ Азотную кислоту полностью подают в 1-й реактор, каустический магнезит — во 2-й реактор. ²⁾ Аммиак полностью вводят в 6—13-й реакторы, диоксид углерода — в 7—15-й реакторы.

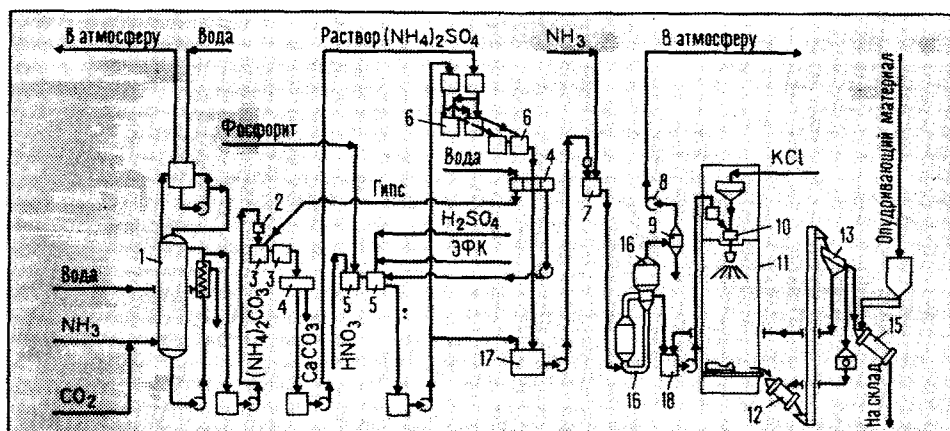
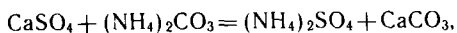


Рис. 4-64. Схема производства нитрофоски с выделением части кальция в виде гипса и последующей его конверсией в сульфат аммония:

1 — колонка для получения карбоната аммония; 2 — напорный бак; 3 — реакторы конверсии гипса; 4 — вакуум-фильтры; 5 — реакторы для разложения; 6 — реакторы для осаждения кальция; 7 — нейтрализатор (аммонизатор); 8 — вакуум-насос; 9 — конденсатор; 10 — смеситель; 11 — грануляционная башня; 12 — холодильник; 13 — грохот; 14 — дробилка; 15 — барабан для кондиционирования; 16 — двухступенчатая выпарная установка; 17 — сборник фильтрата; 18 — сборник плава

женную в верхней части грануляционной башни. Из напорной емкости плав подается в смеситель, куда одновременно поступает тонко измельченный подсушенный хлорид калия. Режимы работы вакуум-выпарной установки, грануляционной башни и дальнейших стадий процесса подробно описаны в следующем разделе, посвященном производству азофоски.

Фосфогипс, полученный по описанной выше схеме (см. рис. 4-64), конвертируют раствором карбоната аммония в сульфат аммония и карбонат кальция (см. рис. 4-65). По этому способу готовят раствор карбоната аммония путем насыщения промывной воды (после фильтра для CaCO_3) аммиаком и диоксидом углерода. Раствор получают в абсорбционных колоннах при непрерывной циркуляции и охлаждении. Насыщенный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ из сборника перекачивают в напорный бак, а затем направляют в смеситель, где смешивают с фосфогипсом (предварительно раствор нагревают до 55—60 °С). Из смесителя пульпа поступает в последовательно установленный реактор, где в течение 8 ч протекает реакция обменного разложения:



в результате которой образуется пульпа, содержащая взвесь карбоната кальция. Затем CaCO_3 отделяют от жидкости на фильтрах, промывают водой и удаляют в отвал или используют в сельском хозяйстве для известкования кислых почв, или же добавляют в плав нитрата аммония при производстве известково-аммиачной селитры. Промывные воды с фильтров стекают в сборник, а затем

их используют для приготовления раствора карбоната аммония в колоннах. Фильтрат — раствор сульфата аммония — возвращают в технологический цикл на стадию связывания ионов кальция.

Показатели технологического режима получения нитрофосфатов с выделением кальция раствором сульфата аммония и серной кислотой приведены в табл. 4,44, расходные коэффициенты — в табл. 4,45.

При получении 1 т сульфата аммония по описанному способу расходуются следующие количества исходного сырья (в т): 1,34 т фосфогипса; 0,26 т аммиака (100 % NH_3); 0,3 т диоксида углерода (100 % CO_2) и 0,06 т серной кислоты (100 % H_2SO_4). В качестве побочного продукта на 1 т сульфата аммония получается около 0,76 т карбоната кальция.

Производство азофоски с вымораживанием нитрата кальция и его переработкой в аммиачную селитру

Схема производства азофоски с вымораживанием избытка кальция приведена на рис. 4-66. Технологический режим разложения фосфа-

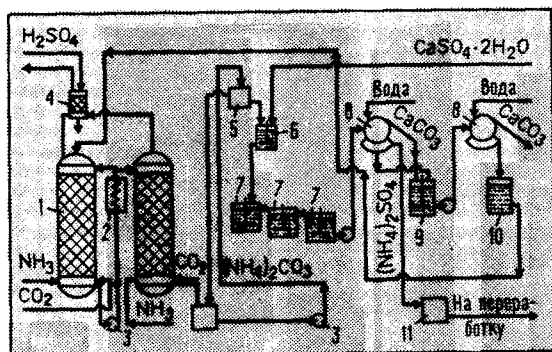


Рис. 4-65. Схема конвертирования фосфогипса в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и CaCO_3 раствором карбоната аммония:

1 — абсорбционные колонны; 2 — холодильник; 3 — насосы; 4 — скруббер; 5 — напорный бак; 6 — смеситель; 7 — реакторы; 8 — вакуум-фильтры; 9 — репульпатор; 10 — сборник промывных вод; 11 — сборник раствора сульфата аммония

тов азотной кислотой по этой схеме аналогичен режиму, рассмотренному при описании процессов получения различных нитрофосок.

По данной схеме апатит из бункера через дозатор (работает в пропорциональной связи с дозатором азотной кислоты) поступает в реакторы для разложения. Полученную азотнокислотную вытяжку в случае необходимости отделяют от нерастворившегося остатка (шлама) и направляют в сборник, откуда через холодильник перекачивают в систему автоматически действующих кристаллизаторов. Предварительно раствор охлаждают водой до $25\text{--}35^\circ\text{C}$, что позволяет уменьшить расход электроэнергии на получение искусственного холода, необходимого для охлаждения раствора до более низких температур.

При кристаллизации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в аппаратах с обычными охлаждающими поверхностями на них отлагаются кристаллы соли, вследствие чего значительно снижается коэффициент теплопередачи и возникает необходимость в частых остановках кристаллизаторов для очистки теплообменных поверхностей. При этом продолжительность кристаллизации составляет не менее 6 ч (по некоторым сведениям, до 20 ч), в результате приходится применять кристаллизаторы большого объема и охлаждающие устройства с развитой поверхностью теплообмена.

В настоящее время разработан и успешно применен новый метод вымораживания $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ путем непосредственного контакта раствора с охлажденным бензином. Бензин из промежуточного бака подают в холодильник, где его охлаждают испаряющимся жидким аммиаком, причем температура охлаждения бензина определяет степень вымораживания четырехводного нитрата кальция. Охлажденный бензин направляют в кристаллизатор, где диспергируют в растворе в виде мелких капель, которые, поднимаясь вверх, охлаждают раствор. Через имеющийся в кристаллизаторе перелив бензин возвращают в промежуточный бак. Количество тепла, отводимого хладагентом в кристаллизаторе

на 1 м^3 раствора, составляет около 290 МДж; коэффициент теплопередачи находится в пределах $1,25\text{--}2,93\text{ МДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{K})$. Потери бензина незначительны и периодически восполняются введением свежих порций хладагента, а линейная скорость кристаллизации достигает $5 \cdot 10^{-4}\text{ см/мин}$.

Небольшие кристаллы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ находятся во взвешенном состоянии до тех пор, пока не достигнут определенных размеров ($0,4\text{--}0,6\text{ мм}$), после чего осаждаются на дно кристаллизатора. Около 2 % кристаллов имеют размер менее 0,2 мм. Время пребывания растворов в кристаллизаторе составляет $0,5\text{--}0,8\text{ ч}$. Малое время кристаллизации и отсутствие охлаждающих поверхностей позволяют значительно сократить объем кристаллизационной аппаратуры и, следовательно, уменьшить капитальные вложения.

Смесь маточного раствора и кристаллов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ из нижней части кристаллизатора при непрерывном перемешивании автоматически передается на фильтрующую центрифугу, где происходит отделение раствора от кристаллов. Кристаллы промывают на центрифуге азотной кислотой, предварительно охлажденной до -10°C в холодильнике (температуру кислоты поддерживают регулированием расхода жидкого аммиака, подаваемого на испарение). Газообразный аммиак из холодильников используют для нейтрализации маточного раствора, избыток NH_3 отводят на склад аммиака.

Промывную кислоту из центрифуги направляют в сборник и снова подают в кристаллизатор или в реакторы разложения фосфата. Выделенный из раствора кислый $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ имеет плохие физические свойства и содержит лишь 10—11 % азота. Для получения кальциевой селитры с хорошими свойствами и более высоким содержанием азота (15,5 % N) кислый продукт подвергают обработке. Кристаллы растворяются при $45\text{--}55^\circ\text{C}$, нейтрализуют аммиаком до pH 9—9,5 и далее раствор транспортируют на переработку в готовый продукт.

Полученный раствор, содержащий комплексное соединение $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$, упаривают до состояния плава, состав которого

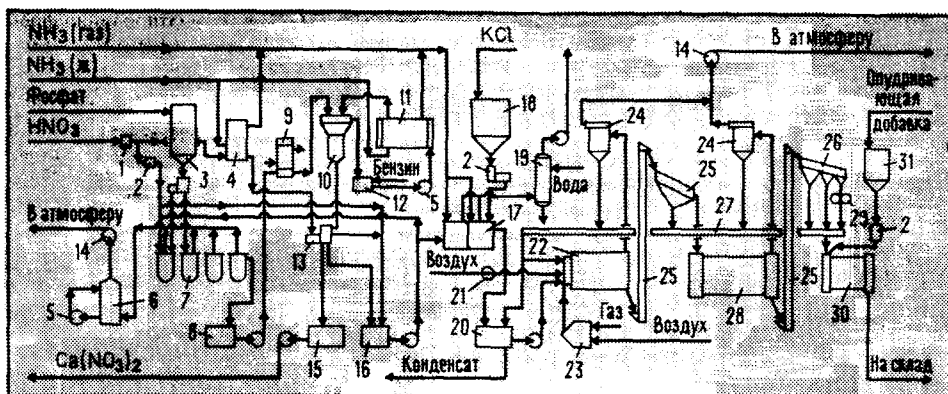


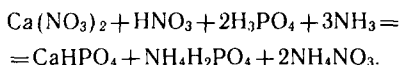
Рис. 4-66. Схема производства азофоски с вымораживанием избытка кальция:

1 — емкость для HNO_3 ; 2 — дозаторы; 3 — бункер для фосфатного сырья; 4, 9, 11 — холодильники; 5 — циркуляционные насосы; 6 — абсорбер для поглощения кислых газов; 7 — реакторы; 8 — сборник азотнокислотного раствора; 10 — кристаллизатор; 12 — промежуточный бак; 13 — центрифуга; 14 — вентиляторы; 15 — емкость для раствора нитрата кальция; 16 — сборник маточного раствора; 17 — нейтрализатор; 18 — бункер для KCl ; 19 — абсорбер; 20 — смеситель пульпы с ретуром; 21 — воздушный компрессор; 22 — сферодайзер; 23 — топка; 24 — циклоны; 25 — элеваторы; 26 — грохот; 27 — транспортер; 28 — барабан для охлаждения продукта; 29 — валковая дробилка; 30 — барабан для кондиционирования; 31 — бункер

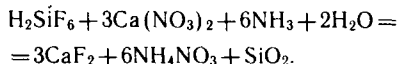
примерно соответствует формуле $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, и затем подвергают кристаллизации на охлаждающих вальцах или в грануляционной башне.

Отделенный от кристаллов маточный раствор из центрифуги стекает в сборник, куда одновременно вводят азотную кислоту, недостающую для получения требуемого соотношения $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5$ в удобрении. Смесь азотной кислоты и маточного раствора перекачивают на аммонизацию. Часть маточного раствора возвращают в производственный цикл на разложение фосфатного сырья, что позволяет увеличить выход $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, снизить температуру реакционной массы и уменьшить коррозию аппаратуры, вызываемую избытком азотной кислоты в этом процессе.

Процесс аммонизации протекает по реакции.

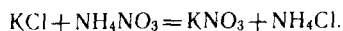


В осадок выпадает дикальцийфосфат, а присутствующая в растворе кремнефтористоводородная кислота вступает в реакцию



В осадке содержатся также фосфаты аммония, железа и редкоземельных элементов и небольшие количества трикальцийфосфата, возможно присутствие комплексных соединений с фосфатами аммония. В растворе остаются в основном моноаммонийфосфат и нитрат аммония.

Процесс аммонизации проводят в две ступени. В 1-й ступени нейтрализацию ведут непрерывно (в последовательно установленных реакторах при интенсивном перемешивании и равномерном распределении аммиака) до pH 3,5—3,8; во 2-й ступени pH доводят до 6—6,8. Нейтрализация протекает при 100—120 °С в течение 2—2,5 ч, за это время достигается необходимая степень аммонизации без проскока аммиака. Процесс идет с выделением тепла, в результате чего из аммонизируемого раствора испаряется 25—35 % воды. В последнюю ступень нейтрализации из бункера через дозатор вводят хлорид калия, количество которого определяется заданным соотношением $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O}$ в удобрении. При его введении в пульпу протекает реакция обменного разложения:



Примерный состав пульпы, получаемой из апатитового концентрата при исходной концентрации HNO_3 47 и 55 % и соответственном содержании P_2O_5 (вод.) в удобрении 20 и 50 %, приведен в табл. 4,46.

Из последнего нейтрализатора пульпа поступает в обогреваемый смеситель, откуда ее насосом подают в форсунку, распыливающую пульпу непосредственно в сферодайзер (для распыливания применяют сжатый воздух). Производительность каждой форсунки 17—18 т/ч пульпы при расходе воздуха 50—60 м³/т пульпы. В сферодайзере одновременно происходит гранулирование и сушка продукта топочными газами, получаемыми при сгорании природного газа или мазута в топке. Температура топочных газов на входе в сферодайзер 250—300 °С, на выходе 80—

Таблица 4,44. Показатели производства нитрофосфатов с выделением кальция сульфатом аммония и серной кислотой

Показатели	Значения показателей
Разложение фосфатов кислотами	
Концентрация азотной кислоты, %	47—53
Концентрация серной кислоты, %	92—94
Концентрация раствора сульфата аммония, %	38—40
Норма сульфатных добавок для связывания CaO для нитрофоски 1 : 1 : 1, %:	
H_2SO_4	40
$(NH_4)_2SO_4$	60
То же, для нитрофоски 1 : 0,6 : 0,6, %:	
H_2SO_4	—
$(NH_4)_2SO_4$	100
Продолжительность пребывания реагентов в реакторах, ч	2,5—3
Температура пульпы в реакторе, °C	55—60
Отношение Ж : Т в пульпе	3 : 1
Степень разложения апатита, %	98
Выделение фосфогипса на вакуум-фильтрах	
Производительность вакуум-фильтров по сухому фосфогипсу, т/(м ² ·ч)	1,0—1,2
Расход раствора сульфата аммония на промывку фосфогипса (на 1 т фосфата), т	1,5—2,0
Температура раствора, подаваемого на промывку фосфогипса, °C	50
Содержание раствора сульфата аммония в промытом фосфогипсе, %	35—55
Коэффициент отмывки, %	98
Коэффициент выхода P_2O_5 , %	96
Конверсия фосфогипса в $(NH_4)_2SO_4$ и $CaCO_3$ карбонатом аммония	
Концентрация раствора сульфата аммония, %	21—38
Содержание свободного аммиака в растворе $(NH_4)_2SO_4$, %	0,2
Продолжительность конвертирования, ч, не более	8
Концентрация аммиачной воды, %	9,5
Температура аммиачно-фосфогипсовой пульпы перед колонной, °C	25
Отношение Ж : Т:	
в аммиачно-фосфогипсовой пульпе	2,8 : 1
в карбонатной пульпе на выходе из колонны	4 : 1
Распределение температур по высоте колонны, °C:	
верх	38
центральная часть	48
низ	50—55
Плотность карбонатной пульпы, т/м ³	1,39
Разрежение при фильтрации, кПа	60—67
Расход воды на промывку осадка при температуре 60 °C, м ³ /т исходного фосфогипса	1,0—1,1
Расход на 1 т фосфогипса:	
диоксида углерода, м ³	650—700
аммиака, м ³	220—225
второго фильтрата на приготовление аммиачной воды, т	1,4
аммиачно-фосфогипсовой пульпы на карбонизационную колонну, т	2,22—2,23
Состав карбонатного шлама с фильтра, %:	
CaO	27—28
CO ₂	28—29
SO ₃ (общ.)	3—4
SO ₃ (вод.)	0,8—0,9
H ₂ O	15—25

Показатели	Значения показателей	
Сушка карбонатной пульпы		
Содержание влаги в CaCO_3 , %:		
на входе в сушильный барабан	15—17	
на выходе из сушильного барабана	0,5—1,0	
Температура топочных газов, °C:		
на входе в сушильный барабан	600—800	
на выходе из сушильного барабана	100—120	
Аммонизация и упаривание раствора		
Температура аммонизации раствора, °C	100—125	
pH раствора	2,8—4,5	
Содержание воды, %:		
в растворе до упарки	35—45	
после 1-й ступени упарки	10—20	
после 2-й ступени упарки	1—2	
Температура, °C:		
раствора, поступающего на упарку	100—125	
плава после 1-й ступени упарки	170—180	
плава после 2-й ступени упарки	170—180	
Давление, кПа:		
после 1-й ступени упарки	80	
после 2-й ступени упарки	8	
Состав раствора до и после аммонизации, %:		
P_2O_5 (общ.)	10,5—11,0;	—
P_2O_5 (усв.)	—;	10,5
P_2O_5 (вод.)	—;	10,2
N (амм.)	4,5;	6—6,5
N (нитр.)	4,5;	4—4,5
F	0,6;	—
H_2O	55;	40
Плотность, г/м ³	1,27;	1,30

Гранулирование¹⁾ в аппарате БГС

Влажность пульпы, %	10—40
Кратность ретура, не более	2
Температура, °C:	
топочных газов на входе в БГС	250—300
отходящих газов	90—110
продукта на выходе из БГС	65—95
Выход товарной фракции, %	60—80
Влагосъем в аппарате БГС, кг/(м ³ ·ч)	15—25
Пылеунос, % (от массы продукта), не более	3,5
Влажность продукта, %, не более	2
Размер гранул товарной фракции, мм	1—4
Прочность гранул, МПа	6—7

¹⁾ Режим смещения KCl с плавом NP, гранулирования и последующих операций аналогичен режиму, приведенному ранее. При гранулировании удобрений в аппаратах типа БГС вместо грануляционных башен возможно ведение процесса без предварительного упаривания аммонизированной пульпы или с неглубоким упариванием (так называемое подупаривание), поскольку в этих аппаратах можно перерабатывать растворы с содержанием 40 и 50 % воды (см. рис. 4-61).

Таблица 4.45. Расходные коэффициенты на 1 т сложных удобрений, получаемых по схеме с выделением гипса и его последующей конверсией

Статья расхода	Марки удобрений ¹⁾			
	18,5—14,8— 11,1	21,3—21,3— 0	27—10,8— 0	16—32—0
Фосфорит (29,85 % P_2O_5), кг	399	445	375	281
Фосфорная кислота (30 % P_2O_5), кг	113	292	—	820
Азотная кислота (55 % HNO_3), кг	695	774	1079	487
Раствор сульфата аммония [38 % $(NH_4)_2SO_4$], кг	892	918	883	283
Аммиак (100 % NH_3), кг	34	55	85	98
Хлорид калия (60 % K_2O), кг	187	—	—	—
Пар, кг	1292	1500	1480	1194
Электроэнергия, кВт·ч	30	27,5	31	48
Вода, м ³	54	62	59	47

¹⁾ Содержание P_2O_5 (вод.) в удобрениях 75 % от общей P_2O_5 .

100 °С; температура гранул на выходе из аппарата 70—95 °С. Влагосъем в сферодайзере составляет 15—20 кг/(м³·ч), что почти вдвое больше, чем в сушильном барабане [8—10 кг/(м³·ч)]. Кратность ретура по этой схеме примерно 2:1. Обычно в сферодайзерах перерабатывают пульпу, содержащую до 40 % воды. Для повышения производительности этих аппаратов и установки в целом пульпу следует упаривать до содержания влаги 15—20 %.

Высушенную гранулированную азофоску (нитрофоску) элеватором подают на грохот, где рассеивают на три фракции. Мелкую фракцию (до 1 мм) возвращают в смеситель на растворение и далее в виде пульпы — в сферодайзер. Крупную и среднюю фракции направляют в барабан, где нитрофоску охлаждают воздухом до 30—35 °С. Далее азофоску (нитрофоску) системой транспортер — элеватор направляют на двухситный вибрационный грохот и рассеивают на три фракции. Мелкую (менее 1 мм) и крупную (после дробления) фракции возвращают в качестве ретура в цикл. Среднюю фракцию (2—4 мм) направляют в барабан для кондиционирования, после чего продукт подают кратцер-краном на расфасовку и упаковку или на склад для хранения навалом.

Таблица 4.46. Состав пульпы из апатитового концентрата

Компоненты	Состав пульпы, %	
	при 47 %-ной HNO_3	при 55 %-ной HNO_3
$CaHPO_4$	27,8	17,9
$NH_4H_2PO_4$	5,8	15,2
NH_4NO_3	49,3	47,6
Нерастворимые примеси	3,3	5,3
H_2O	13,8	14,4

Кондиционированный продукт имеет удовлетворительные свойства и не слеживается при длительном хранении. Содержание P_2O_5 (вод.) в удобрении может быть различным в зависимости от степени вымораживания $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Для получения нитрофоски, содержащей 50 % P_2O_5 (вод.), мольное отношение $CaO : P_2O_5$ должно быть равно 1. Для этого из раствора выводят 70 % CaO в виде $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

Системы очистки газов от вредных примесей, выделяющихся при разложении фосфатного сырья, нейтрализации раствора газообразным аммиаком и на других стадиях процесса, аналогичны системам очистки, рассмотренным при описании производства азотно-сернокислотной нитрофоски.

Показатели технологического режима производства (схемы с гранбашней) приведены в табл. 4.47.

4.3.4. Основное оборудование и автоматизация производства

Технологические схемы производства нитроаммофосфатов отличаются главным образом аппаратным оформлением стадий нейтрализации, упаривания аммонизированных растворов и гранулирования удобрений. Эти стадии в основном определяют технико-экономические показатели данных производств — ассортимент, качество и себестоимость продукции, производительность и условия труда.

Таблица 4.47. Показатели производства азофоски (нитрофоски) с вымораживанием нитрата кальция и его переработкой в аммиачную селитру

Показатель	Значения показателя
Разложение апатита азотной кислотой	
Концентрация азотной кислоты, %:	
исходной	55—60
после смешения с промывной кислотой	50—55
Температура исходной кислоты, °С	40
Норма азотной кислоты (от стехиометрической), %	110—120
Продолжительность разложения, ч	2
Норма карбамида на 1 т апатита (1-й реактор), кг	2—3
Коэффициент разложения фосфата, %, не менее	98
Число ступеней разложения	2
Кристаллизация $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
Температура, °С:	
азотнокислотной пульпы	50—70
охлаждения	(—5) — (—15)
Продолжительность охлаждения, ч	3—7
Степень кристаллизации, %, не менее	80—85
Выделение $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на вакуум-фильтрах	
Температура азотной кислоты, °С, не более	20
Концентрация азотной кислоты, %:	
подаваемой на промывку	55—60
после промывки кристаллов	50—52
Содержание, %:	
P_2O_5 в промывной HNO_3	6—8
P_2O_5 в $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, не более	0,2—0,35
HNO_3 (своб.) в $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, не более	3,0
Расход на промывку $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, т:	
HNO_3	0,35
воды	0,07—0,09
Конверсия $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в NH_4NO_3 и CaCO_3	
Расход компонентов на образование раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ (на 1 т НРК), кг	
NH_3	104
CO_2	171
NH_4NO_3 (100 %-ный раствор)	135
Параметры диоксида углерода:	
температура, °С	40
давление, кПа	101,32
Параметры раствора аммиачной селитры:	
температура, °С	40
давление, кПа	101,32
Температура, °С:	
раствора, подаваемого в реактор конверсии	35—40
процесса конверсии	70
Состав суспензии (из конвертора), %:	
CaCO_3	18,6
NH_4NO_3 (60 %-ный раствор)	81,4
Плотность суспензии, т/м ³	1,50
Выделение CaCO_3 и его сушка	
Содержание в отфильтрованном CaCO_3 , %:	
NH_4NO_3	1,3—1,5
NH_3 , менее	0,3
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0,5—1,1
CaCO_3	81—85
H_2O	13—16
Частота вращения фильтра, мин ⁻¹	10,8—48,0
Расход суспензии, т/(м ² ·ч)	2—3

Показатель	Значения показателя	
Температура топочных газов, °С:		
на входе в сушильный барабан	600—800	
на выходе из сушильного барабана	100—120	
CaCO ₃ на входе в сушильный барабан	60	
CaCO ₃ на выходе из сушильного барабана	90	
Влажность CaCO ₃ после сушки, %	0,5—1,0	
Давление в сушильном барабане, кПа	101,32	
Аммонизация маточного раствора NP и его упаривание		
Температура раствора, °С:		
поступающего на нейтрализацию	65	
в 1-м нейтрализаторе	80—100	
во 2-м нейтрализаторе	120—125	
газообразного аммиака на входе в нейтрализатор	15—20	
жидкого аммиака на входе в испаритель	—30	
Давление аммиака, кПа:		
газообразного	120—130	
жидкого	1825—1850	
рН раствора:		
в 1-м нейтрализаторе	2—2,5	
во 2-м нейтрализаторе	3,5—5,5	
в сборнике аммонизированного раствора	5,5—6,0	
Продолжительность аммонизации, ч, не более	2	
Доля испаряемой воды при нейтрализации, %	25—35	
Температура на стадии упаривания, °С:		
раствора на входе в 1-ю ступень	120—125	
плава NP на выходе из 2-й ступени	180	
отходящих паров и газов после 1-й и 2-й ступеней	180	
Давление, кПа:		
на выходе из 1-го выпарного аппарата	80	
на выходе из 2-го выпарного аппарата	8	
греющего пара, более	2330	
Содержание влаги, %:		
в растворе на выходе из 1-го выпарного аппарата	10—20	
в плаве на выходе из 2-го выпарного аппарата	1—2	
Смешение плава с KCl и гранулирование в башне		
Температура, °С:		
хлорида калия на входе в смеситель	40—45	
плава нитрофоса	170—180	
плава нитроаммофоски	140—150	
продукта на выходе из грануляционной башни	85—95	
Содержание влаги, %:		
в плаве нитрофоса на входе в смеситель, менее	1	
в хлориде калия (в смесителе), не более	0,2	
Время пребывания плава NPK в смесителе, мин, не более	1	
Кратность ретур (фракция — 1 мм), не более	0,05—0,1	
Частота вращения корзины, мин ⁻¹	250—300	
Фракционный состав хлорида калия на входе в смеситель, %:		
более 500 мкм 5	350—250 мкм 21	175—125 мкм 16
500—350 мкм 10	250—175 мкм 31	менее 125 мкм 17
Охлаждение, рассев и кондиционирование		
Температура, °С:		
гранул на входе в холодильник	90	
гранул на выходе из холодильника	40—45	
Параметры опудривающего компонента:		
влажность, %, не более	2	
плотность опудривающего компонента, т/м ³	0,4—0,45	
дисперсный состав (соответственно):		
более 10, 50—100 и менее 5 мкм, %	2; 8; 30; 1—2	
норма, %	1—2	

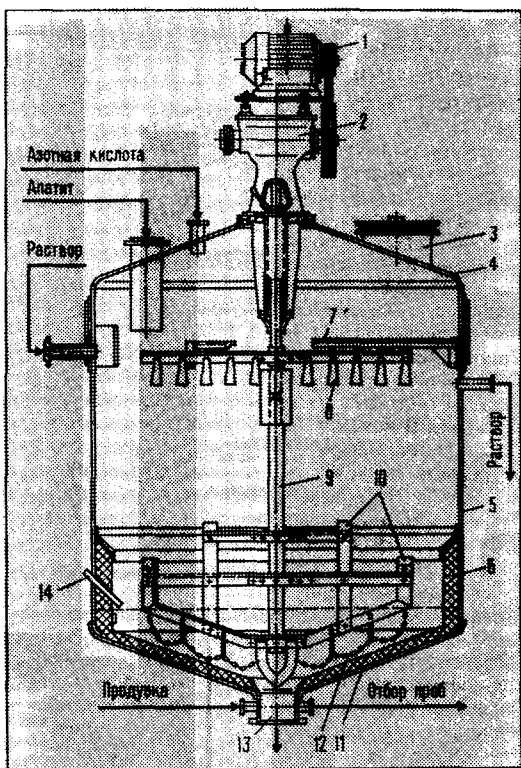


Рис 4-67. Реактор для разложения фосфатов:

1 — электродвигатель; 2 — редуктор; 3 — лаз; 4 — крышка; 5 — корпус; 6 — кислотоупорная футеровка; 7 — пеноразбивающие уголки; 8 — пеносбивающие лопатки; 9 — вал; 10 — мешалка; 11 — днище; 12 — цепи для взмучивания шлама; 13 — штуцер для опорожнения реактора; 14 — карман для термометра

Последующие стадии процесса — рассев, дробление, охлаждение, кондиционирование, расфасовка и упаковка — различаются только размещением оборудования, его конструкцией и производительностью. Поэтому при сравнительной оценке рассматриваемых схем производства следует учитывать и аппаратное оформление процесса, а также его надежность при длительной эксплуатации.

Аппараты и оборудование должны быть просты в обслуживании, пригодны для использования при различных способах производства удобрений и иметь высокую производительность. Их изготовление и ремонт не должны вызывать особых

трудностей. Эти факторы в значительной степени определяют экономичность технологического процесса.

Реакторы для кислотного разложения фосфатов

Разложение фосфатов проводят непрерывным способом в последовательно установленных реакторах, число которых определяется производительностью отделения и продолжительностью процесса разложения. Процесс разложения фосфатов считают законченным, когда около 98 % P_2O_5 перейдет в раствор. Обычно продолжительность процесса разложения составляет 2—2,5 ч. При обработке апатитового концентрата содержание нерастворимого остатка не превышает 3—4 %, при переработке фосфоритов оно достигает 25 %. В последнем случае от раствора следует отделять шлам, так как в его присутствии будет снижаться содержание питательных веществ в получаемом удобрении.

Цилиндрические реакторы. Реактор (рис. 4-67) представляет собой сварной цилиндрический аппарат с коническим днищем и сферической или плоской крышкой. Аппарат снабжен рамной мешалкой (частота вращения 60 оборотов в 1 мин), изготовлен из хромоникелевой стали марки 12Х18Н10Т и работает при атмосферном давлении. К нижней части рамы подвешены цепи для взмучивания шлама, оседающего на дно реактора. Дно и боковые стенки на высоту 0,5 м футерованы кислотоупорным кирпичом, уложенным на диабазовой замазке. Это предохраняет металлические поверхности от истирания частицами нерастворимых примесей (главным образом песка), которые находятся во взвешенном состоянии в процессе разложения фосфатов.

Для очистки и осмотра реактора на его крышке имеются лаз, для загрузки фосфата — люк, для отвода газов и подачи кислоты — штуцер. В боковых стенках реактора находятся штуцера для входа и выхода раствора, днище снабжено штуцером для опорожнения аппарата. В его верхней части имеется лопасть для сбивания пены, образующейся при разложении фосфатного сырья. Над лопастью к корпусу аппарата горизонтально приварены три пеноразбивающих уголка.

Реакторы U-образного типа. Эти реакторы (рис. 4-68) широко применяют в производстве комплексных удобрений. Такой аппарат представляет собой сварной сосуд из нержавеющей стали, снабженный рубашкой разъемного

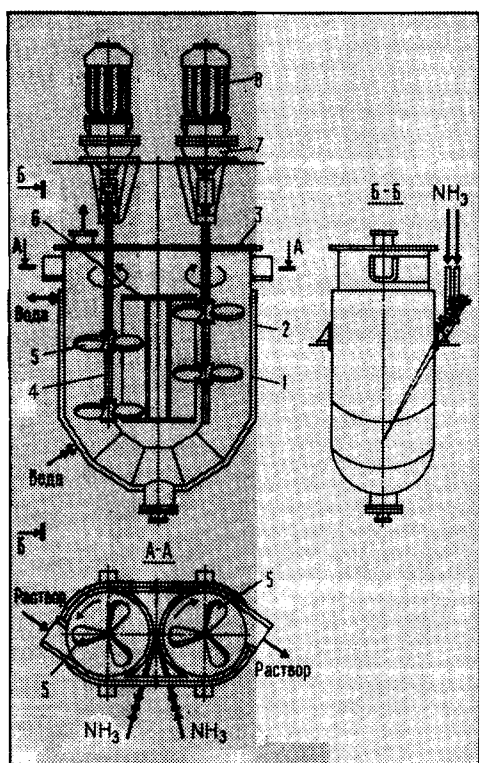


Рис. 4-68. U-образный реактор:

1 — корпус; 2 — охлаждающая рубашка; 3 — крышка; 4 — вал мешалки; 5 — лопасть мешалки; 6 — перегородка; 7 — редуктор; 8 — электродвигатель

типа. Диаметр реактора 0,9 м, высота 2,6 м. Внутренняя перегородка разделяет аппарат на две части, в каждой из которых в разных направлениях вращаются мешалки (210 оборотов в 1 мин). В боковых стенках реактора имеются штуцера для входа и выхода раствора, днище снабжено штуцером для опорожнения аппарата, на крышке размещены штуцера для отвода газов, люки для осмотра и отверстия для валов мешалок.

Кристаллизаторы

Выделение четырехводного нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ основано на изменении его растворимости в кислотном растворе в зависимости от температуры. Раствор (вытяжку) охлаждают путем отвода тепла водой

или рассолом через поверхность теплообмена или путем непосредственного соприкосновения охлаждающего агента с раствором.

Кристаллизатор, охлаждаемый водой или рассолом, представляет собой цилиндрическую емкость с коническим днищем, в которой вращается мешалка (30—60 оборотов за 1 мин). Охлаждающий агент движется по змеевику. Благодаря непрерывному перемешиванию раствора образующиеся кристаллы соли не осаждаются на дно, а остаются во взвешенном состоянии. При непрерывной кристаллизации несколько таких аппаратов соединяют последовательно и раствор постепенно перетекает из одного кристаллизатора в другой. В каждом кристаллизаторе устанавливают постоянную температуру: например, в первом 30—35 °С, в последнем (—5) — (—10) °С. Из последнего кристаллизатора смесь маточного раствора и кристаллов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ направляют на автоматическую фильтрующую центрифугу.

Выпадение кристаллов из раствора сопровождается явлением «инкрустации» — отложением кристаллов на охлаждающей поверхности, что резко ухудшает условия теплопередачи. Для устранения этого кристаллизаторы периодически останавливают и освобождают от раствора, а затем очищают от образовавшихся отложений. Удаление кристаллов производят путем их растворения в теплом свежем растворе, поступающем в аппараты при 30—40 °С, или путем подачи в охлаждающие змеевики пара или горячей воды вместо рассола.

К недостаткам таких аппаратов относятся: инкрустация поверхностей, снижающая коэффициент теплопередачи; частые остановки для очистки охлаждающих поверхностей; большая продолжительность кристаллизации (6—20 ч), что требует применения кристаллизаторов большого объема и охлаждающих устройств с развитой поверхностью теплообмена.

Кристаллизатор с охлаждением раствора при непосредственном контакте его с инертным хладагентом выполняют в виде емкости с коническим днищем, снабженной мешалкой. В качестве хладагента применяют бензин (темпл. кип. 140—200 °С), в котором отсутствуют фенолы, олефины, азотсодержащие и смолистые вещества (допускается небольшое содержание ароматических углеводородов и нафенов). Бензин вводят непосредственно в нижние, наиболее охлажденные слои раствора. При этом хладагент распыляется в виде мелких капель, которые благодаря меньшей плотности (по сравнению с раствором) поднимаются в верхнюю часть аппарата, откуда через перелив бензин снова направляется на охлаждение. По мере движения капель вверх происходит теплообмен между хладагентом и раствором, в результате чего температура раствора снижается до

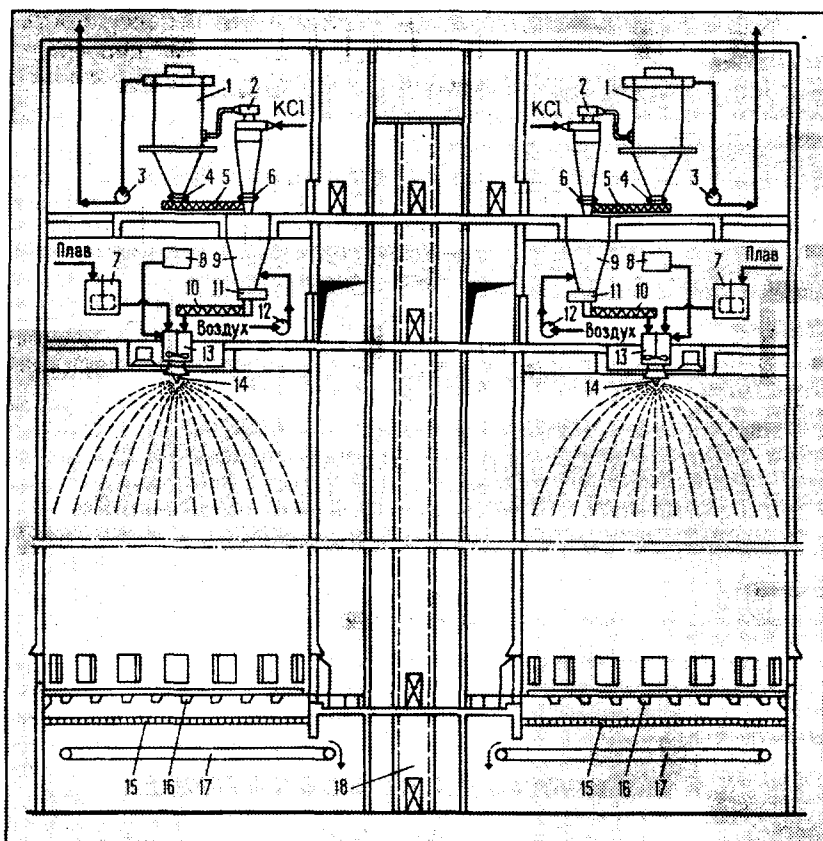


Рис. 4-69. Схема компоновки и устройства грануляционных башен:

1 — фильтры горячего газа; 2 — циклоны; 3, 12 — вентиляторы; 4, 6 — ячейковые барабаны; 5, 10 — шнеки для подачи KCl; 7 — сборники плава; 8 — сборники воды; 9 — бункера; 11 — виброподающие шнеки; 13 — смесители; 14 — разбрызгивающие устройства; 15 — решетчатое днище башни; 16 — вращающиеся скребки; 17 — ленточные транспортеры; 18 — лифт

заданного предела. Образовавшиеся при охлаждении маточного раствора кристаллы через нижний штуцер отводят на центрифугу.

К достоинствам описанного аппарата и данного способа вымораживания относятся небольшая продолжительность процесса кристаллизации (0,5—0,8 ч), малый объем кристаллизационной аппаратуры и высокая степень ее использования.

Грануляционные аппараты

Процесс гранулирования является одной из важнейших стадий производства комплексных удобрений, которая определяет возможность ведения процесса, его производитель-

ность, качество и ассортимент выпускаемых удобрений, технико-экономические показатели работы производства. Для гранулирования применяют разнообразные методы и аппаратуру.

Гранулирование — весьма сложный процесс. Его механизм изучен еще недостаточно полно и зависит от многих факторов: конструкции аппарата, его габаритов (диаметр, длина), угла наклона, скорости вращения аппаратов (аммонизатора-гранулятора, барабанной грануляционной сушилки, грануляторов барабанного типа), состава гранулируемой смеси, физико-химиче-

ских свойств применяемых компонентов, температуры, содержания влаги и др.

Гранулирование в башнях (рис. 4-69). Процесс гранулирования плава комплексных удобрений (НРК) может осуществляться в грануляционной башне из железобетона, высота которой достигает 50 м. В верхней части башни установлено оборудование, необходимое для приема плава и хлорида калия, их смешения и разбрызгивания, а также аппаратура для улавливания пыли и вредных примесей из отходящих газов.

Из обогреваемого сборника плав азот- и фосфорсодержащих компонентов (НР) непрерывно поступает в смеситель, где его смешивают с KCl . Подсушенный и измельченный хлорид калия подают в циклон, где он выделяется из газового потока. Далее хлорид калия через яйцевой барабан направляют в бункер, снабженный аэратором (вентилятором); поверхность аэрации $\approx 0,36 \text{ м}^2$. Горячие газы (200°C) из циклона поступают на дальнейшую очистку в фильтр (общая поверхность 180 м^2 , рабочая 150 м^2), затем его вентилятором удаляют в атмосферу. Частицы хлорида калия из нижней части обогреваемого фильтра через яйцевой барабан шнеком возвращают в бункер, откуда виброподающий шнек через транспортирующий шнек подает их в смеситель. Отсюда плав НРК свободно стекает к разбрызгивающему устройству, из которого выходят небольшие капли плава, падающие на дно грануляционной башни. Противотоком падающим гранулам вентиляторы подают в башню воздух. Падая сверху вниз, гранулы твердеют и охлаждаются до $75\text{--}95^\circ\text{C}$. Из нижней части башни гранулы вращающимися скребками непрерывно подают на ленточный транспортер и далее на охлаждение.

Для обеспечения непрерывности процесса разбрызгивающее устройство оборудовано двумя сменными грануляционными барабанами, один из которых рабочий, другой запасной. В промывном сборнике, расположенном рядом с разбрызгивателем, резервный барабан промывают и готовят к работе. Опыт эксплуатации таких разбрызгивающих устройств показал их высокую надежность и эффективность.

Температуру в сборниках и смесителях поддерживают постоянной благодаря системе регулирования обогрева. Для предохранения плава от действия высоких температур и термического разложения в смесителе имеется специальное устройство, которое при повышении температуры открывает клапан сборника, в результате чего небольшое количество воды поступает в смеситель. При этом одновременно закрываются вход и выход плава из смесителя.

Общие принципы компоновки оборудования и планировки произ-

водства те же, что и при производстве ряда других сложных удобрений.

Автоматизация производства

Оперативное управление производством нитрофоски так же, как и другими производствами сложных удобрений, осуществляют со щита диспетчерского пункта. На щит вынесены приборы контроля и регулирования, необходимые для нормального ведения технологического процесса, а также сигнализация о нарушении технологического режима.

По заданию из диспетчерского пункта автоматически регулируются: расходы апатитового концентрата, азотной кислоты, хлорида калия, магнезита и диатомита в реакторы, а также суммарный расход аммиака и серной кислоты (распределение серной кислоты и аммиака по реакторам регулируют вручную по величине рН пульпы);

расход пульпы, подаваемой в аппарат SGK;

температура дымовых газов на выходе из аппарата — количеством топлива, поступающего на сжигание в топку;

расход раствора карбамида, подаваемого в систему абсорбции.

4.4. Кондиционирование сложных удобрений

Совокупность технологических процессов производства минеральных удобрений, позволяющих улучшать физические свойства удобрений, называется кондиционированием.

Оптимизация условий получения гранулированных удобрений позволяет увеличить их прочность и плотность, снизить пористость и улучшить форму гранул, уменьшить содержание влаги в продукте и т. д.

Для сложных и сложно-смешанных фосфорсодержащих удобрений этого, однако, недостаточно. Не-

обходимо их поверхностное модифицирование поверхностно-активными и опудривающими веществами, так называемыми кондиционирующими добавками. Поверхностное модифицирование дает возможность снизить гигроскопичность, влагоемкость, слеживаемость и повысить рассеиваемость гранулированных удобрений. При этом качество нанесения покрытий зависит от эффективности распыления омасливающего компонента, характера пересыпания гранул в барабане для кондиционирования, нормы и качества опудривающего компонента и его распределения по поверхности гранул.

Технические характеристики кондиционирующих добавок — раствора октадециламина в индустриальном масле (или отработанном очищенном масле) и порошковидных диатомита или талькомагнезита в качестве опудривающего вещества, которые наносят на поверхность гранул после их омасливания, приведены в разд. 1.3.

Поверхностное модифицирование удобрений (после их охлаждения) проводят во вращающихся барабанах диаметром 1,5—1,8, длиной 4—6 м (мощность электродвигателя 11—15 кВт), в головной части которых (по ходу удобрения) разбрызгивают омасливающую добавку, а в среднюю часть шнеком подают опудривающую добавку.

Установлены следующие нормативы для расчета емкости складов диатомита в зависимости от их годового расхода: при расходе до 3 тыс. т — 30 сут, при расходе 3—40 тыс. т — 20 сут.

Норма расхода добавок в кг на 1 т сложных удобрений показана ниже:

В СССР на одном из заводов для поверхностного модифицирования гранул нитрофоски используют диспергатор НФ, на другом — мочевино-формальдегидные растворы (напылением на горячий продукт после сушильного барабана). Кондиционирующие добавки широко используются для модифицирования сложных удобрений и за рубежом (например, лильамины — шведской фирмы «Кено — Гард»). При испытаниях на нитрофоске марки 11-10-11 твердого лильамина АС-57т обволакивающего типа (темп. пл. 65—75 °С) положительный эффект достигнут при его расходе 0,08—0,12 % (от массы удобрения) без использования опудривающей добавки; при использовании пастообразного лильамина АС-8542 (темп. пл. 45 °С) его расход составлял 0,12—0,15 %, но требовалось опудривание диатомитом (0,4 %). Такие же цифры были получены при кондиционировании нитроаммофоски марки 17-17-17.

Очень эффективен как обволакивающая добавка стеарат кальция (темп. пл. 60 °С), расход которого составляет примерно 0,1 %.

Качественное кондиционирование сложных и сложно-смешанных удобрений даст возможность транспортировать и хранить их у потребителя без тары, что удешевляет удобрения и упрощает их использование.

4.5. Жидкие и суспендированные комплексные удобрения

При небольших расстояниях транспортирования жидкие комплексные и суспендированные удобрения имеют преимущества перед твердыми комплексными удобрениями, так как при их производстве отпадают стадии гранулирования и сушки, а внесение питательных веществ в виде раствора или суспензии способствует более равномерному их распределению по обрабатываемой площади.

Добавка	Октадециламин	Индустриальное масло или ВМП-23	Диатомит
Норма для нитроаммофоски	0,5	5	5
Норма для нитрофоски	—	5	10

4.5.1. Виды продуктов

Жидкими удобрениями называют растворы или суспензии, содержащие одно или несколько питательных веществ (азот, фосфор и калий). По химическому составу жидкие удобрения подразделяются на азотные и комплексные [144, 203, 204].

Питательное вещество жидких азотных удобрений находится в одной или нескольких формах — аммиачной, нитратной и амидной. В качестве жидких азотных удобрений применяют аммиачную воду (водный аммиак), жидкий аммиак и аммиакааты. Аммиакатами называют растворы, которые получают при совместном или раздельном растворении в аммиачной воде определенных количеств аммиачной или кальциевой селитры, карбамида и других азотсодержащих веществ.

Жидкие комплексные удобрения содержат два или три основных питательных вещества — азот, фосфор и калий. В состав жидких удобрений вводят микроэлементы (В, Си, Со, Мо, Zn) и другие элементы, гербициды, инсектициды и стимуляторы роста.

Жидкие комплексные удобрения выпускают в виде прозрачных растворов (ЖКУ) и суспензий (СЖКУ). Прозрачными ЖКУ называют растворы, не содержащие в жидкой фазе диспергированных твердых частиц. Суспендированными называют жидкие удобрения, в объеме которых диспергированы мелкие частички нерастворимого твердого удобрения, а иногда и совершенно постороннего инертного вещества.

Жидкие комплексные удобрения подразделяются на базисные (основные) растворы с соотношением $N : P_2O_5 \approx 1:3$ (7-21-0, 8-24-0, 10-34-0, 11-37-0, 12-40-0, 13-43-0 и т. д.) и растворы ЖКУ, уравновешенные до требуемого соотношения $N : P_2O_5 : K_2O : nMЭ$ (МЭ — микроэлементы) методом горячего или холодного смешения.

Базовые растворы используют в основном для приготовления (методом холодного смешения) растворов ЖКУ с заданными содержанием и соотношением действующих веществ на установках, расположенных вблизи районов потребления. Кроме того, базовые растворы применяют непосредственно в качестве жидких удобрений.

ЖКУ и СЖКУ имеют ряд преимуществ перед твердыми удобрениями (см. гл. 9). Они не пылят, не слеживаются, имеют свободную текучесть, а неблагоприятные климатические условия не оказывают существенного влияния на их качественные показатели.

4.5.2. Физико-химические основы производства

Растворимость солей и содержание питательных веществ в растворах ЖКУ

Растворимость солей, входящих в состав ЖКУ, определяет их максимально возможное содержание в растворе при той или иной температуре.

Для получения устойчивых прозрачных ЖКУ с высоким содержанием питательных веществ, т. е. для исключения кристаллизации из них солей, необходимо точное и правильное (последовательность операций) дозирование воды и исходных компонентов, оптимальное содержание и соотношение которых определяются их растворимостью, климатическими условиями и временем года.

Последние два фактора влияют на температуру хранения продукта. Чем ниже эта температура, тем больше требуемое разбавление растворов водой. Поэтому при составлении той или иной композиции ЖКУ необходимо учитывать зависимость растворимости исходных компонентов от многих факторов.

Растворимость фосфата в растворах ЖКУ зависит от степени их аммонизации. При аммонизации до

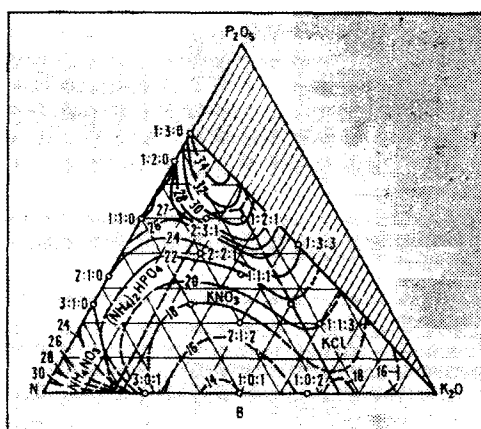
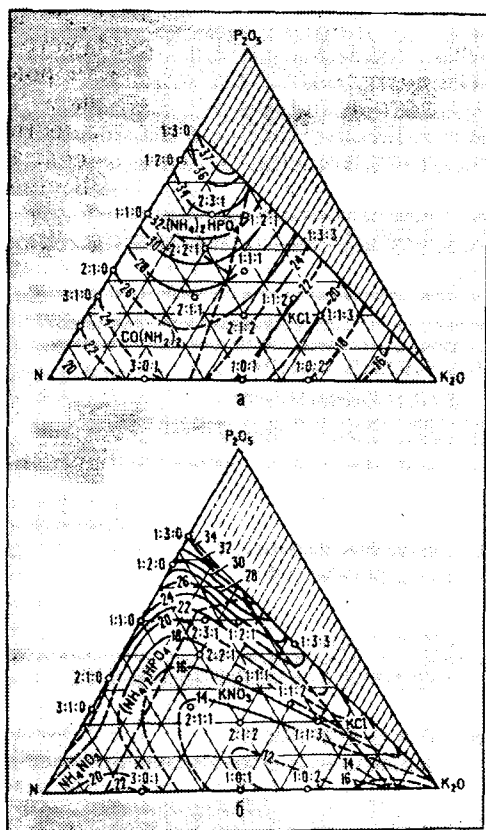


Рис. 4-70. Растворимость в системах при 0°C (заштрихована область кислых растворов): а — система $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4=1,6$); б — система $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$; в — система $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$

pH примерно 6,5, т. е. до отношения $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5=0,31$, растворы устойчивы при хранении в течение длительного времени даже при отрицательных температурах тем более, что они склонны к устойчивому переохлаждению. Дальнейшая аммонизация приводит к постепенному уменьшению растворимости, и при pH 7,5—7,7 происходит выпадение твердой фазы из раствора при обычных температурах.

Растворимость в полифосфатных системах зависит не только от степени аммонизации, но также от длины цепей полифосфата и от соотношения различных видов присутствующих полифосфатов. Фосфаты с длинной цепью относительно слабо растворимы. Наилучшая раствори-

мость достигается в смеси полифосфатов с разной длиной цепи — от 2 до 5. Оптимальное соотношение между различными видами полифосфатов не установлено.

Приготовление ЖКУ с высоким содержанием калия, а также с микроэлементами связано с большими трудностями из-за плохой их растворимости в растворах солей ортофосфорной кислоты даже при повышенных температурах.

Зависимость между растворимостью составных компонентов ЖКУ имеет большое практическое значение. Для определения максимальной концентрации питательных веществ и их соотношения в ЖКУ при заданной температуре необходимы данные о растворимости в соответствующих

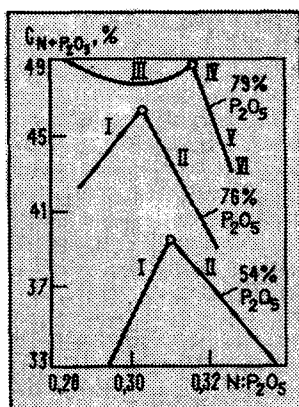


Рис. 4-71. Влияние концентрации P_2O_5 и массового отношения $N:P_2O_5$ на растворимость солей в аммонизированных растворах фосфорных кислот при $0^\circ C$.

Твердые фазы: I — NH_4HPO_4 ; II — $(NH_4)_2HPO_4$; III — $(NH_4)_3HP_2O_7 \cdot H_2O$; IV — $(NH_4)_5P_3O_{10} \cdot H_2O$; V — $(NH_4)_2HPO_4 \cdot 2H_2O$; VI — $(NH_4)_4P_2O_7 \cdot H_2O$

водно-солевых системах. Растворимость в системах, включающих компоненты ЖКУ на основе термической фосфорной кислоты, показана на рис. 4-70. На рис. 4-71 и 4-72 представлена растворимость фосфатов и полифосфатов аммония при $0^\circ C$.

Из основных растворов ЖКУ (10-34-0, 11-37-0 и др.) могут быть приготовлены концентрированные двойные азотно-фосфорные удобрения с различным соотношением питательных веществ путем растворения карбамида в жидких удобрениях или добавления к ним «азотного раствора» (смесь растворов карбамида и нитрата аммония, содержащая 28 % N). Растворимость $CO(NH_2)_2$ и NH_4NO_3 в основных растворах 10-34-0 и 11-37-0 показана на треугольных диаграммах (рис. 4-73). Растворимость в системах $N-P_2O_5-K_2O$, содержащих конденсированные фосфаты [205, 209, 210], показаны на рис. 4-74.

Возможность введения микроэлементов в ЖКУ ограничивается их растворимостью, за исключением полифосфорной кислоты, в которой растворимость микроэлементов довольно высокая. Для суспендирован-

ного удобрения проблема сегрегации или растворимости отсутствует. Единственное ограничение — это вязкость конечного продукта, которая обуславливается типом оборудования для внесения в почву [144, 203, 204]. Проблема растворимости особенно обостряется при использовании ортофосфорной кислоты. Хелатные формы микроэлементов более растворимы и используются довольно широко, хотя стоимость их высока. Смеси микроэлементов дают хорошую растворимость в базовых растворах. При этом содержание микроэлементов в растворе достигает примерно 3,4 %.

Растворимость микроэлементов в основных растворах показана на рис. 4-75.

При введении МЭ в основные растворы 10-34-0 и 11-37-0 они образуют с полифосфатами аммония комплексы различного состава, которые оказывают влияние на температуру кристаллизации исходных растворов и их вязкость.

Использование МЭ в оксидной форме предпочтительнее, поскольку в этом случае они имеют более высокую растворимость, стабильность в растворах, дешевле и содержат большой процент микроэлемента, а следовательно, меньше разбавляют удобрения.

Коэффициенты конверсии P_2O_5 и секвестрации

Для характеристики состава кислоты, полифосфатов аммония и ЖКУ, полученных на их основе, по содержанию полиформ введен коэффициент конверсии, т. е. отношение P_2O_5 в виде полиформ к общему содержанию P_2O_5 (в %):

$$K = \frac{[\%P_2O_5(\text{общ.})] - [\%P_2O_5(\text{орто})]}{[\%P_2O_5(\text{общ.})]} \cdot 100.$$

Коэффициент конверсии определяет состав и свойства ЖКУ (вязкость, температуру насыщения, плотность, электропроводность). Получение ЖКУ с необходимым коэффициентом конверсии обеспечивает стабильность раствора в течение длительного периода хранения при заданных условиях.

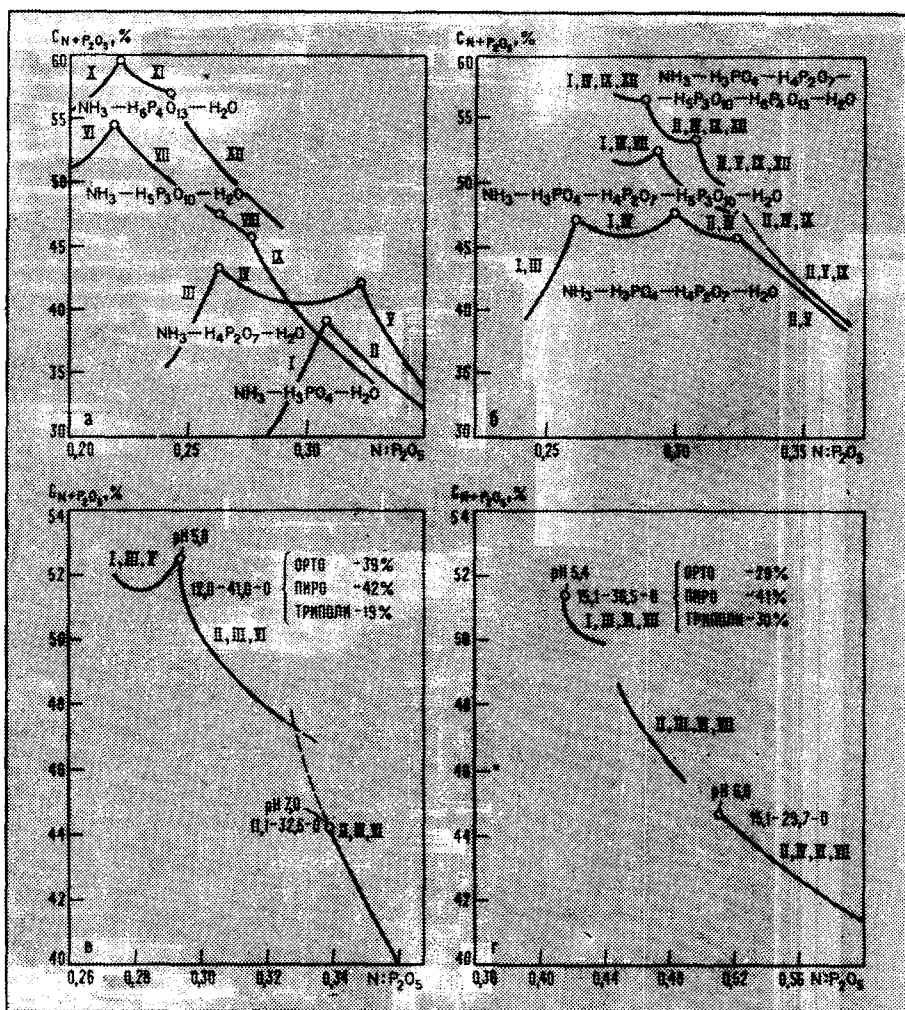


Рис. 4-72. Зависимость растворимости солей от концентрации P_2O_5 и отношения $N:P_2O_5$ в аммонизированных растворах фосфорных кислот при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$:

а — растворимость орто-, пиро-, триполи- и тетраполифосфатов аммония; б — растворимость смесей орто- и полифосфатов аммония. твердые фазы: I — $NH_4H_2PO_4$; II — $(NH_4)_2HPO_4$; III — $(NH_4)_2H_2P_2O_7$; IV — $(NH_4)_3HP_2O_7 \cdot H_2O$; V — $(NH_4)_4P_2O_7 \cdot H_2O$; VI — $(NH_4)_3H_2P_3O_{10} \cdot H_2O$; VII — $(NH_4)_4HP_3O_{10}$; VIII — $(NH_4)_9H(P_3O_{10})_2 \cdot 2H_2O$; IX — $(NH_4)_5P_3O_{10} \cdot 2H_2O$; X — $(NH_4)_4H_2P_4O_{13}$; XI — $(NH_4)_6P_4O_{13} \times 2H_2O$; XII — $(NH_4)_6P_4O_{13} \cdot 2H_2O$; в — система $NH_3 - H_3PO_4 - NH_4P_2O_7 - NH_5P_3O_{10}$; г — система $CO(NH_2)_2 - NH_3 - H_3PO_4 - NH_4P_2O_7 - NH_5P_3O_{10} - H_2O$; твердые фазы: I — $NH_4H_2PO_4$; II — $(NH_4)_2HPO_4$; III — $(NH_4)_3HP_2O_7 \times H_2O$; IV — $(NH_4)_4P_2O_7 \cdot H_2O$; V — $(NH_4)_4HP_3O_{10}$; VI — $(NH_4)_5P_3O_{10} \cdot 2H_2O$; VII — $CO(NH_2)_2$

Секвестрацией называют процесс осветления раствора ЖКУ и предотвращения выпадения из него осадка путем введения небольших добавок стабилизирующих веществ.

При любом содержании MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 в ЭПФК* небольшие

добавки фтора приводят к осветлению раствора и предотвращению выпадения осадка. Норму фтора — коэффициент секвестрации (СР) для получения стабильных и проз-

* Экстракционную полифосфорную кислоту называют также суперфосфорной кислотой.

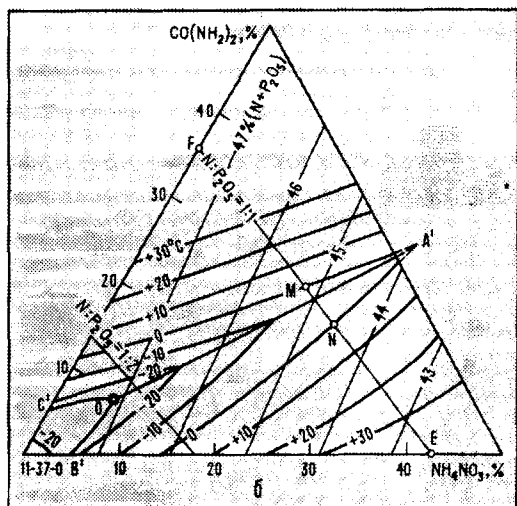
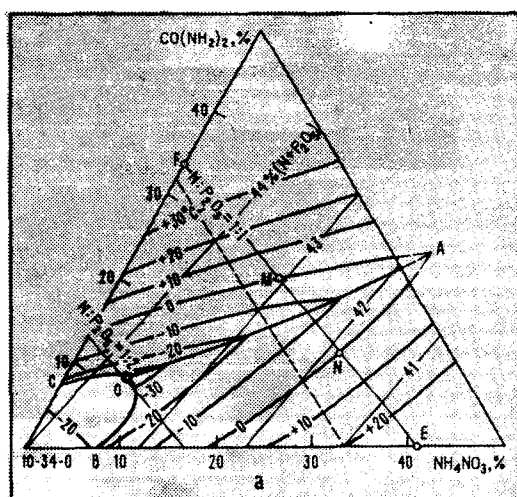


Рис. 4-73. Растворимость в системе (10-34-0) — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — NH_4NO_3 (а) и (11-37-0) — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — NH_4NO_3 (б)

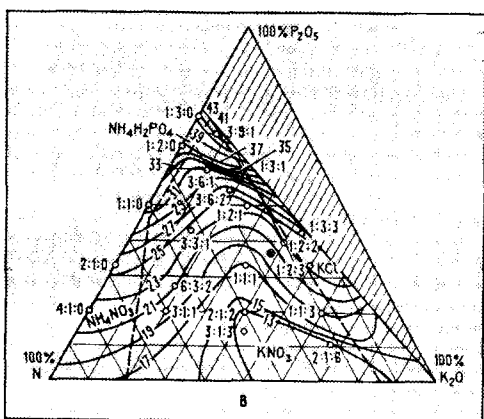
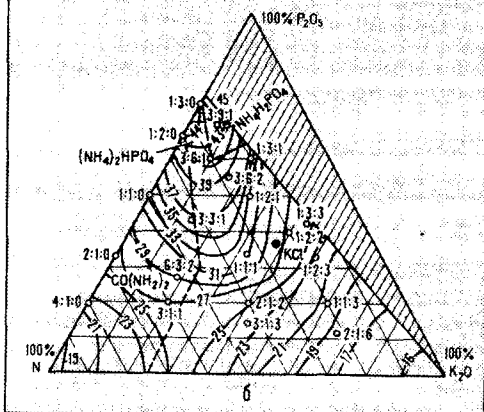
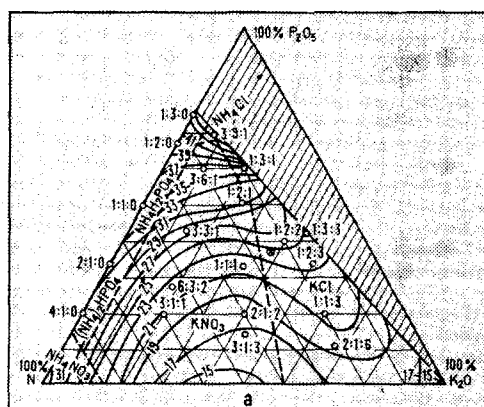


Рис. 4-74. Растворимость многокомпонентных систем в воде при 0 °С (заштрихованы области кислых растворов; цифры на кривых — суммарное содержание питательных веществ в растворах):

а — NH_3 — ПФК — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — NH_4NO_3 — KCl — H_2O ; б — NH_3 — ПФК — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — KCl — H_2O ;
в — NH_3 — ПФК — NH_4NO_3 — KCl — H_2O

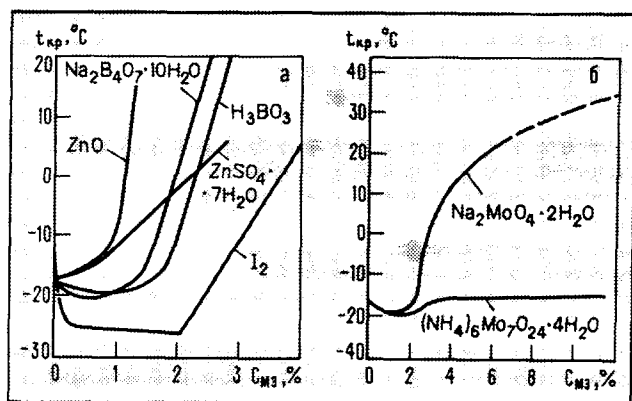


Рис. 4-75. Зависимость температуры кристаллизации ЖКУ 10-34-0 от концентрации микроэлементов в этом растворе:

а — цинка, иода и бора: 1 — ZnO ; 2 — $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 3 — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 4 — H_3BO_3 ; 5 — I_2 ; б — молибдена: 1 — $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2 — $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

рачных растворов ЖКУ рассчитывают по уравнению

$$CP = \frac{F}{\text{MgO} + 2,5\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,33\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Кроме MgO , Al_2O_3 и Fe_2O_3 на значение CP существенное влияние оказывает отношение $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$. Обычно это отношение составляет 0,4—1,4, а CP примерно 0,4, что достаточно для секвестрирования примесей. Следует отметить, что фтор обладает способностью секвестрировать катионы примесей только при определенных концентрациях растворов фосфатов аммония.

Для получения стабильных растворов полифосфата аммония необходимо, чтобы не менее 10 % P_2O_5 (от общего его содержания) находилось в виде полифосфата, а содержание фтора было достаточным для секвестрирования Mg и улучшения секвестрирования Al . В этом случае устраняется образование гелей ортофосфата железа и алюминия или осадков $\text{Mg}(\text{NH}_4)_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot \text{F}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Образование и осаждение примесей

В процессе аммонизации экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) происходит образование нерастворимых примесей: осаждение металлов, которые перешли в раствор из фосфорита или были введены

в качестве микроэлементов [211, 212]. Количество осадков (соли кальция, магния, цинка, марганца, железа и алюминия), образующихся при получении ЖКУ, зависит от состава кислот, содержания солей, добавляемых в удобрение, и температуры аммонизации [213—216].

Образование нерастворимых соединений снижается или устраняется при обеспечении высокой скорости процесса аммонизации, быстрого удаления плава ПФА из зоны реакции, минимально возможных температур в реакторе и отношений $t:N$.

Фтор уменьшает скорость образования нерастворимых соединений. Повышенное содержание в плаве SO_3 (до 5 %) увеличивает его текучесть и (незначительно) образование нерастворимых соединений.

При аммонизации ЭПФК до pH 4—6 кальций осаждается в виде $\text{Ca}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, при pH > 6 — в виде $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в более концентрированных кислотах при pH от 4 до 6 — в виде $\text{Ca}(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Из аммонизированных растворов ЭПФК при pH 2—3 магний осаждается в виде $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2\text{H}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при pH от 3,5 до 6,0 — в виде $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, при pH более 6 — в виде $\text{Mg}(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Цинк, добавленный в избытке к растворам полифосфата аммония, осаждается при pH < 4 в виде $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{H}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; при pH от 4 до 6 — в виде $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; при pH от 6 до 8 — в виде $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Растворимость цинка в концентрированных растворах полифосфата аммония при pH 6 и выше значительно

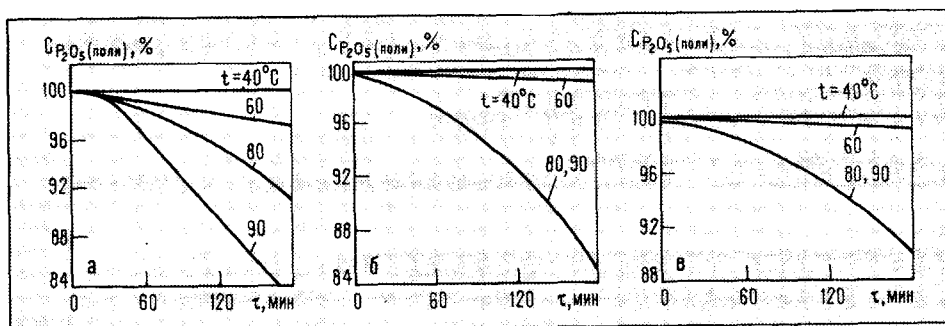


Рис. 4-76. Гидролиз конденсированных форм P_2O_5 в ЖКУ состава 10-34-0 во времени при различной температуре:

а — рН 4,92 %; б — 6,04; в — рН 7,0

увеличивается с ростом соотношения пиро- и ортофосфата. В концентрированных растворах пирофосфатов аммония при рН 6 и выше раствор, насыщенный цинком, имеет молярное отношение $Zn:P_2O_5=0,5$. Это отношение может увеличиваться до тех пор, пока цинк не начнет кристаллизоваться в виде соли $Zn(NH_4)_6(P_2O_7)_2 \cdot 6H_2O$, конгруэнтно растворимой в воде. В отличие от солей кальция и магния, которые селективно осаждаются в виде пирофосфатов из растворов любой концентрации, содержащих орто- и пирофосфат, цинк осаждается в виде $Zn_3(NH_4)_2(P_2O_7)_2 \cdot 2H_2O$ из концентрированного ($\approx 25\%$ или более) раствора полифосфата аммония и в виде диморфного, когда тот же самый раствор разбавляется.

Поведение марганца в жидких комплексных удобрениях изучено мало. В количествах, в которых его обычно добавляют, трехвалентный марганец остается в растворах. Однако двухвалентный марганец ведет себя так же, как и другие двухвалентные катионы, и осаждается в широком диапазоне рН в виде $Mn(NH_4)_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$ или изоморфно замещает двухвалентные катионы металлов (Zn, Cu) в других осадках.

При аммонизации ЭПФК под давлением и температуре ниже $240^\circ C$ в полифосфатах аммония образуется осадок $Fe(NH_4)_3HPO_4P_2O_7 \cdot H_2O$. При температурах выше $240^\circ C$ в ПФА образуются нерастворимые в кислотах соли типа $(Fe, Al)NH_4P_2O_7$, которые в значительной степени осаждаются на внутренних стенках реактора. При добавлении в ПФА солей калия образуются калиевые аналоги этих солей.

Поведение двухвалентного железа в растворах полифосфата аммония аналогично поведению цинка и двухвалентного марганца. При рН 6 двухвалентное железо осаждается в двух формах. Более общей формой является $Fe(NH_4)_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$ (серо-зеленый осадок, который окисляется и становится коричневым при стоянии на воздухе). Эта соль быстро образуется при контакте раствора

ЖКУ с металлической поверхностью хранения. Реже образуется соль $Fe(NH_4)_6(P_2O_7)_2 \cdot 6H_2O$, содержание которой возрастает с увеличением концентрации раствора.

Гидролиз конденсированных форм P_2O_5 при хранении и аммонизации ЖКУ

При получении и хранении ЖКУ на различных стадиях процесса происходит гидролиз конденсированных форм P_2O_5 . Скорость гидролиза определяется температурой и рН среды. Поддержание оптимальных значений температуры и рН позволяет уменьшить гидролиз полиформ P_2O_5 , улучшить качество продукта, снизить давление паров аммиака над ЖКУ и тем самым уменьшить его потери.

При растворении плава ПФА наблюдается гидролиз конденсированных форм P_2O_5 . Механизм этого процесса освещен в периодической печати, где показано, что при прочих равных условиях пирофосфаты во всем интервале значений рН являются более устойчивыми к гидролизу, чем другие конденсированные фосфаты. Гидролиз триполифосфата идет в 9 раз быстрее, чем пирофосфата. При одновременном присутствии пиро- и триполифосфатного анионов их гидролиз происходит независимо друг от друга.

При аммонизации и хранении ЖКУ скорость и степень гидролиза

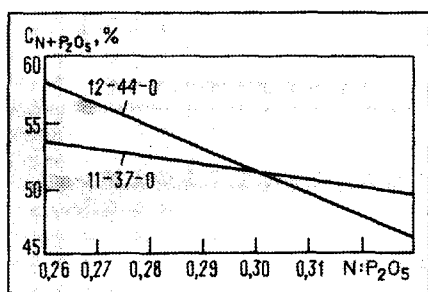


Рис. 4-77. Влияние массового отношения $N:P_2O_5$ на концентрацию действующих веществ в растворах 12-44-0 и 11-37-0

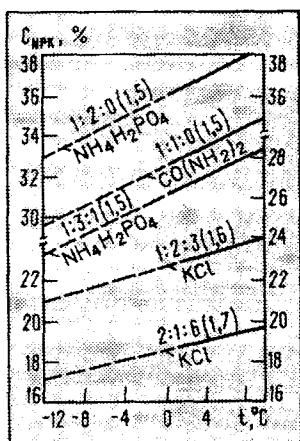


Рис. 4-78. Зависимость температуры кристаллизации ЖКУ от концентрации веществ в системе $CO(NO_2)_2 - (NH_4)_2H_2PO_4 - H_3PO_4 - KCl - H_2O$ (в скобках — молярные отношения $NH_3:H_2PO_4$ в кристаллизующихся солях)

полиформ P_2O_5 зависят от температуры и pH раствора, а также от продолжительности пребывания ЖКУ в этих условиях (рис. 4-76). Из рисунка видно, что при температуре $40^\circ C$ и несколько выше независимо от pH растворов гидролиз полиформ P_2O_5 в них практически отсутствует. Повышение температуры раствора до $90^\circ C$ вызывает заметную интенсификацию гидролиза, особенно при длительном воздействии температуры. Незначительный гидролиз конденсированных форм

P_2O_5 в первом случае (при кратковременном воздействии температуры) позволяет осуществлять процессы растворения плава и аммонизации раствора при повышенных температурах ($80-90^\circ C$).

Скорость гидролиза полифосфатов при нейтральном значении pH и комнатной температуре очень мала: период полугидролиза связей $P-O-P$ в этих условиях равен нескольким годам.

Устойчивость растворов полифосфатов аммония в зависимости от массового отношения $N:P_2O_5$ при $0^\circ C$ показана на рис. 4-77. Наибольшая концентрация полифосфатов аммония в растворе 12-44-0 достигается при минимальных отношениях $N:P_2O_5$. В этом случае раствор имеет более низкий pH по сравнению с раствором 11-37-0, в результате чего при температуре выше $20^\circ C$ происходит относительно быстрый гидролиз конденсированных форм P_2O_5 .

Свойства ЖКУ и СЖКУ

Данные по физико-химическим свойствам ЖКУ (вязкость, электропроводность, температура кристаллизации, плотность при различных температурах и pH) необходимы при осуществлении контроля и автоматизации процесса производства ЖКУ, для определения наиболее рациональных условий хранения и внесения их в почву.

ЖКУ на основе термической и экстракционной фосфорных кислот [203]. Изменение температуры кристаллизации ЖКУ в зависимости от суммарной концентрации питательных веществ показано на рис. 4-78.

Вязкость ЖКУ, полученных на основе термической фосфорной кислоты при температуре $25^\circ C$, равна $2,5-5$ МПа·с, на основе экстракционной с отделением осадка — около 5 МПа·с, без отделения осадка в пределах $5-10$ МПа·с.

В зависимости от соотношения и концентрации питательных веществ плотность ЖКУ колеблется от $1,2$ до $1,25$ т/м³.

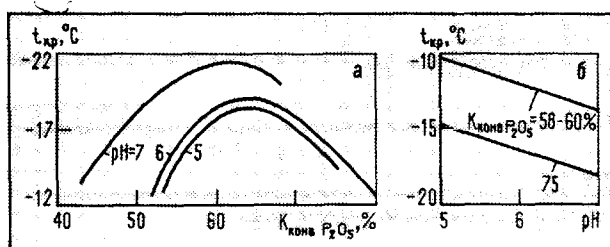


Рис. 4-79. Зависимость температуры кристаллизации ЖКУ от коэффициента конверсии P_2O_5 в растворе (а) при различном рН и от рН раствора (б) при различном коэффициенте конверсии P_2O_5

ЖКУ, получаемые на основе экстракционной фосфорной кислоты (30—54 % P_2O_5), имеют общую сумму питательных веществ примерно 24 %, рН 6,3—6,8 и температуру кристаллизации —5 °С и выше.

ЖКУ состава 1:1:1, полученные из термической фосфорной кислоты, имеют общую сумму действующих веществ примерно 27 %. Температура кристаллизации этих удобрений представлена ниже:

Сумма $N + P_2O_5 + K_2O$, %	32,0	29,5	27,0	25,0
Температура кристаллизации, °С	+16	+10	0	—4

ЖКУ на основе ТФК и ЭФК, секвестрированных ПФК или базовыми растворами [203, 204]. Примеси в ЭФК могут быть секвестрированы добавлением ПФК или базовых растворов. Лучшие результаты получают при одновременном добавлении ПФК и секвестранта в процессе аммонизации. Норма секвестранта, необходимого для растворения посторонних примесей в ЭФК, составляет от 20 до 60 % P_2O_5 от общего его содержания в продукте. Количество секвестранта, вводимого в продукт, определяется содержанием посторонних примесей в ЖФК и секвестранте и маркой ЖКУ.

ЖКУ 10-34-0 из апатитовой ЭФК [203]. Одним из основных качественных показателей ЖКУ является температура кристаллизации. В качестве стандартной часто принимают температуру кристаллизации 0 °С. Выбор температуры кристаллизации зависит от климатических

условий, времени года и срока хранения. Принятые температура кристаллизации, состав и соотношение питательных веществ в ЖКУ определяют их общую сумму в удобрении.

ЖКУ склонны к пересыщениям, они длительное время могут оставаться в растворе при переохлаждении на 5—6 °С. Из пересыщенных растворов, приготовленных на основе карбамида, в твердую фазу вначале выпадает хлорид калия, а из раство-

ров на основе аммиачной селитры — нитрат калия. Основные растворы (11-37-0 и 12-44-0) с высоким содержанием полифосфатов также имеют ярко выраженную тенденцию к переохлаждению. Определение температуры кристаллизации ЖКУ, склонных к переохлаждению, затруднительно.

Изменение температуры кристаллизации ЖКУ марки 10-34-0 в зависимости от их состава показано на рис. 4-79, из которого следует, что при всех значениях рН раствора (от 5 до 7) характер зависимости температуры кристаллизации ЖКУ от коэффициента конверсии P_2O_5 в них $t_{кр} = f(K)$ аналогичен; наличие максимума на кривой свидетельствует о том, что оптимальный коэффициент конверсии P_2O_5 в ЖКУ находится на уровне примерно 65 %. Это соответствует наиболее низкой температуре кристаллизации ЖКУ. При повышении рН температура кристаллизации ЖКУ снижается.

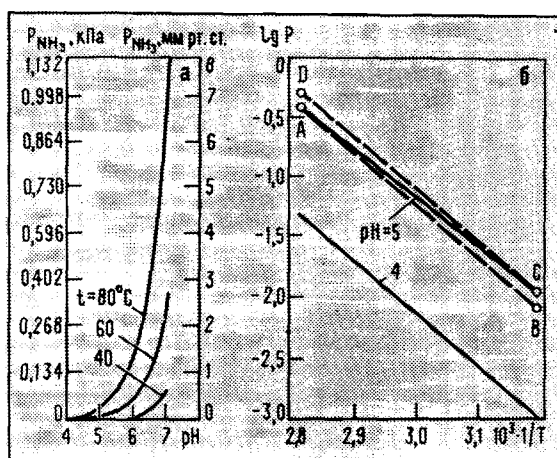


Рис. 4-80. Зависимость давления паров над раствором ЖКУ от pH (а) при различной температуре и от температуры раствора (б) при различном pH

Влияние суммы питательных веществ на температуру кристаллизации базовых и разбавленных растворов с отношением $N:P_2O_5 = 1:3$. При охлаждении раствора ЖКУ до температуры кристаллизации выпадают соли и лед. После выделения первых кристаллов температура кристаллизации несколько повышается вследствие переохлаждения и держится на одном уровне в течение периода кристаллизации солей и воды с образованием льда, в результате чего содержимое превращается в монолит [144]. Затем наблюдается его охлаждение с понижением температуры.

Влияние температуры, pH и состава на электропроводность ЖКУ 10-34-0. С увеличением температуры от 25 до 95 °C электропроводность ЖКУ возрастает в 4 раза. С уменьшением pH от 7,0 до 4,9 для всех значений температур электропроводность возрастает, но незначительно. С повышением содержания конденсированных форм P_2O_5 в ЖКУ удельная электропроводность снижается [144, 203, 204].

Влияние температуры раствора и его состава на вязкость ЖКУ. С повышением коэффициента конверсии P_2O_5 от 40 до 75 % независимо от pH раствора вязкость ЖКУ возрастает примерно в 1,2 раза. С повышением температуры от 25 до 95 °C

вязкость ЖКУ, содержащего 40—75 % конденсированных форм P_2O_5 , резко снижается (в 5—6,5 раза). При увеличении pH от 5 до 7 независимо от состава ЖКУ вязкость раствора возрастает.

Влияние температуры раствора на его плотность. С повышением температуры от 25 до 95 °C плотность ЖКУ снижается примерно от 1,42 до 1,40 т/м³. Повышение pH от 5 до 7 ведет к ее увеличению.

Парциальное равновесное давление аммиака над ЖКУ [144, 203, 204]. Равновесное парциальное давление NH_3 над растворами ЖКУ 10-34-0 определяется их температурой и значением pH (рис. 4-80). Соответствующие уравнения имеют следующий вид — см. стр. 272(1).

На графике зависимости $\lg p$ от $1/T$ (рис. 4-80, б) прямая линия, соединяющая точки А и В, относится к раствору одного и того же состава, в данном случае к раствору, подвергнутому гидролизу при 80 °C. По прямой CD можно судить о давлениях NH_3 при любых температурах над данным раствором в интервале 40—80 °C. Уравнение имеет следующий вид (оно вполне пригодно для практических расчетов):

$$\lg p = -\frac{4646,0165}{T} + 12,8533.$$

pH	$C_N, \%$	$C_{P_2O_5}, \%$	$\lg p$
7,0	11,5	34,7	$-\frac{3246,3849}{T} + 10,144$
6,5	10,5	33,9	$-\frac{3593,7795}{T} + 10,7228$
5,0	9,15	34,2	$-\frac{4358,6377}{T} + 11,937$
4,0	7,6	34,4	$-\frac{4684,6973}{T} + 11,9325$

(I)

ЖКУ на основе базового раствора 10-34-0 и карбамида. При изготовлении ЖКУ с соотношением питательных веществ 1:1:0 на основе базовых растворов 10-34-0 (11-37-0) и карбамида независимо от общей суммы питательных веществ и pH раствора (5—7) коэффициент конверсии P_2O_5 в них изменяется незначительно [144, 203, 204].

Влияние температуры и состава ЖКУ на их электропроводность. С увеличением концентрации питательных веществ в растворе ЖКУ электропроводность снижается. С повышением температуры раствора от 25 до 95 °C электропроводность ЖКУ при различных pH (4,9—7,15) возрастает примерно в 2,5—3 раза. При увеличении pH раствора от 0,49 до 7,16 электропроводность ЖКУ изменяется незначительно.

Влияние температуры и состава ЖКУ на их вязкость. С повышением концентрации питательных веществ примерно от 20 до 40 % вязкость ЖКУ возрастает более чем в 3 раза (от 4,6 до 17,3 мПа·с). С ростом температуры от 25 до 95 °C она снижается примерно в 3 раза при суммарном содержании питательных веществ 25 % и более чем в 4 раза при 40 %. Увеличение концентрации питательных веществ в ЖКУ с 25 до 40 % ведет к повышению вязкости раствора в 3—4 раза. С повышением pH раствора от 4,9 до 7,15 происходит некоторое ее увеличение.

Изменение плотности и температуры кристаллизации ЖКУ. Повышение концентрации питательных веществ с 25 до 41 ведет к увели-

чению плотности ЖКУ примерно от 1,19 до 1,29 т/м³. С повышением температуры до 25 °C плотность снижается, при тех же концентрациях она соответственно будет равна 1,18 и 1,25 т/м³. Температура кристаллизации ЖКУ определяется концентрацией действующих веществ в растворе. С увеличением их суммы от 25 до 41 % температура кристаллизации повышается примерно от 14,5 до 25 °C.

ЖКУ на основе карбамида, нитрата аммония и калийсодержащих компонентов. При получении тройных удобрений происходит гидролиз конденсированных форм P_2O_5 . При pH раствора 5 и 9 коэффициент конверсии P_2O_5 в них по сравнению с базовым раствором 10-34-0 снижается до 10 %, при pH 6 — до 5 %, а при pH 7 — практически не изменяется.

Электропроводность ЖКУ возрастает с повышением температуры, концентрации питательных веществ, в первую очередь калийсодержащего компонента. Замена NH_4NO_3 на $CO(NH_2)_2$ в растворе не влияет на его электропроводность. В зависимости от вида вводимого калийсодержащего компонента электропроводность растворов снижается в следующем порядке:



При повышении температуры от 25 до 95 °C вязкость раствора снижается примерно в 2 раза. С увеличением содержания питательных веществ от 21,5 до 32,5 % при pH 4,9 вязкость возрастает примерно

от 3 до 5 мПа·с при 25 °С и от 1,2 до 2,4 мПа·с при 95 °С. Плотность ЖКУ в этом интервале температур и концентраций изменяется незначительно. При 25 °С она составляет 1,2—1,32 т/м³, а при 95 °С равна 1,18—1,31 т/м³.

Температура кристаллизации ЖКУ определяется составом и суммой питательных веществ. Ее повышение с 21,5 до 32,5 % ведет к росту температуры кристаллизации от минус 15—16 до минус 8—12 °С. Причем изменение соотношения N и P₂O₅ при сохранении их суммы практически не оказывает существенного влияния на температуру кристаллизации. Увеличение содержания в растворе K₂O ведет к резкому сокращению суммы питательных веществ и повышению температуры кристаллизации. Применение CO(NH₂)₂ вместо NH₄NO₃ и K₂CO₃ вместо KCl и K₂SO₄ позволяет получить более концентрированные растворы, имеющие весьма низкую температуру кристаллизации.

При введении в основной раствор CO(NH₂)₂, NH₄NO₃, K₂SO₄ и KCl кислотность ЖКУ не изменяется. Независимо от концентрации и соотношения питательных веществ коэффициент конверсии P₂O₅ при приготвлении двойных и тройных ЖКУ с рН менее 7 уменьшается (по сравнению с базовым раствором). В нейтральных растворах (рН 7) гидролиз конденсированных форм P₂O₅ практически отсутствует; в слабокислых (рН 5) — коэффициент конверсии P₂O₅ снижается при приготовлении двойных ЖКУ примерно на 2—4 %, тройных — до 10 %.

При замене в ЖКУ CO(NH₂)₂ на NH₄NO₃ температура кристаллизации для всех исследуемых соотношений N:P₂O₅:K₂O резко повышается. Так, в ЖКУ состава 9-9-9, полученных на основе раствора 10-34-0 и CO(NH₂)₂, замена азота карбамида на азот нитрата аммония на 25, 50, 75 и 100 % приводит

к повышению температуры кристаллизации соответственно до —11; +5; +14,5 и +16,5 °С.

С увеличением в ЖКУ содержания K₂O температура кристаллизации повышается. В растворах состава 6-6-12 с повышением отношения нитратного и амидного азота от 0 до 1 температура кристаллизации повышается от 3 до 15 °С.

В ЖКУ состава 14-7-7, где весь недостающий азот введен в виде карбамида, температура кристаллизации равна —14,5 °С; при замене CO(NH₂)₂ на NH₄NO₃ раствор 14-7-7 начинает кристаллизоваться при комнатной температуре. При замене азота CO(NH₂)₂ на азот NH₄NO₃ на 25, 50, 75 и 100 % температура кристаллизации ЖКУ состава 8-16-8 повышается соответственно до —1,5; —0,5; +7 и +13 °С. При замене KCl на K₂SO₄ концентрация питательных веществ в ЖКУ снижается, например, в уравновешенных растворах, температура кристаллизации которых равна минус 6 — минус 6,5 °С, — до 14—15 %. Использование поташа позволяет получить более концентрированные растворы (≈31 %) с температурой кристаллизации —20 °С.

При введении в ЖКУ составов 10-34-0 и 8-8-8 соединений, содержащих микроэлементы: H₃BO₃ (0,6 г В на 60 г P₂O₅), (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (0,3 г Мо на 60 г P₂O₅), MnSO₄ (2 г Мп на 60 г P₂O₅), ZnSO₄·7H₂O (1,5 г Zn на 60 г P₂O₅), — температура кристаллизации практически не изменяется и находится в пределах минус 18 — минус 20 °С.

Смешение основных растворов с карбамидом, нитратом аммония и хлоридом калия для приготовления растворов составов 8-8-8, 5-10-10, 24-12-0 и других, содержащих микроэлементы, каких-либо затруднений не вызывает. При этом растворение хлорида калия заканчивается за 30 мин.

СЖКУ на основе термической полифосфорной кислоты (ТПФК). СЖКУ 12-40-0 и 13-43-0 используются для получения широкого ассортимента удобрений (7-21-21, 3-10-30, 15-15-15 и т. д.) методом холодного смешения. Суспензии, полученные на базе растворов 12-40-0 и 13-43-0, целесообразно вносить в почву сразу после их приготовления. Из всех суспензий только суспензии состава 10-30-10 можно хранить в больших объемах без значительного осаждения суспендированных материалов.

СЖКУ 13-43-0, полученные на базе газообразного аммиака, полифосфорной кислоты и аттапульгитовой глины ($\approx 3\%$), при температуре 37°C и pH 6 имеют вязкость примерно $800\text{ мПа}\cdot\text{с}$ и плотность $1,46\text{ т/м}^3$.

СЖКУ на основе ЭПФК [203]. СЖКУ марок 20-20-0, 15-15-15, полученные на базе растворов 13-40-0 с добавлением 3% бентонитовой глины, имеют соответственно плотность $1,35$ и $1,45\text{ т/м}^3$, вязкость 85 и $75\text{ мПа}\cdot\text{с}$. При введении микроэлементов в СЖКУ их физико-химический состав практически не изменяется. СЖКУ с добавкой гербицидов при хранении ведут себя так же, как и СЖКУ без этих добавок.

Таблица 4.48. Показатели производства ЖКУ на основе ТФК

Показатель	Значение показателя
Содержание P_2O_5 , %:	
в ТФК	53
в нейтрализованном растворе	12,5—13
Содержание NH_3 в аммиачной воде, %	20,5
Температура, $^\circ\text{C}$:	
ТФК	20
H_2O	15—20
нейтрализованного раствора	50—60
растворения $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и KCl	20—50
Мольное отношение $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$	1,8—1,9
pH раствора в реакторе	6,5—7,5
Время растворения, мин	20—30

4.5.3. Способы и параметры производства

Технологическая схема процесса получения ЖКУ и ее аппаратное оформление определяются выбранным способом производства, качеством и свойствами исходных компонентов, назначением продукта, его составом, содержанием и соотношением питательных веществ [144, 203, 204].

Наибольшее развитие из всех известных способов нашли способы получения ЖКУ на основе экстракционной полифосфорной кислоты с низким ($25\text{—}40\%$) коэффициентом конверсии P_2O_5 .

Производство ЖКУ на основе термической и экстракционной фосфорной кислот (ТФК и ЭФК)

Производство ЖКУ на базе термической и экстракционной фосфорных кислот в промышленном масштабе осуществляется несколькими способами, которые в основном различаются аппаратным оформлением, схемами нейтрализации кислоты, наличием дополнительных операций по отделению осадка и введению исходных компонентов, например, микроэлементов, азот- и калий-содержащих солей и растворов [203].

Схема производства ЖКУ приведена на рис. 4-81, показатели технологического режима — в табл. 4.48.

Производство ЖКУ на основе орто- и полифосфорной экстракционных кислот

ЖКУ марки 10-34-0 на основе орто- ($65,5\text{—}67\%$ P_2O_5) и полифосфорной ($68\text{—}72\%$ P_2O_5) экстракционных кислот. Этот способ получил наибольшее развитие в СССР и за рубежом. Он прост по аппаратному оформлению и экономичен в эксплуатации, позволяет использовать теплоту хими-

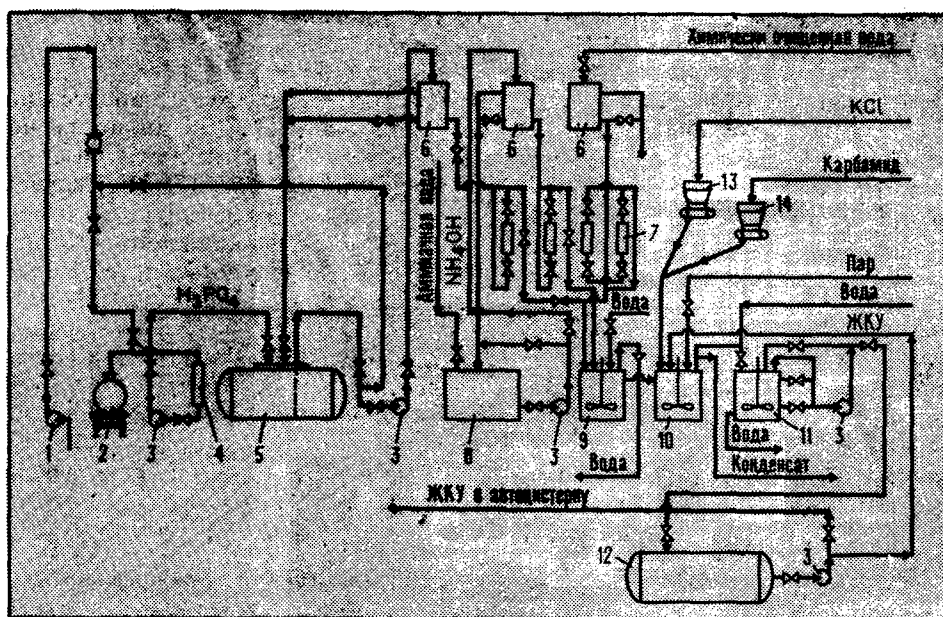


Рис. 4-81. Схема производства жидких комплексных удобрений:

1 — вакуум-насос; 2 — ж.-д. цистерна; 3 — центробежные насосы; 4 — сифонное устройство; 5 — хранилище фосфорной кислоты; 6 — напорные баки; 7 — ротаметры; 8 — расходный бак аммиачной воды; 9 — нейтрализатор фосфорной кислоты; 10 — аппарат для растворения солей; 11 — аппарат для окончательного смешения; 12 — хранилище ЖКУ; 13, 14 — бункеры с питателями

ческих реакций, получать стабильные и качественные ЖКУ с низкой температурой кристаллизации.

Влияние технологических факторов. Одной из важнейших стадий этого процесса является стадия получения полифосфатов аммония (ПФА) в трубчатом реакторе (ТР) при нейтрализации экстракционной полифосфорной кислоты газообразным аммиаком. При этом необходимый коэффициент конверсии P_2O_5 в плаве ПФА (K) достигается за счет изменения температуры подогрева ЭПФК ($t_1 = 70-85^\circ C$), ее концентрации ($C_1 = 68-72\% P_2O_5$) и коэффициента конверсии P_2O_5 ($K_1 = 30-60\%$), нагрузки (G), температур в трубчатом реакторе ($t_2 = 260-380^\circ C$) и подогрева аммиака ($t_3 = 90^\circ C$), мольного отношения исходных компонентов $NH_3:P_2O_5$ ($M = 2-3$), т. е.

$$K = f(t_1, t_2, t_3, C_1, G, M).$$

Влияние концентрации ЭПФК. С увеличением концентрации кислоты содержание конденсированных форм P_2O_5 в плаве при прочих равных условиях возрастает (рис. 4-82). Для получения плавов ПФА с коэффициентом конверсии не менее $60\% P_2O_5$, обеспечивающим получение базового раствора ЖКУ 10-34-0 высокого качества, номинальное содержание P_2O_5 в ЭПФК должно быть $67-69\%$.

На базе кислот с коэффициентом конверсии P_2O_5 25% и выше возможно получение стабильных растворов ЖКУ состава 10-34-0. Снижение коэффициента конверсии P_2O_5 в кислоте до 15% ведет к ухудшению качественных показателей основных растворов. При дальнейшем его снижении возможна кристаллизация солей из раствора при $25^\circ C$.

Влияние мольного отношения $NH_3:P_2O_5$. Из приведенных на рис. 4-83 данных видно,

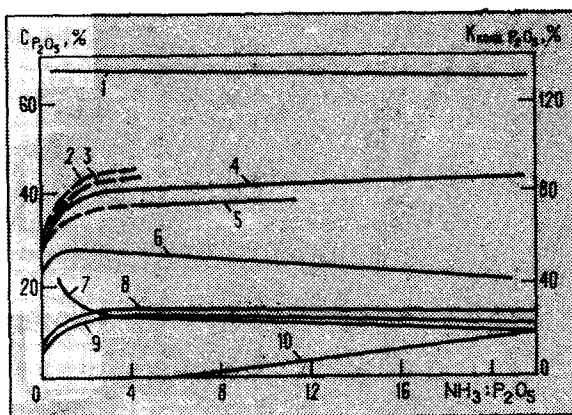
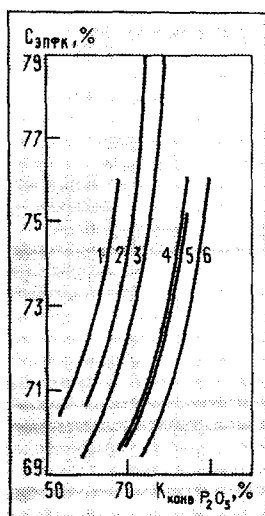


Рис. 4-82. Зависимость коэффициента конверсии P_2O_5 в плавах ПФА от концентрации ЭПФК:

Кривая	1	2	3	4	5	6
Мольное отношение $NH_3:P_2O_5$	1—1,1	1,6	1,0	2—8	2—3	2—8
Нагрузка по кислоте, кг/ч	20—22	20—22	1,2	0—38	13—14	0,76
Температура подогрева	30—40	30—45	100	45—80	45—80	45—80

Рис. 4-83. Зависимость состава плава ПФА от мольного отношения $NH_3:P_2O_5$ исходных компонентов:

1, 6—10 — содержание различных форм P_2O_5 в плаве ПФА (1 — P_2O_5 общ., 6 — пиро-, 7 — орто-, 8 — триполи-, 9 — тетраполи-, 10 — пентаформа); 2—5 — коэффициент конверсии P_2O_5 в плаве ПФА (2 — 380 °C, 3 — 350 °C, 4 — 300 °C, 5 — 280 °C)

что с увеличением отношения $NH_3:P_2O_5$ исходных компонентов примерно до 3 коэффициент конверсии P_2O_5 и отношение $NH_3:P_2O_5$ в плаве ПФА достигают максимального значения; отношение $H_2O:P_2O_5$ снижается. При дальнейшем увеличении отношения $NH_3:P_2O_5$ общее содержание P_2O_5 в плаве ПФА практически не изменяется.

Влияние нагрузки по кислоте и аммиаку. Отклонение от оптимальной нагрузки ведет к ухудшению гидродинамических условий в аппарате и, как следствие, к снижению температуры в реакторе и ухудшению качественных показателей плава ПФА.

С увеличением нагрузки по NH_3 повышается интенсивность турбулизации ЭПФК, в результате чего скорость процессов нейтрализации

ЭПФК газообразным аммиаком и дегидратации фосфатов возрастают. Нейтрализация ЭПФК может протекать в широком диапазоне нагрузок по газу. Однако нагрузка по газу и жидкости (при мольном отношении $NH_3:P_2O_5=3$ и данной конструкции реактора) должна обеспечить получение плава ПФА с коэффициентом конверсии P_2O_5 не ниже 65—70 % и отсутствие или минимальное содержание непрореагировавшего аммиака на выходе из реактора. При этом газообразный аммиак целесообразно подавать в ТР предварительно подогретым до максимально возможной температуры, что способствует большей турбулизации газожидкостной смеси в аппарате, интенсификации процессов массо- и теплообмена и улучшению теплового баланса

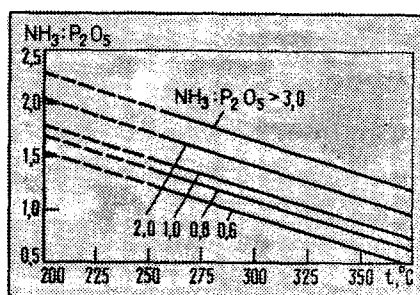
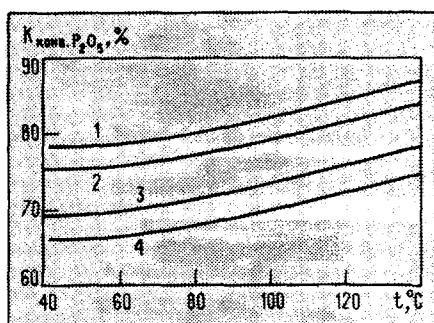


Рис. 4-84. Зависимость коэффициента конверсии P_2O_5 в плаве от температуры подогрева исходной ЭПФК:

Кривая

Концентрация ЭПФК, % P_2O_5

Молярное отношение $NH_3:P_2O_5$

Нагрузка по кислоте, кг/ч

1	2	3	4
69,8	69,8	69,7	74,5
4—8	2,8	2,0	1,0
0,7	1,45	1,2	1,2

Рис. 4-85. Изменение молярного отношения $NH_3:P_2O_5$ в плаве ПФА от температуры аммонизации в реакторе (нагрузка по кислоте 0,45—22 кг/ч, температура кислоты 30—100 °C)

процесса в целом. В этом случае практически исключаются потери реакционного тепла на нагрев непрореагировавшего аммиака.

Влияние температуры подогрева ЭПФК. Из рис. 4-84 видно, что повышение температуры подогрева кислоты от 40 до 140 °C позволяет повысить степень конверсии P_2O_5 в плаве примерно на 6 %. Это объясняется повышением температуры в зоне реакции трубчатого реактора за счет тепла, вводимого с ЭПФК, и увеличения поверхности взаимодействия газообразной и жидкой фаз в результате снижения вязкости кислоты. С повышением концентрации кислоты ее вязкость резко возрастает, т. е. снижается подвижность, в результате возникает необходимость повышения температуры подогрева. Целесообразность подогрева кислоты до той или иной температуры зависит от содержания P_2O_5 в кислоте и коррозионной стойкости материалов, применяемых в этом процессе.

Влияние температуры в ТР. С повышением температуры аммонизации в реакторе возрастают коэффициент конверсии и скорость

образования конденсированных форм P_2O_5 . Абсолютная величина этих показателей тем больше, чем выше температура в реакторе и чем ближе режим аммонизации к оптимальному [1—3]. При этом возрастает содержание высококонденсированных форм P_2O_5 , растворимость которых значительно ниже, чем пиро- и триполиформ.

Зависимость коэффициента конверсии P_2O_5 в плаве ПФА (K) от приведенных выше параметров вычисляются по уравнению

$$K = 814,5565 - 48,2415 C_1 + 37,8666 K_1 + 97,4741 M + 0,0508 t_1 + 1,6787 G + 0,5211 C_1^2 - 0,03208 G^2 - 2,7968 M^2 - 0,5309 C_1 K_1 - 1,0748 C_1 M.$$

Одновременно с ростом температуры в ТР снижается молярное отношение $NH_3:P_2O_5$ в плаве ПФА (рис. 4-85), а следовательно, и приход реакционного тепла. Кроме того, при высоких температурах возрастают потери тепла с ПФА, отводимыми из ТР при температуре аммонизации [144, 203, 204].

Значения молярных отношений $NH_3:P_2O_5$ в плаве ПФА (r) для различных температур (150—400 °C)

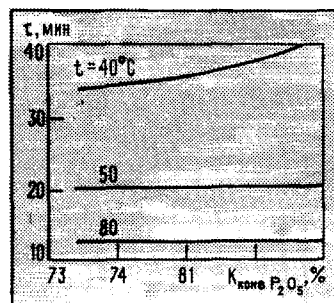
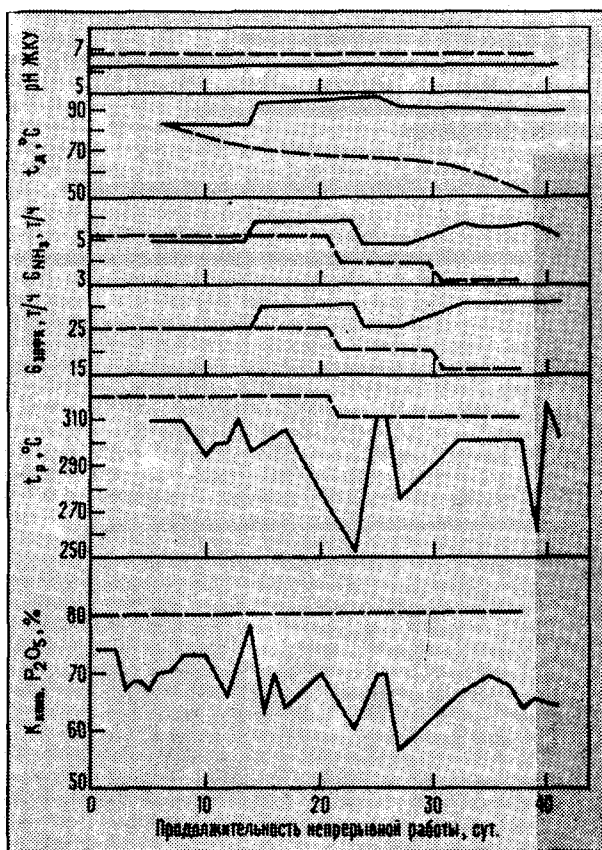


Рис. 4-87. Зависимость продолжительности растворения плава ПФА от коэффициента конверсии P_2O_5 при различной температуре

Рис. 4-86. Изменение коэффициента конверсии P_2O_5 в ЖКУ ($K_{\text{конв}}$), температуры в реакторе (t_p) и донейтрализаторе (t_d), нагрузки по ЭПФК ($G_{\text{ЭПФК}}$) и NH_3 (G_{NH_3}), pH раствора ($pH_{\text{ЖКУ}}$) и взаимосвязь между ними (пунктирные линии) без введения воды и при введении воды (сплошные линии) в зону реакции ТР при непрерывной работе промышленной установки

и мольных отношений $NH_3:P_2O_5$ исходных компонентов (M), необходимых для расчета тепловых балансов при разработке конструкции ТР и эксплуатации производства ЖКУ, в целом определяются из уравнения, полученного по экспериментальным данным [203]:

$$r = 8,90013 - 0,79407 a - 1,32020 \cdot 10^{-2} T_2 + 1,5531 a T_2 \cdot 10^{-3} + 1,72701 \cdot 10^{-2} a_2 + 3,24209 \cdot 10^{-4} a^3 - 4,83222 \cdot 10^{-5} a^2 T_2.$$

Уравнение справедливо при $a \geq 2$ в интервале температур 150—400 °C и концентрации кислоты 68—75 % P_2O_5 . Оно удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными других исследователей. Среднее отклонение составляет 4,4 %.

Влияние воды на режим аммонизации. Взаимосвязь технологических параметров и коэффициента конверсии P_2O_5 (K) в произ-

водстве ЖКУ без введения и с введением воды в зону реакции ТР показана на рис. 4-86. Из приведенных данных следует, что введение воды в ЭПФК снижает температуру в зоне реакции и коэффициент конверсии P_2O_5 . Кроме того, подача воды в ТР не исключает отложение солей на внутренних стенках реактора и не снижает его скорость. Таким образом, исключение подачи воды в ТР и поддержание оптимальных нагрузок по кислоте и аммиаку позволяет стабилизировать процесс получения ЖКУ и осуществлять его при максимально возможных температурах в ТР и достигнуть коэффициента конверсии P_2O_5 в ЖКУ на уровне 85 %, что очень важно для интенсификации процесса путем использования ортофосфорных кислот или ортофосфатов аммония в этом производстве.

Время пребывания в реакторе [203]. Взаимосвязь между временем пребывания газожидкостной эмульсии τ (в с), технологическими параметрами и габаритами реактора описывается уравнением

$$\tau = a V_p P \cdot 10^{-5} / (G_0 T),$$

где a — постоянный коэффициент, определяемый из приведенной выше формулы; V_p — объем ТР, м³; P — давление, Па; G_0 — производительность по ЖКУ в натуре, т/ч; T — абсолютная температура, К.

Уравнение позволяет определить значение любого из входящих в него параметров, если известны значения всех остальных параметров.

Зависимость постоянного коэффициента a от концентрации полифосфорной кислоты показана ниже:

Концентрация ЭПФК, %			
P ₂ O ₅	68	70	72
Постоянный коэффициент a	8386	9980	11900

Растворение плава ПФА в растворе ЖКУ. Влияние температуры на продолжительность растворения ПФА показано на рис. 4-87. Растворение плава ПФА и аммонизацию ЖКУ проводят при 60—90 °С и рН 6—7.

Аммонизацию ЖКУ ведут при постоянной температуре, которую поддерживают путем отвода реакционного тепла в холодильниках при непрерывной циркуляции охлажденного раствора [144, 203, 204].

Номограмма для определения расходов. Номограмма, представленная на рис. 4-88, позволяет графическим путем определить количество ЭФК (25—55 % Р₂O₅), необходимой для введения в исходный раствор ЖКУ с коэффициентом конверсии от 60 до 100 % ($K=53$ —55 %); определить количество воды, поступающее с ЭФК, и общий ее расход на 1 т ЖКУ марки 10-34-0.

Таблица 4.49. Показатели производства ЖКУ на основе 65,5—67 и 68—70 %-ных (по Р₂O₅) фосфорных кислот

Показатель	Значения показателя
Содержание Р ₂ O ₅ , %:	
в ЭПФК	68—72
в ЭФК	66—67
Температура, °С:	
ЭФК в хранилищах	65—80
ЭПФК в хранилищах	65—80
ЭПФК и ЭФК на входе в ТР	70—120
газожидкостной эмульсии в ТР	260—380
раствора на выходе из ТР	130
раствора в донейтрализаторе	50—90
газообразного NH ₃ на входе в ТР	90—240
воды на входе в холодильник	15—20
воды на выходе из холодильника	45—55
конденсата или воды, подаваемых на орошение абсорбера	30
воды, подаваемой в рубашку ТР	45—80
ЭПФК, подаваемой в рубашку вместо воды	70—85
ЖКУ, направляемого на склад	25—35
ЭФК, подаваемой в донейтрализатор	20—90
Мольное отношение NH ₃ : Р ₂ O ₅ на входе в ТР	2—3
Продолжительность нейтрализации ЭПФК в ТР, с	0,01—0,04
Распределение газообразного NH ₃ , %:	
в ТР	60
в донейтрализатор	40
рН раствора в донейтрализаторе	6,2—6,7
Давление NH ₃ , подаваемого в ТР, МПа, не более	1,38
Концентрация аммиачной воды, получаемой на стадии абсорбции, % NH ₃	1,5—2

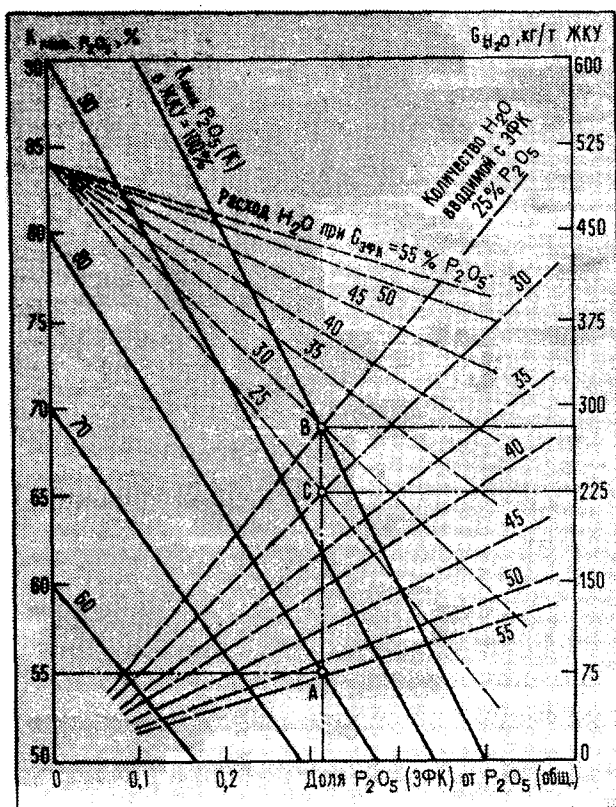


Рис. 4-88. Диаграмма для определения расхода ЭФК, количества воды, вводимой в процесс на 1 т ЖКУ марки 10-34-0 в зависимости от $K_{\text{конв}}$ P_2O_5 исходных и конечных ЖКУ, а также от концентрации ЭФК

ЖКУ на основе экстракционной орто- (65,5—67 % P_2O_5) и полифосфорной (68—72 % P_2O_5) кислот. Схема производства приведена на рис. 4-89, параметры технологического режима — в табл. 4,49.

ЖКУ на основе ЭПФК (68—72 % P_2O_5) с частичной ее заменой на ЭФК. Схема производства такого ЖКУ аналогична схеме производства ЖКУ на основе ЭПФК (см. рис. 4-89). Параметры технологического режима производства ЖКУ приведены в табл. 4,50.

ЖКУ на основе переработки ЭПФК и ЭФК с нейтрализацией в ТР неинкрустирующего типа. Технологическая схема производства ЖКУ с ТР неинкрустирующего типа и введением ортофосфатов на стадии растворения ПФА показана на рис. 4-90. По этой схеме процессы образования, растворения и охлаж-

дения ПФА протекают в ТР неинкрустирующего типа в более благоприятных условиях, в результате чего снижается скорость процессов гидролиза конденсированных форм P_2O_5 . Параметры технологического режима представлены в табл. 4,51.

Растворы ЖКУ с повышенным содержанием питательных веществ. Схема производства ЖКУ 11-37-0 и других марок с повышенным содержанием питательных веществ аналогична схеме производства ЖКУ марки 10-34-0, приведенной на рис. 4-89. Повышенное содержание действующих веществ достигается путем уменьшения подачи воды в донейтрализатор (исходя из расчетного количества воды, необходимого для заданной марки удобрения). При этом возможно образование мелкодисперсных кристаллов, размер которых должен обеспечить их

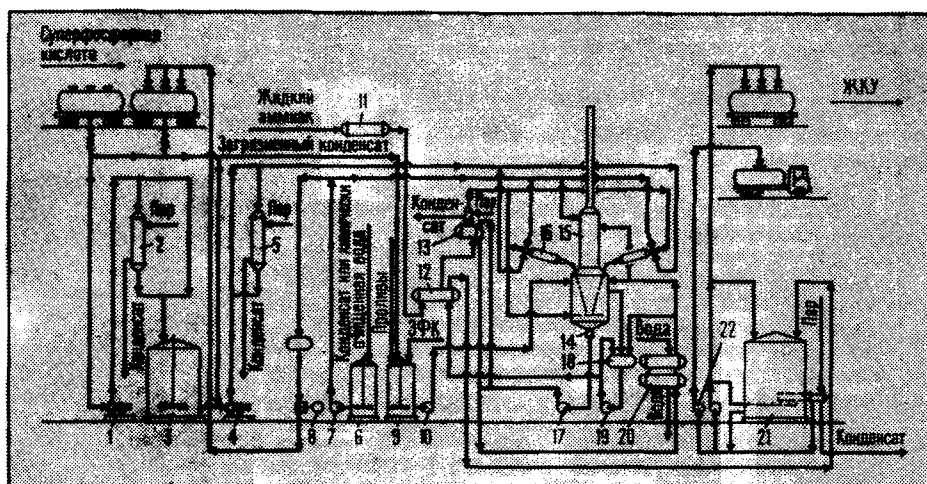


Рис. 4-89. Схема производства ЖКУ на основе полифосфорной кислоты:

1, 4, 7, 8, 10, 17, 19, 22 — насосы; 2, 5 — подогреватели; 3, 21 — хранилища; 6 — емкость; 9, 18 — сборники; 11 — подогреватели; 12, 20 — теплообменники; 13 — испаритель; 14 — донейтрализатор; 15 — абсорбционная колонка; 16 — трубчатый реактор

взвешенное распределение в объеме ЖКУ, имеющих плотность более $1,43 \text{ т/м}^3$.

Производство суспендированных ЖКУ

Суспендированными называют жидкие удобрения, в которых диспергированы мелкие частицы нерастворенных солей, стабилизирующих и других веществ. Качество СЖКУ характеризуется плотностью, вязкостью, размером твердых частиц, степенью осаждения твердой фазы, разбрызгиваемостью и pH.

Для стабилизации СЖКУ используют суспензию аттапульгитовой или бентонитовой глины, которые хотя и увеличивают вязкость системы, но препятствуют росту кристаллов, уменьшают скорость их осаждения и способствуют сохранению кристаллов во взвешенном состоянии. Причем действие суспендирующего агента наиболее эффективно при добавлении аммиака (после введения кислоты или при их одновременном введении).

Соблюдение технологии приготовления СЖКУ обеспечивает их очень медленное расслоение. При повторном перемешивании они вновь легко диспергируются. Устойчивое суспендированное удобрение можно получать и без добавления стабилизирующего агента, если соблюдается определенный режим введения компонентов. Перед введением в СЖКУ все твердые компоненты должны быть мелко измельчены — иметь размер частиц не более $0,85 \text{ мм}$.

Использование мелкокристаллического KCl исключает его осаждение в СЖКУ. При охлаждении раствора до 25°C растворение хлорида калия замедляется. Медленное его растворение исключает образование неустойчивой формы кристаллов нитрата калия.

Для получения кристаллов однородной формы и заданного размера перед добавлением калийного компонента суспензию глины охлаждают. При горячем смешении удобрений следует избегать добавления твердых солей к горячему раствору фосфата аммония. В этом случае может наблюдаться перекристаллизация со-

Таблица 4.50. Параметры производства ЖКУ на основе ЭПФК с частичным использованием ЭФК

Показатель	Значения показателя
Содержание P_2O_5 , %:	
в ЭПФК	68—72
в ЭФК	23—54
Распределение фосфорных кислот, % не более:	
ЭПФК	65
ЭФК	35
Температура, °С:	
ЭПФК в хранилищах, не выше	До 80
ЭФК в хранилищах, не ниже	25
газожидкостной эмульсии в ТР	260—380
раствора ПФА на выходе из ТР	110—130
раствора в донейтрализаторе	50—90
газообразного NH_3 на входе в ТР	90—240
воды, подаваемой в рубашку ТР	45—80
ЖКУ, направляемого на склад	25—35
Мольное отношение $NH_3 : P_2O_5$ на входе в ТР	2—3
Распределение газообразного NH_3 , %:	
в ТР	60
в донейтрализатор	40
Продолжительность нейтрализации, с	0,01—0,04
Коэффициент конверсии P_2O_5 в ПФА, %	До 85—90
pH раствора в донейтрализаторе	6,2—6,7
Концентрация аммиачной воды, подаваемой на абсорбцию, % NH_3	1,5—2,0

Таблица 4.51. Показатели производства ЖКУ в реакторе неинкрустирующего типа

Показатель	Значения показателя
Содержание P_2O_5 , %:	
в ЭПФК	68—72
в ЭФК	23—54
Температура, °С:	
ЭФК в хранилищах	25 и выше
ЭПФК в хранилищах	65—80
газожидкостной эмульсии в ТР	260—380
ЭПФК на входе в ТР, не менее	65
ЖКУ, подаваемых в ТР через рубашку	65—75
ЖКУ на выходе из ТР	100
раствора в донейтрализаторе	50—90
ЭФК, подаваемой в донейтрализатор	25—60
газообразного NH_3 на входе в ТР	90—240
воды на входе в холодильник	15—20
воды на выходе из холодильника	45—55
ЭФК, используемой для абсорбции	25—60
ЖКУ, отправляемых на склад	25—35
Массовое отношение по P_2O_5 (ЭПФК:ЭФК), %	(50—65) : (35—50)
Мольное отношение $NH_3 : P_2O_5$ на входе в ТР	3
Давление NH_3 на входе в ТР, МПа, не более	1,38
Распределение NH_3 по стадиям процесса, %:	
в ТР	65—70
в донейтрализатор	30—35
Продолжительность процесса нейтрализации, с:	
в ТР	0,01—0,04
в донейтрализаторе	До 300
pH раствора в донейтрализаторе	6,2—6,7
Количество раствора ЖКУ, подаваемого в рубашку ТР, м ³ на 1 т P_2O_5 , вводимого в ЭПФК в аппарат	9—10

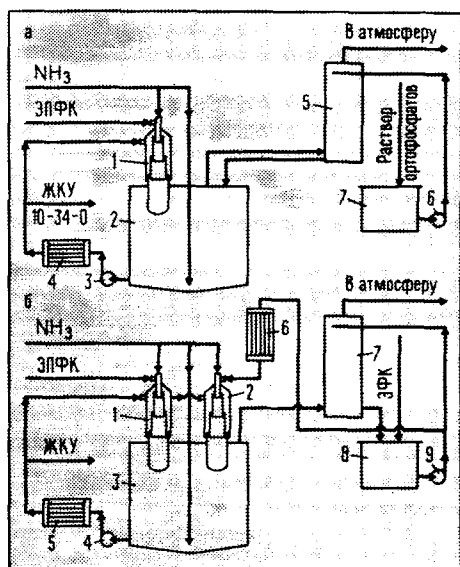


Рис. 4-90. Технологическая схема получения ЖКУ на основе полифосфорной кислоты: а — на основе ЭПФК и растворов ортофосфатов аммоний: 1 — реактор нейтрализации ЭПФК; 2 — реактор окончательной нейтрализации; 3 — насос; 4 — холодильник ЖКУ; 5 — абсорбер; 6 — насос; 7 — сборник раствора фосфатов аммония; б — на основе ЭПФК и ЭФК: 1 — реактор нейтрализации ЭПФК; 2 — реактор нейтрализации ЭФК; 3 — реактор окончательной нейтрализации; 4, 9 — насосы; 5 — холодильник ЖКУ; 6 — подогреватель ЭФК; 7 — абсорбер; 8 — сборник ЭФК

лей с образованием крупных кристаллов. Лучше всего вначале приготовить раствор фосфата аммония, его охладить и затем добавить хлорид калия с частицами размером менее 0,85 мм.

Увеличение концентрации СЖКУ не влияет на скорость осаждения и рост кристаллов, но повышает вязкость системы. Необходимо обеспечивать требуемые концентрацию и вязкость. Это исключает быстрое осаждение твердых частиц. Верхний предел концентрации СЖКУ определяется его максимальной вязкостью, которая должна соответствовать технической характеристике оборудования.

Свойства глин и приготовление глиняной суспензии. Употребляемые в качестве стабилизирующих добавок глины должны обладать определенными физико-химическими свойствами; главным из них является способность глины к набуханию.

Бентонитовые глины состоят преимущественно из монтмориллонита состава $(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_2\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Для таких структур характерно не только капиллярное всасывание воды, но и внутрикристаллическое, обуславливающее высокую степень набухания. Содержание воды при максимальном набухании бентонитовых глин составляет пример-

но 82 %, а каолининовых всего 15—30 %. Бентонитовые глины, содержащие щелочные металлы, главным образом натрия, набухают в большей степени, чем глины, в состав которых входит кальций. Введение аттапульгитовой или бентонитовой глины способствует образованию геля (в водной системе) и увеличивает вязкость.

Добавку (норма) глины в СЖКУ определяют в зависимости от сорта глины, состава удобрений, метода и температуры нейтрализации, продолжительности хранения суспендированных удобрений. В СЖКУ, период хранения которых меньше одной недели, вводят 0,8 % глины, более недели — примерно 2 %. Если вместо KCl применяют K_2SO_4 , то требуется более высокое содержание глины; 2—5 % глины обеспечивают образование устойчивой суспензии. При этом глина не только задерживает осаждение и рост кристаллов, но и мешает образованию нетекучего осадка, если его осаждение все же наблюдается.

Глиняную суспензию готовят смешением глины, предварительно измельченной до размеров коллоидных частиц (0,074 мм), с горячей водой при интенсивном перемешивании (или циркуляции) в течение 3—7 ч. Глину смешивают с водой в массовом отношении 1:8 или 1:10 при 70 °С. В этом случае получается устойчивая суспензия глины, не расслаивающаяся при хранении более 2 мес. Аппарат для приготовления суспензии глины представляет собой бак с мешалкой и рубашкой для обогрева. Норму суспензии выбирают в зависимости от времени хранения СЖКУ.

При применении аттапульгитовой глины готовят 13 %-ную суспензию; бентонитовой — 8 %-ную. Хорошо приготовленная суспензия обеспечивает получение высококачественных СЖКУ.

Схемы производства суспендированных комплексных удобрений. Установки для получения СЖКУ могут быть двух типов — для холодного и горячего смешения. При горячем смешении фосфорные и другие кислоты нейтрализуются водным и безводным аммиаком с выделением тепла. При холодном смешении выделения тепла не происходит. Суспендированные удобрения, полученные методом холодного смешения, сразу после их изготовления следует вывозить на поля для внесения, за исключением СЖКУ марки 10-30-10, которое можно хранить. В емкостях для хранения суспензий необходимы перемешивающие устройства — воздушные барботеры, механические мешалки и др.

Технологическая схема производства СЖКУ по методу горячего смешения состоит из двух стадий: приготовления нерасплаивающейся глины и приготовления суспензии удобрений. Устойчивые суспензии получают при одновременной подаче ЭФК и аммиака (рН среды 7,5—8,5) и максимальной температуре 70 °С. Регулируя значения рН раствора подачей кислоты, добавляют «азотный раствор» и мелко-

кристаллический хлорид калия при температуре не выше 40 °С.

Суспензии 12-40-0, 13-43-0 и другие изготавливают на том же оборудовании, что и ЖКУ. При этом в реактор вводят меньше воды и добавляют 3 % суспендирующего агента. Этого достаточно для получения на их основе высококачественных СЖКУ с различным соотношением питательных веществ. Добавление глины требуется только при низком содержании в СЖКУ фосфата. Увеличение содержания глины до 3 % повышает стабильность СЖКУ при их хранении. При интенсивном перемешивании порядок введения глины (до или после аммонизации) не имеет существенного влияния на качество основных суспензий. Высокое качество суспензии достигается при размере кристаллов не более 800 мкм, отсутствии осаждения твердых частиц и вязкости не выше 1000 мПа·с. Показатели технологического режима производства СЖКУ методом горячего смешения приведены в табл. 4.52.

Способ холодного приготовления СЖКУ предусматривает простое механическое смешение базовых растворов (10-34-0, 12-40-0, 32-0-0, 5-15-30, 3-10-30 и др.), растворов или твердых солей, содержащих азот, калий, микроэлементы и различные добавки. При этом содержание воды (сниженное) рассчитывают таким образом, чтобы обеспечить высокую концентрацию питательных веществ и последующее высаливание или неполное растворение калийной соли.

4.5.4. Основные аппараты

Многообразие технологических процессов получения жидких комплексных удобрений, различающихся способами переработки фосфатного сырья, составом и качеством конечного продукта, определяет разнообразие их аппаратного оформления. Ниже дана краткая характеристика реакторов, получивших наибольшее распространение.

Таблица 4.52. Показатели производства СЖКУ методом горячего смешения

Показатель	Значения показателя
Температура, °С:	
аммонизации	70
приготовления суспензии	90
СЖКУ, направляемых на склад	25
Время аммонизации, мин	30
рН аммонизируемого раствора	6,0
Продолжительность перемешивания исходных компонентов и суспензии, мин	30
Содержание глины в суспензии, %:	
бентонитовой	8
аттапульгитовой	13
Массовое отношение глины и воды	(1:8) — (1:10)
Продолжительность интенсивного перемешивания суспензии глины при ее приготовлении, ч	3—6

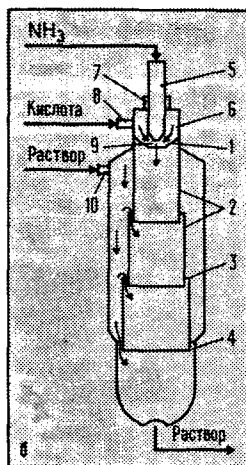
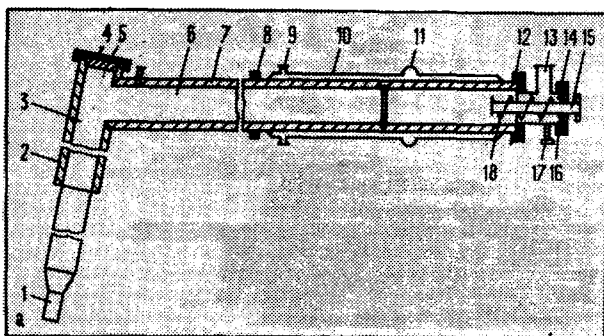


Рис. 4.91. Реакторы:

а — Г-образной формы: 1 — отверстие для выхода плава; 2 — реактор; 3 — вертикальная труба реактора; 4 — съемная крышка; 5 — слой графита; 6 — горизонтальная труба реактора; 7 — внутренняя труба из графита; 8, 12, 16 — фланцы; 9, 17 — компенсатор; 10 — охлаждающая рубашка; 11 — компенсатор; 13 — патрубок; 14 — Т-образная часть реактора; 15 — распределитель аммиака; 18 — шнек;

б — реактор, работающий под атмосферным давлением: 1 — направляющая плоскость; 2 — царги; 3 — отверстия для ввода раствора в реактор; 4 — направляющая щель между царгами; 5 — распределитель NH_3 ; 6 — корпус ТР; 7 — уплотнение; 8 — штуцер для подачи кислоты; 9 — область смешения кислоты и NH_3 ; 10 — штуцер для подачи оборотного раствора

Подогреватели ЭПФК и NH_3

Для подогрева ЭПФК применяют вертикальные, шестиходовые кожухотрубчатые теплообменники ($D=600$ мм, $H=3830$ мм, $F=52$ м²), изготовленные из стали марки 10Х17Н13М2Т. Подогрев ведут насыщенным паром. Температурный перепад между рабочей средой и теплоносителем составляет 70 °С. Снаружи поверхность подогревателя имеет изоляцию толщиной 60 мм.

Подогрев газообразного аммиака ведут насыщенным паром в вертикальных одноходовых кожухотрубчатых теплообменниках ($D=0,6$ м, $H=3,17$ м, $F=40$ м²). Аппараты изготовляют из углеродистой стали. Температурный перепад между рабочей средой и теплоносителем равен 87 °С.

Реакторы

Емкостные реакторы для нейтрализации ЭФК. Аппарат изготавливается из стали марки 12Х18Н10Т, снабжен мешалкой (600 об/мин), имеет два штуцера у днища для подачи аммиачной воды и ЭФК и один для перелива суспензии. Пары воды, аммиака и фтористых газов отводят в абсорбер из верхней части аппарата. Нейтрализацию ЭФК ведут аммиачной водой или газообразным аммиаком при одновременном введении расчетного количества воды. Время аммонизации при температуре 50—60 °С около 1 мин. В процессе эксплуатации на внутренних стенках

реакционного сосуда наблюдается отложение инкрустирующего осадка состава: 23,8 % SiO_2 ; 19,8 % N; 7 % P_2O_5 ; 30,8 % F; 22,4 % Al_2O_3 ; 0,8 % Fe_2O_3 ; 1 % CaO. Кроме того, наблюдается частая забивка перелива из реактора-нейтрализатора в смеситель, выход pH-метра вследствие покрытия стеклянного электрода пленкой. При наличии охлаждающей рубашки инкрустация внутренних стенок уменьшается.

Емкостный реактор для нейтрализации полифосфорных кислот (73—83 % P_2O_5). Реактор представляет собой цилиндрический сосуд ($D=1$ м, $H=1,8$ м, полезная емкость 1 м³, производительность 2,5 т/ч ЖКУ), снабженный змеевиком и мешалкой турбинного типа (частота вращения 200 об/мин). Оборудование, находящееся в контакте с кислотой, выполнено из стали марки 10Х17Н13М2Т. Регулирование температуры в реакторе проводят при помощи охлаждающих змеевиков.

Трубчатый реактор Г-образной формы (рис. 4-91, а). Для удобства монтажа, очистки и ремонта реактор сконструирован в виде отдельных частей, соединенных фланцами: разборной горизонтальной трубы, Г-образной части реактора и распределителя аммиака со шнеком. Горизонтальная труба диаметром 0,35 м, толщиной 0,003 м и длиной 4,5 м изготавливается из хастеллоя (типа стали марки Н70М27Ф). Вертикальная футерованная часть реактора длиной 1,5 м жестко соединена с горизонтальной частью под углом 10°. Для очистки от осадка в верхней части вертикальной трубы реактора предусмотрена съемная крышка.

Реактор неинкрустирующегося типа (рис. 4-91, б). Существенным недостатком современных аппаратов для нейтрализации фосфорной и полифосфорной кислот является интенсивная инкрустация внутренних стенок минеральными солями, в результате чего возникает необходимость частой остановки, демонтажа и очистки этих аппаратов. Продолжительность непрерывной работы таких аппаратов не превышает двух суток. Для устранения этих недостатков разработан трубчатый реактор неинкрустирующегося типа. Процесс нейтрализации кислоты аммиаком происходит в реакционном объеме, заключенном в гидравлическую оболочку.

Из охлаждающей рубашки в реактор через направляющие щели, образованные в местах соединения царг разного диаметра узлами крепления, поступает раствор ЖКУ, который, стекая с большой скоростью по внутренним стенкам царг, образует гидравлическую оболочку. По мере движения этого слоя его толщина возрастает. Создание жидкостной оболочки на внутренних стенках реактора позволяет устранить отложение солей, снизить температуру стенки, изолировать зону взаимодействия аммиака и кислоты от стенок аппарата и тем самым уменьшить их коррозионное воздействие; снизить температуру в реакционной зоне и скорость гидролиза ПФА; увеличить тепло- и массообмен за счет дополнительной турбулизации газожидкостной эмульсии, вызываемой частичным испарением раствора ЖКУ; осуществлять одновременно процессы нейтрализации кислоты и растворения образующегося ПФА; использовать более доступные, легкие и коррозионностойкие материалы (защита металла пластмассами, эмалью и т. д.).

Процесс нейтрализации кислоты аммиаком идет с выделением большого количества тепла. Образующаяся при этом турбулизированная реакционная смесь, проходя внутри гидравлической оболочки к соплу, растворяется в ней

с образованием ЖКУ. Одновременно происходит охлаждение реакционной смеси с 260—320 °С и более до 95—120 °С на выходе из сопла ТР. При выходе из сопла газо-жидкостная смесь смешивается с потоком ЖКУ из охлаждающей рубашки и далее через сопло направляется в приемник-сепаратор.

Донейтрализатор. Аппарат предназначен для отделения и растворения горячего плава, поступающего из трубчатого реактора и отделения парогазовой смеси; смешения плава с ретуром и предварительной нейтрализации полученной смеси газообразным аммиаком. Донейтрализатор ($V=80 \text{ м}^3$, $D=4,40 \text{ м}$, $H=6,15 \text{ м}$, коэффициент заполнения — 0,8, $G=50 \text{ т/ч}$) изготавливается сварной из двухслойной стали марки 10X17H13M2T и имеет сепаратор ($D=1,00 \text{ м}$, $H=2,00 \text{ м}$). Подача ЖКУ в донейтрализатор после охлаждения производится по трубопроводам, подсоединенным к аппарату тангенциально. Для ввода газообразного аммиака предусматривается пять барботеров, изготовленных из стали 06X28МДТ. Вывод ретура на охлаждение — тангенциальный.

Улавливание паров аммиака и фтористых газов осуществляется в абсорбере, установленном на донейтрализаторе, и является продолжением последнего. Аппарат ($D=2,00 \text{ м}$, $H=6,00 \text{ м}$, $V=18 \text{ м}^3$, число форсунок 14) изготавливается из сварной стали марки 12X18H10T. Температура воды, подаваемой на орошение абсорбера, равна 20—30 °С, ее давление 0,5 МПа, количество воды, поступающей на орошение, 150 м³/ч. В полом распыливающем абсорбере газ движется снизу вверх, жидкость подается через распылители, расположенные в верхней части абсорбера, факел распыла направлен сверху вниз или под некоторым углом к горизонтальной плоскости.

Способы очистки аппаратов и удаления продуктов очистки представлены в табл. 4.53.

Компоновка оборудования

В состав установки входят: склад полифосфорной кислоты и корпус производства жидких комплексных удобрений. Склад полифосфорной кислоты состоит из хранилищ и насосов, расположенных на открытой площадке.

Корпус производства жидких комплексных удобрений — облегченного типа. На первом этаже располагают следующее оборудование: наносы для перекачивания полифосфорной кислоты, насосы для подачи воды на градирню, насосы для подачи ЖКУ в холодильники, сборники готового продукта, насосы для откачки готового продукта на склад, сборники воды, насосы для подачи воды в абсорбер, насосы для подачи воды в охлаждающую рубашку реактора, сборники переливов с погружными насосами. Для проведения ремонтных работ устанавливаются одна или две кран-балки (однобалочные грузоподъемностью 2 т).

Таблица 4.53. Способы очистки аппаратов

Аппарат	Способы очистки
Трубчатый реактор	Механическая чистка (время чистки определяется в процессе эксплуатации)
Донейтрализатор и холодильник	Пропарка и промывка циркулирующей водой во время текущих ремонтов
Градирня	Промывка циркулирующей водой при остановках установки ЖКУ на текущие ремонты; прочистка сопел во время отключения одной секции и ее разборка
Подогреватель	Пропарка, промывка водой
Хранилище	Пропарка, промывка и механическая чистка

На втором этаже располагают следующее оборудование: трубчатые реакторы, донейтрализаторы, холодильники ЖКУ, сборники воды, подогреватели. Для проведения ремонтных работ устанавливают электрические тали. Для очистки отходящих газов предусмотрена установка абсорбера.

На расстоянии 50 м от корпуса производства ЖКУ установлена градирня, около нее под легким навесом расположены насосы для подачи охлажденной воды в производство.

4.5.5. Основные направления совершенствования производства

Способ получения жидких комплексных удобрений не оказывает существенного влияния на их агрохимическую эффективность при условии, что удобрения имеют одинаковый состав и содержание питательных веществ.

Целесообразность применения того или иного способа получения ЖКУ определяется: технико-экономическими показателями процесса, запасами и качеством сырья, уровнем и условиями развития данной отрасли, техническими и материальными возможностями, почвенно-климатическими условиями и т. д.

Развитие производства ЖКУ намечается в следующих основных направлениях:

увеличение объемов производства и усовершенствование технологии ЖКУ на базе экстракционной полифосфорной кислоты (68—72 % P_2O_5) путем разработки и внедрения высокоэффективных трубчатых реакторов, теплообменной и абсорбционной аппаратуры, наиболее рационального распределения материальных потоков, оптимизации технологических параметров и т. д.;

частичное использование ортофосфорных кислот и ортофосфатов аммония (до 50 % P_2O_5) вместо ЭПФК, что позволяет увеличить мощность производства в 1,4—1,5 раза, снизить расход ЭПФК на 1 т ЖКУ (до 50 %) и химически очищенной воды (примерно в 3 раза), а также уменьшить потери P_2O_5 (вод.);

повышение концентрации питательных веществ в базовых растворах до 55 % и выше;

разработка и внедрение одностадийного способа получения ЖКУ под вакуумом, позволяющего исключить аппаратуру и оборудование для отвода теплоты реакции и тем самым значительно упростить технологию, снизить металлоемкость процесса и улучшить его технико-экономические показатели;

изучение и внедрение способа одновременного производства ЖКУ и кристаллического удобрения заданного состава и определенной кристаллической структуры, основанного на нейтрализации кислот с последующим охлаждением раствора и разделением твердой и жидкой фаз (регулирование размера кристаллов и снижение их слеживаемости достигаются введением поверхностно-активных веществ);

внедрение способа получения основных растворов ЖКУ на базе упаренной экстракционной фосфорной кислоты (до 54 % P_2O_5), а также способа, основанного на введении добавок карбамида и серной кислоты в упаренную ЭФК;

разработка и внедрение способов получения основных растворов ЖКУ на базе переработки технического (желтого) фосфора методом непосредственного взаимодействия паров NH_3 , P_2O_5 и H_2O в газовой фазе и NH_3 и P_2O_5 в жидкой фазе, позволяющих упростить технологию ЖКУ за счет исключения стадий производства фосфорной кислоты, ее аммонизации, упарки и абсорбции отходящих газов, а также перерабатывать разбавленные азот- и калий-содержащие растворы;

улучшение качества ЖКУ путем очистки экстракционных фосфорных кислот;

дальнейшее совершенствование системы организации производства, хранения и транспортирования ЖКУ и СЖКУ;

создание и усовершенствование машин для внесения ЖКУ и СЖКУ

в почву, а также машин для транспортирования жидких удобрений; изучение, подбор и замена материалов на более коррозионно-стойкие, легкие, доступные и дешевые.

4.6. Новые виды удобрений

Новые виды удобрений разрабатывают с целью эффективного использования бедных природных фосфатов, повышения коэффициента использования питательных веществ и увеличения их концентрации.

Удобрения на основе новых видов сырья. Разработаны новые способы переработки бедных фосфоритов (Егорьевского, Брянского, Верхнекамского и других месторождений) путем введения их в состав комплексных удобрений типа нитроаммофоски. Полученные комплексные удобрения содержат до 20 % P_2O_5 в виде фосфоритной муки. Удобрения получают по схемам с аммонизатором-гранулятором, что позволяет использовать для их производства типовые установки для получения аммофоса, нитроаммофоски и сложносмешанных удобрений.

Установлено, что кислые соли (нитраты и фосфаты аммония), присутствующие в комплексных удобрениях, активизируют P_2O_5 фосфоритной муки, поэтому они на всех почвах действуют аналогично нитроаммофоске. Использование до 20 % фосфоритной муки позволяет получить фосфорсодержащие удобрения без дополнительного расхода серной кислоты. Очень важно, что полученные продукты имеют хорошие физико-механические свойства: не слеживаются и не пылят.

В настоящее время путем переработки фосфорной кислоты получают удобрения на основе монокальцийфосфата (двойной суперфосфат) и фосфатов аммония (аммофос, нитроаммофос и др.). Считая условно эти продукты узловыми точками, можно показать, что как между этими точками, так и вне их существует ряд соединений (смесей), получение которых эффективно при определенных условиях. Между узловыми

точками существует класс продуктов, получивших название «аммофосфаты» [169]. Их технология сводится к обработке фосфата (каратауского, кингисеппского) высокой (200—250 %) нормой фосфорной кислоты с последующей нейтрализацией оставшейся кислоты аммиаком. Аммофосфатную пульпу сушат и гранулируют в аппаратах типа БГС. За счет высокой нормы кислоты достигается требуемая степень разложения ($\approx 90\%$) фосфорита даже при использовании малоактивной кислоты (например, из фосфорита Каратау). Технология аммофосфата позволяет использовать часть кислоты для разложения фосфата (как при получении двойного суперфосфата), она почти также проста и надежна, как технология аммофоса.

Разработаны процессы получения удобрений вне узловых точек: моно- и дикальцийфосфата.

Перспективными являются работы по получению дикальцийфосфата на основе Ковдорского апатитового концентрата. Суть процесса заключается в получении монокальцийфосфата с его последующим гидролизом до образования дикальцийфосфата и фосфорной кислоты. Последняя реагирует с новыми порциями фосфорита, и цикл повторяется. Процесс можно вести таким образом, чтобы получать готовый продукт с заданным соотношением P_2O_5 (вод.) и P_2O_5 (усв.). Как показали агрохимические испытания, такие продукты более эффективны, чем двойной суперфосфат.

Предложено [170] получать концентрированные удобрения путем обжига размолотого фосфорита в смеси с сульфатом аммония при 350—475 °С. Образующийся кальцийаммонийтриметафосфат выщелачивают водными растворами, из которых он кристаллизуется в виде безводной соли, содержащей 72,5 % P_2O_5 . Массовое отношение сульфата аммония к фосфату должно составлять 1,048.

Удобрения с улучшенными свойствами. Проводятся работы, направленные на изменение физических свойств удобрений с целью повышения коэффициента использования питательных веществ за счет их равномерного поступления из гранулы в почву и уменьшения растворимости в почвенных растворах. Для достижения этой цели стандартные туки капсулируют различными веществами (элементарной серой, мочевино-формальдегидными растворами и т. д.). Капсулирование проводят в аппаратах барабанного типа или с кипящим слоем.

Исследован [170] процесс капсулирования нитроаммофоски мочевино-формальдегидным раствором (5 % от массы удобрения). Отношение карбамида к формальдегиду должно составлять 0,6—1,0 при температуре капсулируемого материала 80—90 °С и времени капсулирования 20—30 мин. Агрохимические испытания капсулированного удобрения на дерново-подзолистой почве показали его эффективность при поверхностном применении на злаковых травах. Внесение один раз в сезон под первый укос трав всей нормы капсулированной нитроаммофоски позволило получить такой же урожай сена, как при дробном внесении некапсулированного удобрения.

В некоторых случаях увеличивают пористость удобрений (за счет введения добавок) для использования их в качестве носителей химических, применяемых для защиты растений.

Целесообразность использования новых химических соединений вместо традиционных объясняется, в частности (как уже упоминалось), стремлением уменьшить потери питательных веществ в почве за счет уменьшения растворимости, а также повысить их концентрацию в готовых продуктах. Удобрения с регулируемым соотношением водных и неводных форм P_2O_5 рассмотрены выше (различные виды полифосфатов, удобрения на основе дикальцийфосфата и др.). Изучается [170] возможность замены водорастворимого азота комплексных удобрений азотом мочевино-формальдегидных соединений. Показано, что применение

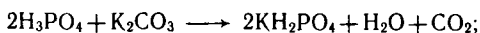
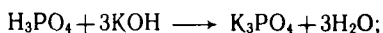
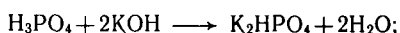
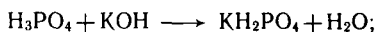
таких сложных полимерных удобрений (СПУ) целесообразно при выращивании культур с длительным периодом вегетации (хлопчатник, картофель). Внесение СПУ под картофель особенно эффективно в условиях избыточного увлажнения почвы. Технология получения СПУ основана на смешении мочевино-формальдегидных растворов и пульпы фосфатов аммония с последующими гранулированием и сушкой в обычных аппаратах.

Фосфаты калия. Фосфаты калия относятся к высококонцентрированным бесхлорным комплексным удобрениям, которые можно применять под любые культуры и на различных почвах. Применение бесхлорных форм фосфорно-калийных удобрений [195, 196] улучшает качество сельскохозяйственных культур (повышается сахаристость плодов, содержание в них белка, крахмала и т. д.).

Фосфаты калия (орто-, пиро-, триполи-) хорошо растворимы в воде [192—194]. Из растворимых в воде фосфатов калия хорошими физическими свойствами обладает однозамещенный фосфат калия.

Ортофосфаты калия (KH_2PO_4 , K_2HPO_4 и K_3PO_4) получают двумя способами [197, 198]:

1) нейтрализацией фосфорной кислоты КОН или K_2CO_3 :

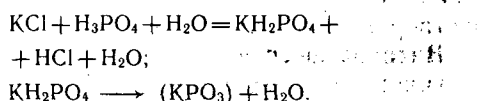


2) разложением хлорида калия фосфорной кислотой (взятой в большом избытке) при температуре около 250 °С с последующими нейтрализацией полученного раствора K_2CO_3 или КОН и сушкой в распылительной сушилке.

Известны также способы получения фосфатов калия из метафосфата калия под давлением в присутствии водяного пара или обработкой метафосфата калия азотной кислотой [199], а также разложением хлорида

калия фосфорной кислотой в водно-спиртовой среде.

Метафосфат калия [200, 201] получают из водного раствора хлорида калия и ортофосфорной кислоты при 350—450 °С с применением распылительной сушилки и аппарата КС. Процессы взаимодействия реагентов, выпарки раствора и дегидратации промежуточного продукта происходят одновременно. Процесс протекает в две стадии:



Промежуточным продуктом получения метафосфата калия является KH_2PO_4 . Низший температурный переход KH_2PO_4 в KPO_3 происходит при 320—340 °С. Метафосфат калия, полученный в аппарате КС из термической фосфорной кислоты и хлорида калия, содержит около 59 % P_2O_5 и 39 % K_2O .

Другие высококонцентрированные удобрения. Высокую концентрацию питательных веществ можно обеспечить при использовании в качестве исходных реагентов для синтеза новых соединений фосфор и азот в элементарном состоянии. Возможность осуществления таких процессов обуславливается высокой реакционной способностью элементарного фосфора. В ряду исходных компонентов $\text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow \text{P}_4\text{O}_{10} \longrightarrow \text{P}_4$ и $\text{NH}_3 \longrightarrow \text{N}_2$ концентрация питательных веществ в конечных продуктах повышается. Высококонцентрированные продукты можно получить также на основе хлорпроизводных фосфора.

Известен способ получения азотно-фосфорных удобрений путем взаимодействия аммиака, кислорода и паров элементарного фосфора [57]. Процесс проводят в двухступенчатом реакторе. В первую ступень подают пары фосфора в смеси с азотом, используемым в качестве носителя. Одновременно в реактор вводят газовую смесь, состоящую из 11,5 % аммиака, 53,7 % сухого воздуха и 34,8 % азота. Температуру

в реакторе поддерживают в пределах 510—570 °С, время взаимодействия паров составляет 1—7 с. Из первой ступени смесь газов подают на вторую ступень реактора, время пребывания в котором составляет 0,5—4 с при температуре взаимодействия 650—870 °С. Выходящие из реактора газы охлаждают до 150 °С, а затем из них в электрофилтре осаждают продукт в виде белого порошка. Отходящие газы разделяют на два потока: основную часть направляют в реактор для поддержания постоянного отношения N:P в исходной смеси, остальной газ — в регенератор аммиака.

Получают негигроскопичный аморфный белый продукт, содержащий азотно-фосфорные компоненты в атомарном отношении N:P = 0,77—1,17. Растворимость продуктов в воде находится в пределах от 20 до 95 %. Она может быть повышена путем гидролиза продуктов в водных средах. Готовый продукт содержит 12—20 % азота и 77—94 % фосфора в пересчете на P_2O_5 .

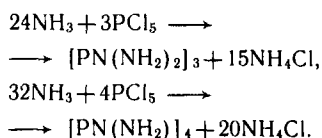
Фирмой TVA [57] разработан способ получения высококонцентрированных водорастворимых удобрений, содержащих азот, фосфор и серу. Указанное твердое негигроскопичное удобрение получают путем взаимодействия аммиака, фосфора, серы в паровой фазе при мольных отношениях N:P:S = 10:10:10 (4,9—10) и температуре взаимодействия 350—600 °С. Полученный полупродукт гидролизуют обработкой паром в течение 2 ч при 220—273 °С и 2,7—6,3 МПа. Готовый продукт представляет собой водорастворимое удобрение, содержащее 12—16 % N, 49—55 % P_2O_5 и 1—3 % S.

Запатентован способ получения азотно-фосфорных соединений [57], заключающийся во взаимодействии элементарного фосфора, аммиака и кислорода. Продукт имеет серый цвет, аморфную структуру, плавится при 295—298 °С, хорошо растворяется в воде, образуя прозрачные растворы с pH около 8. Состав продукта: 28—30 % N и 64—68 % P_2O_5 .

Процесс получения продукта состоит из двух стадий. Вначале элементарный фосфор нагревают при 50—140 °С и над поверхностью расплавленного фосфора пропускают газовую смесь, содержащую 15 % аммиака, 1—2 % кислорода, 83—89 % азота. При этом происходит образование белого дыма, который направляют в трубчатую печь и нагревают до 425—600 °С в течение 0,2—1,0 с. После термообработки продукт удаляют из зоны нагрева и осаждают в электрофилтре. Продукт имеет белый цвет, аморфную структуру, плавится с разложением при 290—315 °С. Содержание азота в продукте составляет 21 %, фосфора — 31,8 %. Вторая стадия процесса проводится периодическим способом путем загрузки продукта первой стадии и безводного жидкого аммиака в автоклав. Давление в автоклаве поддерживают в пределах 1,9—2,4 МПа. Температура реакции колеблется в пределах 100—300 °С. Время реакции составляет от 1 до 20 ч в зависимости

от температуры реакции. После окончания второй стадии процесса автоклав охлаждают до 25—30 °С, а избыток аммиака возвращают в цикл.

Фосфонитриламиды. Одним из наиболее концентрированных NP-соединений являются фосфонитрил-амиды. В настоящее время известны [57] способы получения полимерных фосфонитриламидов путем взаимодействия жидкого аммиака с пента-хлоридом фосфора:



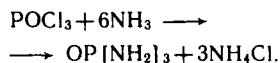
Фосфонитриламиды имеют циклическое строение, хорошо растворимы в воде и уксусной кислоте; расчетные содержания N и P₂O₅ составляют соответственно 54,6 и 92,1 %.

Исследование гидролиза [57] фосфонитриламидов методом бумажной хроматографии показало, что дегидратация продуктов приводит к последовательному образованию фосфорилтриамида, диамидофосфата, моноамидофосфата и диаммоний-ортофосфата.

Синтезированы [57] фосфонитрилдиамиды для испытания их агрохимической активности. Препарат, полученный взаимодействием пента-хлорида фосфора с аммиаком в среде хлороформа при 60 °С, содержал 49,7—51,1 % N и 80,2—80,8 % P₂O₅ в усвояемой форме. Агрохимические испытания показали, что фосфонитрилдиамид при внесении его на сероземные почвы равноценен обычным удобрениям при эквивалентных дозах фосфора и азота. Агрохимическая активность фосфонитрилдиамидов отмечена американскими и чехословацкими исследователями [57].

К высококонцентрированным фосфорно-азотным удобрениям относятся также фосфонитрилтриамид. Его получают [57] приливанием по каплям охлажденного раствора хлороксида фосфора в хлороформе к

раствору аммиака в том же растворителе в условиях интенсивного перемешивания при 10 °С:



Выделение фосфорилтриамида связано с большими трудностями, так как он имеет примерно такую же растворимость, как и хлорид аммония. Обычно используют экстракцию фосфорилтриамидов из растворов диэтиламинами.

Нитриды фосфора. Путем синтеза с участием элементарных фосфора и азота могут быть получены нитриды фосфора, в которых мольное отношение N:P меняется от 0,9 до 1,7.

Путем взаимодействия паров фосфора и азота в электрической дуге получен нерастворимый в воде кристаллический нитрид фосфора, содержащий около 43 % N и 130 % P₂O₅. Под действием водяного пара при давлении можно гидролизовать нитриды фосфора с получением водорастворимых соединений. Установлено, что при обработке паром при температуре 150 °С продукт гидролизует за 5 ч.

В последнее время проводят синтез нитридов фосфора в электродуговом плазмотроне коаксиального типа постоянного тока мощностью 50 кВт при подаче реагентов (P₄, N₂) в газообразном виде. На выходе из реакционной зоны фосфорнитрид закалывают холодным газом. Выход фосфорнитрида составляет 90—95 % от теоретически возможного. Отмечается, что большая часть получаемого продукта легко переводится в раствор.

Нитриды фосфора являются наиболее концентрированными NP-соединениями, для получения которых используются простые вещества, что позволяет исключить стадию получения аммиака и переработки фосфора. Изыскание рациональных путей получения нитридов фосфора и перевода их в водорастворимые соединения является несомненно интересной задачей.

Красный фосфор. В определенных условиях красный фосфор — неядовитая модификация элементарного фосфора — может являться высококонцентрированным удобрением

содержащим до 229 % P_2O_5 . Красный фосфор, непосредственно внесенный в почву, окисляется медленно и вначале (5—6 мес) является недоступным растениям. Эффективность красного фосфора повышается при использовании катализаторов, ускоряющих процесс окисления.

Исследования [221, 222] скорости окисления красного фосфора и состава продуктов окисления на воздухе и в почве в присутствии металлических катализаторов показали, что размер частиц красного фосфора и вид почвы несущественно влияют на общую скорость окисления. Интенсивность окисления красного фосфора в основном зависела от температуры почвы, наличия влаги и присутствия катализаторов (меди). Установлено [221], что форма соединений меди практически не влияет на скорость окисления красного фосфора. При удалении пленки фосфорных кислот, образующихся на поверхности частиц красного фосфора, через 340 дней может наступить его полное окисление.

Вегетационные опыты показали [223], что добавка меди (1 %) к красному фосфору в значительной степени повышает его доступность растениям. Внесение в почву красного фосфора вместе с катализатором делает его эффективным в год внесения (особенно при очаговом внесении). В дальнейшем доступность красного фосфора из года в год возрастает.

Полевые опыты применения красного фосфора с катализатором проводили в Новой Зеландии [222]. Первые вегетационные опыты с целью изучения усвояемости крас-

ного фосфора растениями в присутствии катализаторов были поставлены в Советском Союзе [221]. Применялся товарный красный фосфор, отмытый водой от фосфорных кислот и высушенный в атмосфере азота. В качестве фонового удобрения использовали двойной суперфосфат, растворы аммиачной и калийной селитры. Было установлено, что порошкообразный красный фосфор весьма мало эффективен в год внесения удобрения. Во второй и третий годы агрохимическая эффективность красного фосфора возрастает, оставаясь при этом ниже эффективности стандартных форм удобрений.

Таким образом, красный фосфор является перспективным сверхконцентрированным удобрением для разового внесения и в запас. Степень использования фосфора растениями из красного фосфора значительно выше, чем из используемых в настоящее время удобрений. Добавка катализированного красного фосфора к стандартным фосфорным удобрениям (например, к простому суперфосфату) значительно повышает концентрацию в них питательных веществ, доступных растениям. Красный фосфор может быть применен в качестве компонента тройных смесей [223].

Производство смешанных удобрений

Твердые смешанные удобрения по способу производства подразделяют на два типа [224—233].

К первому относятся смеси, при получении которых не происходит существенных химических изменений с входящими в смесь компонентами. Смешанные удобрения второго типа получают главным образом путем аммонизации суперфосфата с введением в смесь фосфорной и серной кислот, а также азотных и калий-содержащих удобрений. В результате химического взаимодействия входящих в смесь компонентов получают удобрения, которые по своим свойствам мало отличаются от сложных; их называют сложно-смешанными или химическими смешанными удобрениями.

5.1. Сухое смешивание гранулированных удобрений

Тукосмесь — это механическая смесь удобрений, содержащая в своем составе два и более действующих веществ. Их получают механическим смешением порошкообразных или гранулированных готовых удобрений без добавления полупродуктов и реагентов. Это позволяет выпускать туковые смеси с различным содержанием и соотношением питательных веществ, удовлетворяющие разнообразные потребности и нужды растениеводства.

В условиях интенсивной химизации сельского хозяйства роль сухого тукосмешения значительно возрастает. Это наиболее доступный, простой, гибкий и экономичный метод получения комплексных удобрений с требуемым соотношением и содержанием питательных веществ, а также эффективный прием предотвращения

физических потерь удобрений, сокращения трудовых затрат на их подготовку, транспортирование и внесение в почву [224].

При сложившейся системе реализации и объемов использования удобрений имеются два пути внедрения сухого тукосмешения. Первый путь — организация тукосмешения непосредственно в хозяйствах на стационарных или передвижных тукосмесительных установках упрощенной конструкции производительностью 10—30 т/ч. Второй путь — производство тукосмесей на стационарных высокопроизводительных (40—60 т/ч) установках с совершенной системой дозирования при крупных прирельсовых складах с перспективой обслуживания нескольких близлежащих хозяйств в радиусе до 30—40 км. Оба пути дополняют друг друга [231].

В зависимости от конкретных условий возможны два пути реализации тукосмесей — внесение непосредственно после приготовления и заблаговременное приготовление с хранением. Первый путь больше соответствует специфике технологии сухого тукосмешения, так как в этом случае сокращается число перевалок, снижается вероятность сегрегации тукосмесей и появляется возможность более равномерного распределения питательных веществ при внесении тукосмесей в поле. При реализации тукосмесей по такой схеме требования к некоторым показателям — влажности, свободной кислотности — могут быть снижены, так как ввиду относительно непродолжительного времени взаимодействия между компонентами химические реакции не протекают до конца и физические свойства компонентов и смесей изменяются незначительно,

что обеспечивает их беспрепятственный рассев. Такой путь реализации тукосмесей является наиболее приемлемым. В ряде случаев оправдано и заблаговременное приготовление тукосмесей. Однако это связано с более жесткими требованиями к качеству исходных компонентов [231].

5.1.1. Виды и свойства исходных компонентов и тукосмесей

Исходные компоненты. В качестве исходных компонентов для сухого тукосмешения обычно используют аммиачную селитру, сульфат аммония, простой и двойной суперфосфаты, диаммонийфосфат, хлорид и сульфат калия, карбамид, аммофос, сульфоаммофос и др. Исходные компоненты должны содержать минимальное количество влаги, не слеживаться, иметь одинаковый гранулометрический состав и быть негигроскопичными. Кроме того, используемые в сухом тукосмешении простые и неуравновешенные комплексные удобрения должны сохранять сыпучесть, неслеживаемость и гранулометрический состав в процессе их транспортирования в специальных вагонах с донной выгрузкой и при хранении насыпью в течение 6 мес. Физико-химические и механические свойства некоторых образцов удобрений представлены в табл. 5,1 и 5,2 [231].

Получение качественных тукосмесей достигается правильным подбором компонентов и использованием для смешения удобрений с определенными свойствами. При неправильном подборе компонентов возможно ухудшение физических свойств тукосмесей или потеря питательных веществ. Поэтому при смешении обычно рекомендуют пользоваться специальными диаграммами и таблицами смесимости. Данные о допустимости смешения различных удобрений приведены в табл. 5,3.

Тукосмеси. Требования к физико-химическим и механическим свойствам тукосмесей определяются мно-

гими факторами — планируемыми объемами тукосмешения, сроками и методами их приготовления, уровнем механизации процесса тукосмешения, схемой транспортирования тукосмесей до поля и др. Одним из главных требований, предъявляемых к тукосмесям на основе гранулированных компонентов, является получение хорошо сыпучих, неслеживающихся, пригодных к механизированному рассеву продуктов. Требования к химическому составу и концентрации питательных веществ в тукосмесях удовлетворяются соответствующим подбором исходных компонентов. Сохранение сыпучести и прочности гранул тукосмеси обеспечивается минимально допустимым содержанием влаги в исходных компонентах. Состав и свойства некоторых тукосмесей представлены в табл. 5,4—5,6.

Наиболее сильное влияние на слеживаемость удобрений оказывает содержание в них влаги. В наибольшей степени слеживаемости подвергаются водорастворимые соли. Следствием повышенной влажности является снижение механической прочности гранул, деформация и увеличение площади контактов между ними. Изменение температурного режима хранения приводит к ускорению процессов рекристаллизации с образованием внешнего кристаллического каркаса и солевых мостиков между частицами, химический состав которых зависит от состава солей, входящих в данное удобрение.

В процессе приготовления, хранения, транспортирования и внесения тукосмесей необходимо свести к минимуму потери питательных веществ и их превращение в менее усвояемые для растений формы. Наибольшая сохранность гранулометрического состава удобрений при их транспортировании и погрузочно-разгрузочных работах обеспечивается при статической прочности гранул не менее 2,0 МПа.

Сухие тукосмеси состоят из компонентов, индивидуальные физико-

химические и механические свойства которых весьма разнообразны (см. табл. 5,1). Интеграция структурных элементов с различными индивидуальными свойствами обуславливает микрогетерогенность системы. Различия же в концентрации питательных веществ и неравномерность взаимного рассеивания компонентов

даже в так называемых уравновешенных смесях монодисперсного состава приводят к тому, что реальная система представляет собой макрогетерогенную среду, в которой избыток гранул одного или нескольких компонентов в единице объема неизбежно вызовет к дефициту этих компонентов в других точках объема.

Таблица 5.1. Физико-химические и механические свойства компонентов тукосмесей

Удобрение	Влажность, %	Гигроскопическая точка при 25 °С, %	Слеживаемость, кПа	Содержание гранул 1—4 мм, %	Статическая прочность гранул, МПа	Сыпучесть, Н/с
Аммиачная селитра	0,1—0,3	59—64	1—10	95—98	0,8—3,0	0,70—0,86
Карбамид	0,1—0,3	72—74	2	95—98	0,8—1,6	0,70—0,72
Простой суперфосфат	2,7—3,6	64—68	0	90—93	1,0—2,3	0,60—0,68
Двойной суперфосфат	2,7—3,8	60—64	0	80—90	1,5—3,4	0,60—0,62
Хлорид калия (прессован.)	0,2—0,6	62—69	10—20	80—85	3,0—5,8	0,80—0,83
Хлористый калий (крупнозерн.)	0,2—0,5	68—74	40	43—66	—	1,00—1,20
Аммофос	0,4—0,8	68—74	0	95—99	3,0—11,0	0,70—0,78
Нитрофос	0,6—1,0	58—61	100	95—96	3,0—10,0	0,56—0,60
Нитроаммофос	0,7—1,0	56—58	60—70	95—97	2,1—4,6	0,75—0,85
Карбоаммофос (опытная партия)	0,2—0,6	51—60	0,1—0,2	90—99	20—90	58—68
Полифосфат аммония (опытные партии)	0,4—1,3	58—65	0—0,2	74—98	40—105	64—72

Примечание. Влажность удобрений определяли по ГОСТ 20851.4—75, слеживаемость — по ГОСТ 21560.4—76, гранулометрический состав — по ГОСТ 21560.1—75, статическую прочность гранул — по ГОСТ 21560.2—76, гигроскопические точки — эксикаторным методом, сыпучесть — по скорости истечения удобрения из воронки с выпускным отверстием диаметром 20 мм.

Таблица 5.2. Характеристика гранулометрического состава исходных гранулированных удобрений для тукосмесей

Исходное удобрение	Размер гранул, мм					Плотность, т/м³	Форма гранул
	3,3	2,4—3,3	1,65—2,4	1—1,65	до 1		
	Содержание фракции, %						
Аммиачная селитра	0	6	65	25	4	1,29	Правильная шарообразная
	0	0	8	89	3	1,65	Очень правильная шарообразная
	1	35	54	8	2	1,50	Относительно шарообразная
	0	25	43	28	4	1,63	Неправильные чешуйки
Карбамид гранулированный	0	1	17	78	4	1,32	Очень правильная шарообразная
Сульфат аммония	0	6	46	41	7	1,64	Неправильные чешуйки
Аммонитрофос (30-10-0)	0	5	63	31	1	1,27	Правильная шарообразная
Диаммонийфосфат (18-46-0)	0	5	83	12	0	1,63	То же
Двойной суперфосфат	1	29	56	13	1	2,12	Относительно шарообразная
Хлорид калия							
гранулированный в растворе	0	5	29	58	8	1,93	То же
прессованный и дробленый	0	14	65	20	1	1,96	Неправильная

Таблица 5.3. Допустимость смешения удобрений

Удобрения	Ca (NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	NaNO ₃ и KNO ₃	NH ₄ NO ₃	(NH ₄) ₂ SO ₄ и NH ₄ Cl	CO(NH ₂) ₂
Ca (NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	—	2	0	0	0
NaNO ₃ и KNO ₃	2	—	1	1	0
NH ₄ NO ₃	0	1	—	1	0
(NH ₄) ₂ SO ₄ и NH ₄ Cl	0	1	1	—	2
CO(NH ₂) ₂	0	0	0	2	—
Фосфоритная и костяная мука	1	1	1	2	1
Суперфосфат (простой и двойной)	0	2	2	2	0
СаНРО ₄	2	1	1	1	2
Томасшлак, термофосфаты	0	1	0	0	2
KCl, калийные соли	0	1	1	1	0
K ₂ SO ₄ , калимагнезия	2	1	1	1	1
Каинит	0	2	2	2	0
Зола	2	1	0	0	2
Фосфаты аммония	2	1	1	1	2
Аммонизированный суперфосфат	0	2	2	1	0
Навоз	0	0	0	1	2
Известь, известняк	2	1	0	0	2

Примечание. Цифра 0 в месте пересечения вертикальных и горизонтальных граф таблицы означает недопустимость смешения удобрений, цифра 1 — допустимость заблаговременного смешения, цифра 2 — допустимость смешения удобрений только перед их внесением в почву.

Таблица 5.4. Химический состав, физико-химические и механические свойства НРК-тукосмесей на основе CO(NH₂)₂, NH₄NO₃, KCl и аммофоса

Соотношение N:P ₂ O ₅ :K ₂ O	Марка удобрения	ΣN+P ₂ O ₅ , +K ₂ O	Содержание H ₂ O, %	h, %	σ, кПа	Сп, Н/с	Грануло- метрический состав, %		Плотность, т/м ³
							1—3 мм	1—4 мм	
Азотный компонент — CO (NH ₂) ₂									
1:1:1	18,2-18,2-18,2	54,6	0,40—0,70	56—57	0,4	0,80	84—90	95—97	0,85—0,89
1,5:1:1	22,8-15,2-15,2	53,2	0,51—0,58	57—58	0,3	0,80	80—90	95—96	0,82—0,87
1:1,5:1	16,0-24,0-16,0	56,0	0,68—0,78	61—62	<0,2	0,82	77—89	95—96	0,87—0,91
1:1:1,5	15,6-15,6-23,4	54,6	0,61—0,63	56—57	0,4	0,83	78—91	95—96	0,86—0,90
1,5:1,5:1	20,4-20,4-13,6	54,6	0,52—0,55	56—57	0,4	0,78	78—90	95—96	0,84—0,87
1,5:1:1,5	20,0-13,3-20,0	53,3	0,53—0,63	58—59	2,2	0,81	77—90	93—94	0,84—0,88
1:1,5:1,5	14,0-21,0-21,0	56,0	0,72—0,74	59—60	0,4	0,80	76—80	95—96	0,87—0,92
Азотный компонент — NH ₄ NO ₃									
1:1:1	16,7-16,7-16,7	50,1	0,30—0,45	57—58	0,2	0,85	84—92	96—97	0,93—0,94
1,5:1:1	20,3-13,5-13,5	47,3	0,30—0,39	55—56	0,2	0,87	85—93	97—98	0,93—0,94
1:1,5:1	15,0-22,5-15,0	52,0	0,37—0,41	62—63	<0,1	0,88	86—90	96—97	0,93—0,94
1:1:1,5	14,5-14,5-21,8	50,8	0,41—0,49	56—57	0,4	0,85	83—92	96—97	0,93—0,94
1,5:1,5:1	18,5-18,5-12,3	49,3	0,35—0,51	58—59	1,0	0,86	86—91	96—97	0,93—0,94
1,5:1:1,5	18,0-12,0-18,0	48,0	0,31—0,37	57—58	2,0	0,85	84—92	95—96	0,92—0,93
1:1,5:1,5	13,2-19,8-19,8	52,8	0,37—0,52	60—61	1,0	0,88	83—90	96—97	0,93—0,97

Примечание. Расчет химического состава тукосмесей выполнен, исходя из следующего содержания питательных веществ в компонентах: карбамид — 46 % N; аммиачная селитра — 35 % N; аммофос — 11,8 % N, 50 % P₂O₅; хлорид калия — 55 % K₂O. Обозначения: h — гигроскопическая точка; σ — слеживаемость; Сп — сыпучесть.

Фосфоритная и ко- стяная мука	Супер- фосфат (простой, двойной)	CaHPO_4	Томас- шлак и термо- фосфа- ты	KCl, калий- ные соли	K_2SO_4 , кали- магне- зия	Каи- нит	Зо- ла	Фосфа- ты ам- мония	Аммони- зиро- ванный су- перфос- фат	На- воз	Из- весть, извест- няк
1	0	2	2	0	2	0	2	2	0	0	2
1	2	1	1	1	1	2	1	1	2	0	1
1	2	1	0	1	1	2	0	1	2	0	0
2	2	1	0	1	1	1	0	1	1	1	0
1	0	2	2	0	1	0	2	2	0	2	2
—	0	1	1	2	2	2	1	2	0	1	0
0	—	1	0	1	1	1	0	2	1	1	0
1	1	—	0	1	1	1	2	1	1	1	1
1	0	0	—	2	2	2	1	0	0	0	1
2	1	1	2	—	1	1	2	1	1	1	2
2	1	1	2	1	—	1	1	1	2	1	2
2	1	1	2	1	1	—	2	1	2	1	2
1	0	2	1	2	1	2	—	0	0	0	1
2	2	1	0	1	1	1	0	—	1	1	0
0	1	1	0	1	2	2	0	1	—	1	0
1	1	1	0	1	1	1	0	1	1	—	0
0	0	1	1	2	2	2	1	0	0	0	—

Таблица 5.5. Динамика слеживаемости различных марок концентрированных тукосмесей на основе стандартной аммиачной селитры, аммофоса и хлорида калия

Высота слоя от основания насыпи, см	Слеживаемость (МПа) при продолжительности хранения (мес)														
	2	3	4	5	6	2	3	4	5	6	2	3	4	5	6
	16,7-16,7-16,7					20,3-13,5-13,5					14,5-14,5-21,8				
150—140,0	1,3	1,3	1,8	1,3	1,8	1,6	1,4	1,8	1,2	1,8	1,5	1,2	1,8	1,1	1,5
100—90	1,1	1,3	1,6	1,9	2,1	1,6	1,9	1,9	1,2	2,4	1,3	1,4	1,4	1,7	1,7
50—40	1,0	1,9	1,8	2,0	2,2	1,9	1,8	1,9	2,1	2,3	1,6	1,2	1,5	1,6	2,0
10—0	1,2	1,9	1,9	2,0	2,3	1,7	2,4	2,2	2,2	2,5	2,0	1,7	1,9	2,0	2,2
Высота слоя от основания насыпи, см	18,5-18,5-12,3					18,0-12,0-18,0					13,2-19,8-19,8				
	2	3	4	5	6	2	3	4	5	6	2	3	4	5	6
	18,5-18,5-12,3					18,0-12,0-18,0					13,2-19,8-19,8				
150—140,0	1,5	1,3	1,7	1,0	1,3	1,5	1,8	2,0	1,5	1,4	1,5	0,8	1,4	1,0	0,9
100—90	1,0	1,7	1,6	1,9	2,2	1,7	1,7	1,8	2,0	2,2	1,0	0,9	1,1	1,7	1,6
50—40	1,3	1,4	1,6	1,8	2,3	1,2	1,9	1,8	2,2	2,4	1,0	1,1	1,1	1,4	1,7
10—0	1,6	1,7	1,8	2,0	2,5	1,8	2,2	2,0	2,3	2,4	1,1	1,6	1,1	1,5	2,0

Примечание. Плотность насыпей тукосмесей измеряли плотномером ПИИ при погружении конусной иглы площадью сечения 1 см^2 на глубину 100 мм.

Если учесть, что в точках касания гранул неслеживающихся компонентов кристаллизационные процессы затруднены, то становятся понятными причины дискретного характера прочностных свойств системы, препятствующего образованию сплошной сетки кристаллизационных контактов. Поэтому при сопоставимых значениях влажности тукосмеси будут меньше слеживаться, чем сложные удобрения аналогичного химического состава.

Специфическими свойствами тукосмесей, получаемых на основе гранулированных компонентов, является способность их к сегрегации при образовании конических куч, при вибрации и баллистическом действии. Перераспределение компонентов в насыпях на стадиях приготовления, хранения и транспортирования приводит к увеличению неод-

нородности тукосмесей, а при рас­сее аппаратами центробежного типа — к неравномерному распределению питательных веществ по ширине захвата. Сегрегация под влиянием баллистического действия может быть устранена или сведена к минимуму путем усовершенствования технологии рас­сева туко­смесей.

На неоднородность тукосмесей и неравномерность их распределения при рас­сее оказывают влияние различные факторы: размер, форма и плотность гранул. Наиболее важным показателем, определяющим уровень сегрегации тукосмесей, является различие в гранулометрическом составе, хотя в некоторых исследованиях отмечена и роль формы гранул [228].

При использовании стандартных по гранулометрическому составу

Таблица 5,6. Неоднородность тукосмесей и неравномерность их распределения при рас­сее [229]

Марка тукосмеси	Состав туко-смеси	Гранулометри-ческий состав компонентов — содержание гра-нул, %		Неоднородность, %				Неравномер-ность распреде-ления по дозе, %	
				на вы-ходе из смеси-теля	в кузо-ве транс-порта	в за-кроме склада	при рас­сее в поле	с пере-кры-тием	без пе-рекры-тия
		1—3 мм	1—4 мм						
18,4-18,4-18,4	N _м	97,9	98,1	5,5	3,8	10,6	14,3	31,9	47,6
	P _{ам}	78,0	88,8						
	K _{хг}	63,5	88,4						
16,7-16,7-16,7	N _{аа}	96,7	96,2	5,2	11,9	15,0	19,2	28,9	45,5
	P _{ам}	78,0	88,8						
	K _{хг}	63,5	88,4						
14,6-14,6-14,6	N _{аа}	96,5	97,8	5,2	6,2	6,9	8,6	28,6	43,1
	P _{сд}	94,6	99,6						
	K _{хг}	90,2	97,5						
14,6-14,6-14,6	N _{аа}	94,2	94,2	4,6	11,7	9,2	8,0	22,5	36,0
	P _{сд}	78,0	93,8						
	K _{хг}	81,0	94,2						
14,6-14,6-14,6	N _{аа}	94,2	94,2	6,6	20,1	23,4	31,5	33,5	49,3
	P _{сд}	78,0	93,8						
	K _{хк}	52,6	52,6						
16,6-16,6-16,6	N _м	94,7	94,8	8,0	7,1	12,6	16,3	38,0	61,0
	P _{сда}	78,4	92,9						
	K _{хг}	73,5	90,9						
14,9-14,9-14,9	N _{аа}	91,1	97,3	5,7	3,6	8,8	10,0	31,0	52,0
	P _{сда}	78,4	92,9						
	K _{хг}	73,5	90,9						

Примечание. N_{аа} — аммиачная селитра; N_м — CO (NH₂)₂; P_{ам} — аммофос; P_{сд} — двойной супер-фосфат; P_{сда} — двойной аммонизированный суперфосфат; K_{хк} — KCl крупнозернистый; K_{хг} — KCl гра-нулированный.

удобрений наблюдается увеличение неоднородности тукосмесей по мере продвижения их от смесителя до кузова транспортного средства. Наиболее высокая неоднородность характерна для тукосмесей, содержащих крупнозернистый КСІ, в гранулометрическом составе которого почти половина (47,4 %) частиц менее 1 мм. Замена крупнозернистого КСІ гранулированным при том же гранулометрическом составе азотно-фосфорных компонентов способствует снижению неоднородности смесей на выходе из смесителя на 1,3—4,3 %, в кузове транспортного средства — на 8,1—27,2 %. Неоднородность тукосмесей, содержащих крупнозернистый КСІ, резко возрастает при перевах и при расसेве в поле: неравномерность распределения как по дозе (33,5—49,3 %), так и по соотношению питательных веществ (31,5 %) значительно превышает допустимый предел. При загрузке тукосмесей на основе компонентов, сближенных по гранулометрическому составу, в транспортные средства, минуя бункер-накопитель тукосмесительной установки, сегрегация уменьшается.

5.1.2. Физико-химические основы тукоsmешения

Качество тукосмесей, их химический состав и физическое состояние во многом определяются теми химическими процессами, которые протекают при смешивании удобрений. Качество смеси зависит от реакционной способности их компонентов, а также от условий увлажнения и температуры окружающей среды. При повышении температуры воздуха и увеличении степени насыщения атмосферы водяными парами скорость химических реакций между составляющими смесь удобрениями возрастает, а качество смеси ухудшается.

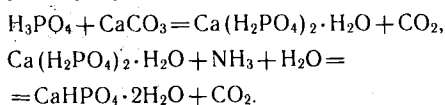
Качество тукосмесей, приготовленных на основе простого суперфосфата, в значительной мере зави-

сит от присутствия в его составе свободной фосфорной кислоты. Содержание свободной кислоты и влаги сверх определенных пределов приводит к ухудшению качества получаемых тукосмесей — к частичной или полной потере сыпучести и рассеваемости.

Физические свойства тукосмесей улучшаются в результате введения нейтрализующих добавок — мела, известняка, фосфоритной муки и др. [226]. Однако использование тонкодисперсных добавок в тукосмесях из гранулированных компонентов усложняет процесс тукоsmешения, увеличивает пылящие свойства тукосмесей и ухудшает санитарные условия в зоне обслуживания тукоsmесительных установок, способствует ретроградации P_2O_5 и увеличению потерь азота, снижает концентрацию питательных веществ в готовых тукосмесях [226].

Действие опудривающих добавок сводится к пространственной изоляции частиц разных удобрений, к нейтрализации поверхностной кислотности гранул суперфосфата и замедлению процесса поглощения влаги из воздуха, а также к исключению возможности обменных реакций между суперфосфатом и азотными солями.

Щелочные добавки делают смесь менее гигроскопичной и повышают ее сыпучесть. Количество добавок определяется составом смеси, типом почвы, для которой она готовится, а также сроком хранения смеси. При сухом тукоsmешении щелочные добавки нейтрализуют свободную фосфорную кислоту суперфосфата и частично переводят водорастворимую P_2O_5 в преципитат:



Смеси, получаемые на основе гранулированных исходных удобрений (без введения нейтрализующих добавок), обладают лучшими сыпучестью и рассеваемостью, чем на основе порошковидных. Это объясняется тем, что при смешивании гранулированных форм процессы взаимодействия азотных солей с суперфосфатом протекают медленнее, а выделение кристаллизационной во-

ды и образование гигроскопичных соединений, характерных для смесей на порошковидных формах, происходит в меньшей степени.

Большое влияние на качество смесей оказывает азотный компонент. Смешивание малогигроскопичных улучшенных форм азотных удобрений с обычным суперфосфатом позволяет получать тукосмеси удовлетворительного качества.

Смеси с преобладанием фосфора и калия над азотом, как правило, более сухие и сыпучие, чем смеси с выровненным соотношением питательных веществ или с преобладанием азота над фосфором и калием.

Смеси на карбамиде гигроскопичны, что приводит к их слипанию. При хранении они склонны к увлажнению вследствие выделения кристаллизационной воды. Для улучшения физического состояния таких смесей необходимо введение в их со-

Таблица 5.7. Допустимые сроки хранения тукосмесей на складе [229]

Фосфорсодержащий компонент	Содержание в суперфосфате, %		Сроки хранения (мес) при 0,3—0,4 % H ₂ O	
	H ₂ O	P ₂ O ₅ (своб.)	NH ₄ NO ₃	CO(NH ₂) ₂
Тройные тукосмеси (1:1:1) ¹⁾				
Простой аммонизированный суперфосфат:				
из апатита	3	1	5	8
из фосфоритов Каратау	3	0,5	6	10
Двойной аммонизированный суперфосфат	4	1,5	4	6
Двойной суперфосфат	3	1	6	10
Аммофос	4	1	3	8
	1	1	4	6
Двойные тукосмеси (1:1:0) ²⁾				
Простой гранулированный суперфосфат из апатита	4	2	10	—
Двойной суперфосфат	4	4	10	—

¹⁾ Калийный компонент — неслеживающийся KCl с содержанием около 0,3 % влаги. ²⁾ KCl с содержанием влаги не более 0,6 %.

став нейтрализующих добавок (не менее 15 % от массы смеси). Уменьшение нормы нейтрализующего материала до 5—10 % повышает гигроскопичность смеси. Карбамид проявляет высокую реакционную способность и быстро вступает в химическое взаимодействие с составными частями смеси, особенно содержащими хлорид калия. При этом влажность смеси повышается в 3,5—4 раза по сравнению со смесью без хлорида калия, что объясняется образованием CaCl₂ и NH₄Cl. Для снижения гигроскопичности смесей на основе карбамида не рекомендуется включать в их состав хлориды.

При хранении в постоянных условиях (температура и насыщение влагой окружающей среды) смеси на основе аммиачной селитры (с простым или двойным суперфосфатом и хлоридом калия) увлажняются сильнее, чем аналогичные смеси на основе карбамида.

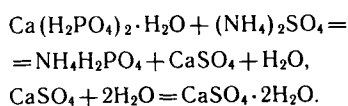
Не следует смешивать между собой, а также включать одновременно в смесь аммиачную селитру и карбамид. Нельзя смешивать аммиачные формы азотных удобрений [NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, фосфаты аммония] с удобрениями, обладающими активными щелочными свойствами (с фосфатшлаками, термофосфатами, цианамидом кальция, цементной пылью, содержащей калий в карбонатной форме, с поташом), во избежание потерь азота в виде аммиака. Потери аммиака наблюдаются также при добавлении к смесям нейтрализующих материалов (известковой или доломитовой муки и др.).

Нельзя смешивать суперфосфат, особенно порошковидный, непосредственно с NH₄NO₃, так как смесь очень быстро превращается в липкую массу из-за образования более гигроскопичной кальциевой селитры. При смешивании суперфосфата с CO(NH₂)₂ выделяется кристаллизационная влага, которая увеличивает влажность смеси. Двойной суперфосфат в смесях предпочтительнее простого,

так как он повышает концентрацию питательных веществ, улучшает физическое состояние и сыпучесть удобрений.

Введение аммонизированного суперфосфата и аммофоса позволяет получать смеси с устойчивыми физическими свойствами. При смешивании с NH_4NO_3 или $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ с добавкой KCl получаются более сухие и сыпучие смеси, чем аналогичные смеси с участием простого гранулированного суперфосфата. Использование аммофоса дает возможность получать сухие и сыпучие смеси и обеспечивает высокую концентрацию питательных веществ (более 50 % вместо 28—31 % в случае применения простого суперфосфата).

При смешении суперфосфата с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ смесь сначала разогревается и становится влажной в результате выделения воды, затем цементируется в плотную массу, которую перед внесением в почву необходимо измельчать и просеивать. При этом протекают следующие реакции:



Для получения высококачественных тукосмесей целесообразно использовать нейтральные формы фосфорных удобрений. Такие удобрения позволяют получать смеси с хорошими физическими свойствами, сохраняющимися в течение продолжительного времени (табл. 5,7 и 5,8).

5.1.3. Технологические схемы сухого смешивания

Тукосмешение производят на установках, которые различаются конструкцией смесителей и расположением оборудования. Установки работают по периодической или по непрерывной схеме. При равной производительности установки, работающие по принципу непрерывного смешения, более компактны, проще в эксплуатации, менее металлоемки, чем установки периодического действия. Кроме того, благодаря непрерывности процесса тукосмешения достигается и более высокая однородность тукосмесей.

Для тукосмешения используют установки упрощенной конструкции, изготавливаемые в местных условиях на базе машин для внесения удобрений (РУМ-3, 1-РМГ-4, РРУ-0,5), или установки стационарного типа (рис. 5-1). Процесс приготовления тукосмесей состоит из подготовки удобрений к смешиванию, подачи компонентов к тукосмесительной установке, дозирования, смешения, выгрузки тукосмеси в кузов транспортного средства, в бункер разбрасывателя или подачи на склад.

Вначале компоненты тукосмесей при помощи грейферных погрузчиков или кранбалок распределяют по бункерам и дозирующие устройства настраивают на требуемый состав тукосмеси. При включении механизмов установки компоненты постепенно, соответственно дозировке, выгружаются из бункера на ленточный транспортер, который подает их в смеситель. В смесителе компоненты все время перемешиваются,

Таблица 5,8. Допустимые сроки хранения насыпью концентрированных сухих тукосмесей на основе аммофоса

Соотношение N : P_2O_5 : K_2O	Азотный компонент — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$		Азотный компонент — NH_4NO_3	
	марка удобрения	срок хранения, мес	марка удобрения	срок хранения, мес
1 : 1 : 1	18,2-18,2-18,2	4	16,7-16,7-16,7	4
1,5 : 1 : 1	22,8-15,2-15,2	4	20,3-13,5-13,5	3
1 : 1,5 : 1	16,0-24,0-16,0	6	15,0-22,5-15,0	6
1 : 1 : 1,5	15,6-15,6-23,4	5	14,5-14,5-21,8	5
1,5 : 1,5 : 1	20,4-20,4-13,6	4	18,5-18,5-12,3	4
1,5 : 1 : 1,5	20,0-13,3-20,0	4	18,0-12,0-18,0	3
1 : 1,5 : 1,5	14,0-21,0-21,0	4	13,2-19,8-19,8	5

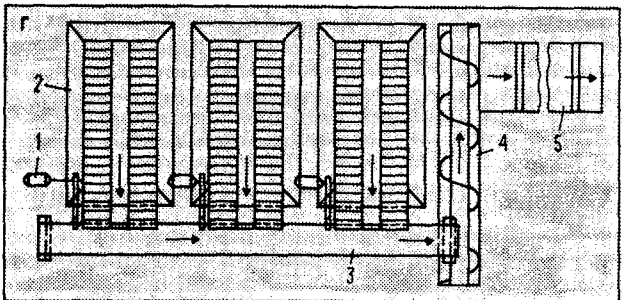
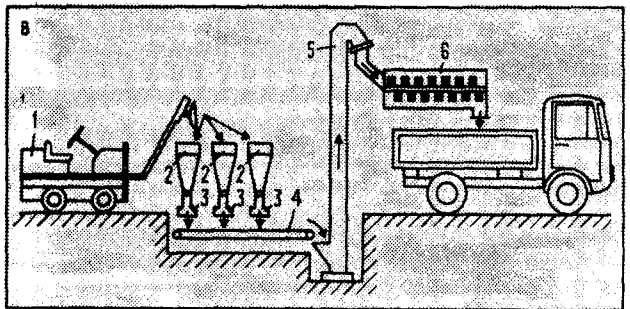
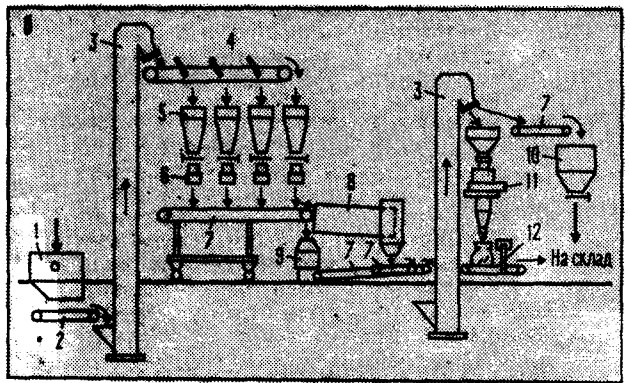
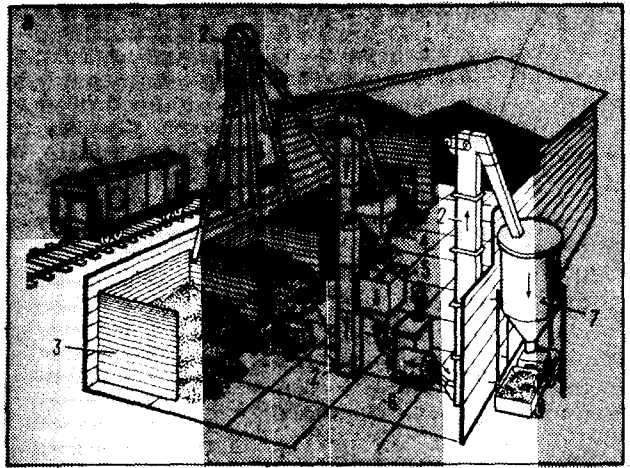


Рис. 5-1. Установки для сухого смешения удобрений:

а — общий вид тукосмесительной установки (США):

1 — железнодорожный вагон; 2 — элеваторы; 3 — отсеки склада; 4 — бункер-распределитель отдельных удобрений; 5 — бункер-дозатор смешиваемых удобрений; 6 — барабанный смеситель; 7 — бункер готовых смесей;

б — установка непрерывного действия Раменской агрохимической опытной станции НИУИФ:

1 — бункеры для компонентов; 2 — транспортер; 3 — элеваторы; 4 — распределительный транспортер; 5 — бункеры; 6 — дозаторы; 7 — транспортеры; 8 — барабанный смеситель; 9 — двухвальный лопастной смеситель; 10 — бункер-накопитель; 11 — порционные весы; 12 — мешкозашивочная машина;

в — установка Кубанского сельскохозяйственного института:

1 — погрузчик; 2 — бункеры для компонентов; 3 — дозаторы; 4 — транспортер; 5 — элеватор; 6 — смеситель;

г — установка Черняховского отделения сельхозтехники Житомирской области:

1 — электродвигатели бункера-разбрасывателя; 2 — бункеры; 3 — ленточный транспортер; 4 — смеситель; 5 — наклонный транспортер

готовая смесь непрерывно выгружается из смесителя и поступает на ленточный транспортер для загрузки в транспортные средства.

В производстве тукосмесей значительное образование пыли возможно при разгрузке исходных компонентов из вагонов и ссыпании их в предназначенный для данного материала отсек, при подаче в бункера, на грохоты, в смесители; при выгрузке из смесителя и загрузке в транспортные средства. Для удаления образующейся пыли предусматривается система местных отсосов. Пыль из отсасываемого воздуха улавливают в центробежных пылеуловителях или в рукавных фильтрах.

Использование лопастных смесителей позволяет достигнуть высокого качества смешения при значительной удельной нагрузке по тукосмеси. При этом неоднородность тукосмесей с соотношением питательных веществ 1:1:1 и 0:1:2 (при производительности 40 т/ч) на выходе из двухвального смесителя не превышает 8 %. Барабанные смесители по отношению к гранулированным ингредиентам являются смесителями сегрегационного типа, в результате чего неоднородность тукосмесей с соотношением 1:1:1 (при производительности 8—24 т/ч) достигает 11—12 %.

Удобрения хранят в специальных складах с водонепроницаемым полом, каждый вид — в отдельных отсеках, образуемых переносными деревянными щитами. В сухие дни помещение проветривают, а в сырую погоду закрывают двери и окна.

Определение расхода компонентов при приготовлении тукосмесей [232]. На рис. 5-2 изображена номограмма для расчета расхода

исходных компонентов для получения смешанных удобрений заданного состава. Для определения необходимого расхода каждого исходного компонента по номограмме через точку, характеризующую содержание питательного вещества в заданной тукосмеси, и точку на наклонной прямой, отвечающую содержанию питательного вещества в исходном компоненте, проводят прямую до пересечения с левой ординатой, на которой отложены количества исходного вещества в получаемой смеси (в масс. ч.).

5.2. Производство сложно-смешанных удобрений

Для получения сложно-смешанных удобрений применяют не только твердые, но и жидкие компоненты. К настоящему времени освоен ряд технологических схем, в которых предусмотрено смешение полифосфорной, фосфорной, азотной и серной кислот, аммиака, аммиакатов, нитрата и сульфата аммония, простого и двойного суперфосфатов, полифосфатов аммония, калийных и других солей. При механическом смешении перечисленных компонентов происходит и химическое взаимодействие между ними.

Физико-химические свойства сложно-смешанных удобрений практически не отличаются от свойств аналогичных сложных удобрений, которые рассмотрены в гл. 4.

Физико-химические основы производства. Порошковидные удобрения гранулируют в присутствии жидкой фазы, которую вводят с исходными сыпучими компонентами, азот-

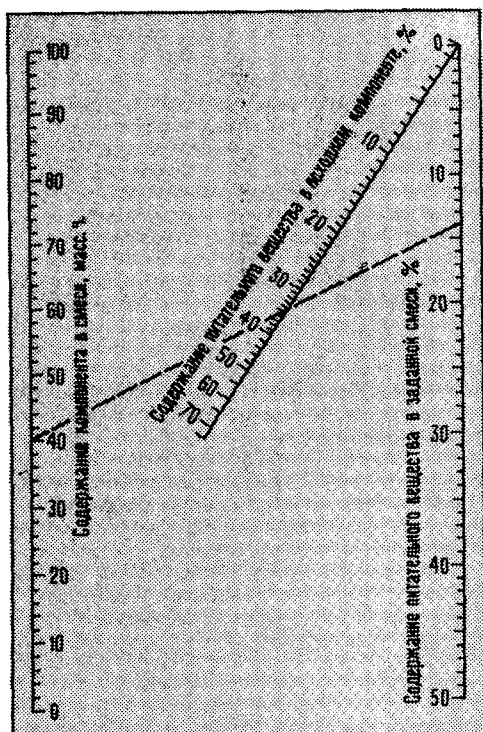


Рис. 5-2. Номограмма для расчета расхода компонентов при приготовлении смешанных удобрений заданного состава (пунктирная линия — пример определения расхода аммиачной селитры, содержащей 34,8 % NH_4NO_3 для приготовления смеси состава 14-14-14)

и фосфорсодержащими растворами и кислотами. Последние вводят для поддержания необходимой температуры, развиваемой в результате их нейтрализации газообразным аммиаком или аммиакатами, и улучшения условий гранулирования. Образование и рост гранул в грануляторе происходит благодаря увлажнению раствором отдельных частиц смеси при их сближении. Большое влияние на этот процесс оказывает содержание жидкой фазы, которая представляет собой раствор солей, входящих в состав гранулируемой смеси. Частицы, покрытые раствором, обладают способностью агломерироваться при соприкосновении друг с другом или с сухими частицами. В этом случае рост гранул происходит благода-

ря слипанию мелких агломератов и частиц в более крупные гранулы.

Гранулирование минеральных удобрений в большинстве случаев ведут при 75–100 °С. В этих условиях часть вводимой влаги испаряется (до 20 %), в результате из пересыщенных растворов (а также из плава) на поверхности твердых частиц и сформировавшихся гранул происходит кристаллизация солей. Причем по местам их соприкосновения происходит образование более крупных гранул.

Процессы агломерирования, протекающие в грануляторах различной конструкции, зависят от состава смеси, ее влажности, физико-химических свойств исходных компонентов, высоты слоя в аппарате, частоты вращения и угла наклона гранулятора, температуры, кратности ретура и других факторов [235].

Производство сложно-смешанных удобрений. В технологической схеме, приведенной на рис. 5-3, смешение сухих компонентов, аммонизация смеси и гранулирование проводятся в отдельных аппаратах.

Очистку отходящих газов от пыли, паров аммиака, соединений фтора ведут в ряде систем, включающих одну или несколько ступеней улавливания вредных примесей. Пыль, образующуюся при транспортировании и подготовке сырья, отсасывают вентилятором и улавливают в пылевом фильтре, откуда очищенный воздух отводят в атмосферу, а пыль возвращают в сырьевой бункер. Запыленный воздух из дозаторов, от транспортеров и из смесителя направляют в ротоклон сырьевого отделения, орошаемый водой. Очищенный воздух удаляют в атмосферу через вытяжную трубу, отработанную воду, содержащую частицы пыли, направляют в скруббер.

Газы, отходящие из аммонизатора, гранулятора и реакционного бака, очищают от аммиака и фтора в скруббере и ротоклоне. Газы, выходящие из барабанной сушилки, при 110 °С последовательно очищают от пыли в циклоне, скруббере и ротоклоне. Газы из холодильника освобождают от пыли в циклоне, а от вредных примесей — в скруббере, орошаемой водой. Пыль из циклонов отводят шнеками на транспортер.

Скрубберы орошаются водой или жидкостью из сборника, ротоклон — водой, которую затем направляют на повторное использова-

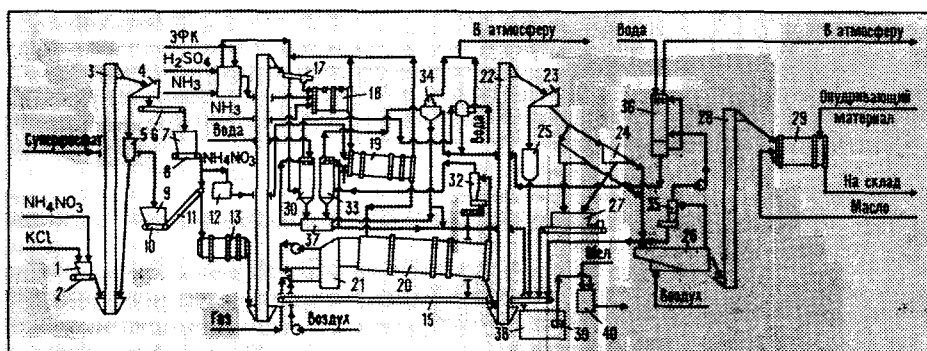


Рис. 5-3. Схема производства сложно-смешанных удобрений с гранулированием в аппарате барабанного типа:

1 — питательный бункер; 2, 6, 11, 15, 17 — ленточные транспортеры; 3, 14, 22, 28 — элеваторы; 4, 23, 24 — грохоты; 5, 25 — дезинтеграторы; 7, 9, 27 — бункеры; 8, 10 — весовые дозаторы; 12 — плавитель аммиачной селитры; 13 — смеситель; 16 — реакционный бак; 18 — аммонизатор; 19 — гранулятор; 20 — сушильный барабан; 21 — топка; 26 — холодильник; 29 — барабан для кондиционирования; 30, 33, 36 — скрубберы; 31, 34 — ротоклоны; 32, 35 — циклоны; 37 — сборник подскрубберной жидкости; 38 — отстойник; 39 — погружной насос; 40 — реактор-нейтрализатор

ние в ротоклон, куда одновременно поступает вода из скруббера.

Подскрубберную жидкость из общего сборника и ротоклона по желобам направляют

Таблица 5.9. Показатели производства сложно-смешанных удобрений

Показатель	Значение показателя
Содержание, %:	
NH_4NO_3 в плаве	85—90
P_2O_5 в суперфосфате	20 ± 1
KCl в хлориде калия	95
NH_3 в аммиаке	99
Степень аммонизации в АГ ($\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$)	1,3
Влажность, %:	
смеси на входе в БГ	3—3,5
гранул на выходе из БГ	2,5—3,0
Температура, °С:	
гранулируемой смеси	75—85
на входе в СБ (газа)	250
на выходе из СБ (газа)	100
продукта из СБ	70—90
Содержание:	
воды в продукте, %, не более	1
фтора и аммиака в газах, поступающих на очистку, мг/м³:	
F	2,25—6,25
NH_3	15,5—120
то же, в газах после очистки от фтора:	
F	0,6—0,9
NH_3	8—45
фтора в воде, поступающей на очистку, мг/л	16
Размер гранул товарного продукта, мм	1—3

в заглубленный приемный бак, откуда погружным насосом перекачивают на нейтрализацию мелом. Нейтральную пульпу непрерывно отводят центробежным насосом на фильтрование; фильтрат сбрасывают в производственную канализацию, шлам по желобу отводят в шламонакопитель. Показатели технологического режима приведены в табл. 5.9.

Описанная схема производства

и его оборудование дают возможность получать сложно-смешанные удобрения разнообразных марок, различающиеся по концентрации и соотношению питательных веществ и содержащие значительную часть P_2O_5 в водорастворимой форме. Его кондиционируют мазутом, сульфитным шелоком или полиакриламидом и опудривают каолином и кизельгуром.

При ведении процесса в грануляторе барабанного типа (БГ) и аммонизаторе-грануляторе (АГ) для удобрений каждого вида и марки с определенным составом и соотношением питательных веществ оптимальные условия гранулирования различны. На практике их определяют опытным путем, исходя из конкретных условий и выражают в виде кривых гранулирования. По этим кривым определяют оптимальные условия гранулирования в широком диапазоне составов смеси и технологических параметров [235].

Улавливание и переработка соединений фтора

Фтористые соединения играют важную роль в современной химической технологии и технике. Их используют в производствах алюминия, редких и радиоактивных элементов, фторорганических производных, строительных материалов, хрустальных изделий, в промышленном и гражданском строительстве, для фторирования питьевой воды, в электронной технике и во многих других областях.

Природными источниками фтора в настоящее время являются плавленый шпат и фосфатные руды. В обширной литературе, посвященной анализу сырьевой базы фтора, указывается, что в связи со значительными масштабами переработки фосфатных руд данное сырье в современных условиях играет важную роль с точки зрения удовлетворения потребности во фторе. В дальнейшем, вероятно, значение фосфатов в этом отношении еще более упрочится.

Несмотря на сравнительно невысокое содержание фтора в фосфатных рудах (см. разд. 1.1.3), мировые запасы его в этом виде сырья в несколько раз превышают запасы в плавленом шпате, в котором концентрация данного элемента доходит до 48,7 % [237]. Объясняется это тем, что запасы фосфоритов значительно преобладают над запасами флюорита. По данным геологического управления США [238], мировые ресурсы фтора в фосфатных рудах оцениваются в 360 млн. т, в то время как запасы фтора в виде флюорита составляют около 90 млн. т. Ежегодно с фосфатными рудами вовлекается в производство удобрений 4 млн. т фтора [239].

При извлечении и утилизации фтора из фосфатного сырья реша-

ются две основные задачи: расширение производства фтористых соединений и предотвращение ущерба биосфере, который наносит поступление фтористых веществ в окружающую среду.

6.1. Количество и характеристика выделяющихся соединений фтора

В производствах фосфорной кислоты и фосфорсодержащих удобрений содержащийся в фосфатном сырье фтор выделяется в газовую фазу в виде тетрафторида кремния и фторида водорода. Часть фтора остается в жидкой или твердой фазе.

Количество фтора, выделяющегося в газовую фазу, зависит от вида применяемого сырья и в основном от способа его переработки при получении того или иного фосфорсодержащего удобрения.

Наибольший удельный вес в переработке фосфатных руд с точки зрения извлечения соединений фтора занимает производство экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), далее идет производство простого и двойного суперфосфатов, кормового трикальцийфосфата. В остальных процессах переработки фосфатного сырья количество фтора, выделяющегося в газовую фазу, недостаточно, чтобы его использовать, и принимаемые меры в основном сводятся к обезвреживанию газовых выбросов.

6.1.1. Производство экстракционной фосфорной кислоты

В производстве ЭФК из апатитового концентрата продукционный фтор может быть получен из газов, отходящих из следующих аппаратов:

в дигидратном процессе — из экстрактора, вакуум-выпарных аппаратов и барботажных концентраторов; в полугидратном процессе — из смесителя фосфорной и серной кислот, экстрактора и выпарных аппаратов. Распределение фтора в процессе получения ЭФК из апатитового концентрата по данным НИУИФ [240, 241] показано в табл. 6.1.

Как видно из представленных данных, значительное количество фтора (19—25 % от введенного с сырьем) теряется с фосфогипсом, который содержит 0,3—0,38 % фтора, оставшаяся часть фтора выделяется в газовую фазу или остается в ЭФК. При упаривании наибольшее количество фтора выделяется из кислоты, полученной по дигидратному методу (более 60 % от введенного с сырьем), что позволяет организовать на данной стадии наиболее полное его извлечение. При переходе к более жесткому в отношении температуры полугидратному режиму, при котором получается кислота высокой концентрации (36—45 % P_2O_5), до 22—25 % фтора выделяется в газовую фазу при экстракции и соответственно снижается его выделение при упарке кислоты. Данное обстоятельство ос-

ложняет улавливание фтористых соединений: увеличиваются габариты абсорбционного оборудования, получаемая кремнефтористоводородная кислота более загрязнена примесями (из экстрактора).

Данные по равновесию жидкость пар в системах $H_2SiF_6 - H_3PO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ и $H_2SiF_6 - H_3PO_4 - H_2O$ [241], в области концентраций, которые характеризуют процессы экстракции и упаривания ЭФК, представлены в табл. 6.2 и 6.3.

Состав газовой фазы над растворами экстракционной фосфорной кислоты несколько отличается от состава газовой фазы над модельными растворами. Например, в газах, выделяющихся из экстрактора при дигидратном режиме производства ЭФК, наряду с SiF_4 присутствует некоторое количество HF ; при упаривании ЭФК молярное отношение $HF:SiF_4$ может достигать 2. Эти отклонения связаны с более сложным характером взаимодействия исходных компонентов сырья с выделяющимися в процессе разложения фтористыми соединениями, колебаниями в содержании в жидкой фазе алюминия, а также различной степенью насыщения ее кремнекислотой.

Таблица 6.1. Содержание фтора в экстракционной фосфорной кислоте различной концентрации (исходное сырье для получения ЭФК — кольский апатитовый концентрат)

Точка контроля	Концентрация ЭФК до упаривания, % P_2O_5							
	30	38	42	45	30	38	42	45
	% от введенного с исходным сырьем				на 1 т P_2O_5 в кислоте			
В упаренной до 54 % P_2O_5 фосфорной кислоте	9,0	9,0	9,0	9,0	7,5	7,4	7,4	7,4
В фосфогипсе	19,0	22,0	25,0	25,0	15,5	18,2	20,7	20,7
В газовой фазе:	72,0	69,0	66,0	66,0	58,9	56,7	54,5	54,6
всего								
из смесителя кислот	Нет	6,0	22,0	22,0	Нет	5,0	18,2	16,3
из экстрактора	3,5	4,0	8,0	10,0	2,9	3,3	6,6	8,3
из вакуум-испарителя ¹⁾	2,5	3,0	6,0	8,0	2,0	2,0	5,0	6,6
из вакуум-фильтра	1,0	1,0	2,0	2,5	0,8	0,8	1,6	2,0
из баковой аппаратуры	1,0	1,0	2,0	2,5	0,8	0,8	1,6	2,0
из вакуум-выпарного аппарата	64,0	54,0	26,0	21,0	52,4	44,8	21,5	19,4

¹⁾ В системах с воздушным охлаждением масса выделяющегося фтора определяется как сумма фтора, получаемого из экстрактора и вакуум-испарителя.

При концентрировании кислоты в аппаратах барботажного типа до содержания 54—55 % P_2O_5 в газовую фазу удаляется 87—88 % фтора, введенного с исходной ЭФК, в жидкой фазе остается 12—13 % фтора. Фтористые соединения в газовой фазе представлены смесью HF и SiF_4 в мольном отношении 2:1 [241]. Дымовые газы, выходящие из барботажных концентраторов, содержат также пары фосфорной кислоты, что в конечном итоге приводит к образованию при абсорбции раствора кремнефтористоводородной кислоты, содержащего 2—3 % P_2O_5 в расчете на 10 %-ную H_2SiF_6 .

Баланс фтористых соединений

при упарке кислоты путем барботажа топочных газов (на 1 т исходной кислоты, содержащей 30 % P_2O_5) представлен в табл. 6,4.

Получаемая при упаривании ЭФК кремнефтористоводородная кислота не насыщена кремнием, и ее агрессивная способность по отношению к материалам выше, чем у кислоты, получаемой при абсорбции газов, содержащих главным образом тетрафторид кремния.

При упаривании ЭФК с 30 до 56 % P_2O_5 в жидкой фазе увеличивается фторное число (атомное отношение $F:Si=6,5-14$), что связано с выделением основной массы кремния в виде SiF_4 . Оставшийся

Таблица 6,2. Давление тетрафторида кремния в системе $H_2SiF_6-H_3PO_4-H_2SO_4-H_2O$

Состав раствора, %			Давление паров, кПа		Содержание в сухом воздухе, г/м ³	
F (общ.)	P_2O_5 (общ.)	SO_4	суммарное	SiF_4	SiF_4	F (общ.)
Температура 60 °C						
1,98	25,52	1,46	12,5	$0,2800 \cdot 10^{-3}$	0,0147	0,0112
2,27	32,08	2,24	10,8	$0,3866 \cdot 10^{-3}$	0,0199	0,0151
Температура 70 °C						
1,98	25,52	1,46	20,5	$0,6399 \cdot 10^{-3}$	0,0369	0,0280
2,28	32,08	2,24	18,7	$1,1999 \cdot 10^{-3}$	0,0676	0,0514
1,67	32,08	2,24	18,5	$0,8399 \cdot 10^{-3}$	0,0472	0,0359
1,67	39,84	2,43	17,9	$2,0131 \cdot 10^{-3}$	0,1123	0,0853
1,67	45,76	2,68	15,5	$2,5998 \cdot 10^{-3}$	0,1410	0,1072
Температура 80 °C						
1,98	25,52	1,46	29,3	$0,9599 \cdot 10^{-3}$	0,0621	0,0473
2,28	32,08	2,24	27,9	$1,9065 \cdot 10^{-3}$	0,1208	0,0915
1,67	32,08	2,24	27,1	$1,5599 \cdot 10^{-3}$	0,0978	0,0743
1,67	39,84	2,43	26,0	$2,1731 \cdot 10^{-3}$	0,1343	0,1021
1,67	45,76	2,68	22,5	$3,4530 \cdot 10^{-3}$	0,2040	0,1550
Температура 90 °C						
1,98	25,52	1,46	42,8	$2,2264 \cdot 10^{-3}$	0,1771	0,1346
2,28	32,08	2,24	39,5	$3,3997 \cdot 10^{-3}$	0,2559	0,1945
1,67	32,08	2,24	39,2	$3,0797 \cdot 10^{-3}$	0,2308	0,1754
1,67	39,84	2,43	34,4	$4,3596 \cdot 10^{-3}$	0,3038	0,2305
1,67	45,76	2,68	32,1	$9,4925 \cdot 10^{-3}$	0,6367	0,4854
Температура 100 °C						
1,98	25,52	1,46	57,5	$2,6131 \cdot 10^{-3}$	0,2773	0,2107
2,28	32,08	2,24	56,8	$6,5861 \cdot 10^{-3}$	0,6886	0,5233
1,67	32,08	2,24	59,1	$5,6929 \cdot 10^{-3}$	0,6271	0,4766
1,67	39,84	2,43	53,5	$6,6928 \cdot 10^{-3}$	0,6510	0,4948
1,67	45,76	2,68	50,1	$15,2921 \cdot 10^{-3}$	1,3906	1,0569
Температура 105 °C						
2,28	32,08	2,24	67,9	$10,6924 \cdot 10^{-3}$	1,4876	1,1306
1,67	32,08	2,24	68,3	$6,8661 \cdot 10^{-3}$	0,9668	0,2837
1,67	39,84	2,43	63,2	$10,3991 \cdot 10^{-3}$	1,2698	0,9650

Таблица 6.3. Равновесие жидкость — пар в системе $\text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Состав раствора, %			Давление пара, кПа			Содержание компонентов в сухом воздухе, г/м ³		
F (общ.)	P ₂ O ₅ (общ.)	суммарное	HF	SiF ₄	P ₂ O ₅	HF	SiF ₄	F (общ.)
Температура 95 °C								
1,52	50,5	55,2	$19,9183 \cdot 10^{-3}$	$21,8915 \cdot 10^{-3}$	$1,3865 \cdot 10^{-3}$	0,3854	2,2094	1,9759
1,06	50,5	54,9	$16,5453 \cdot 10^{-3}$	$12,0790 \cdot 10^{-3}$	$1,1599 \cdot 10^{-3}$	0,3183	1,2121	1,1855
Температура 100 °C								
1,52	50,5	63,7	$24,0646 \cdot 10^{-3}$	$30,6775 \cdot 10^{-3}$	$1,7998 \cdot 10^{-3}$	0,5714	3,8038	3,3142
1,06	50,5	63,7	$18,9184 \cdot 10^{-3}$	$15,7720 \cdot 10^{-3}$	$1,3599 \cdot 10^{-3}$	0,4492	1,9531	1,8497
0,91	52,8	58,0	$13,4789 \cdot 10^{-3}$	$14,8121 \cdot 10^{-3}$	$1,5332 \cdot 10^{-3}$	0,3840	2,2017	1,9689
0,3	52,8	58,0	$11,4657 \cdot 10^{-3}$	$11,0924 \cdot 10^{-3}$	$1,3599 \cdot 10^{-3}$	0,2362	1,1918	1,0927
0,3	55,68	50,5	$5,0796 \cdot 10^{-3}$	$3,9063 \cdot 10^{-3}$	$1,3465 \cdot 10^{-3}$	0,0893	0,3580	0,3456
Температура 105 °C								
1,52	50,5	71,2	$70,1808 \cdot 10^{-3}$	$0,4964 \cdot 10^{-1}$	$1,9598 \cdot 10^{-3}$	2,1278	7,8464	7,7383
1,06	50,5	72,4	$35,4771 \cdot 10^{-3}$	$0,3476 \cdot 10^{-1}$	$1,4665 \cdot 10^{-3}$	1,0947	5,5933	3,1153
0,91	52,8	69,2	$29,9308 \cdot 10^{-3}$	$0,2458 \cdot 10^{-1}$	$1,1466 \cdot 10^{-3}$	0,8316	3,5623	3,3855
0,3	52,8	69,2	$17,3452 \cdot 10^{-3}$	$0,1816 \cdot 10^{-1}$	$1,4665 \cdot 10^{-3}$	0,4819	2,6311	2,3748
0,3	55,7	64,7	$5,6795 \cdot 10^{-3}$	$0,1189 \cdot 10^{-1}$	$1,4532 \cdot 10^{-3}$	0,1382	1,5108	1,2315
Температура 110 °C								
1,52	50,5	87,1	$1,2916 \cdot 10^{-1}$	$0,7197 \cdot 10^{-1}$	$1,7732 \cdot 10^{-3}$	8,0832	23,4874	24,7919
1,06	50,5	87,1	$0,4724 \cdot 10^{-1}$	$0,4142 \cdot 10^{-1}$	$1,7465 \cdot 10^{-3}$	2,9561	13,5190	12,6582
0,91	52,8	81,6	$0,2479 \cdot 10^{-1}$	$0,3870 \cdot 10^{-1}$	$1,8532 \cdot 10^{-3}$	1,1250	9,1322	7,7255
Температура 115 °C								
0,91	52,8	89,3	$0,4557 \cdot 10^{-1}$	$0,1921 \cdot 10^{-1}$	$1,8532 \cdot 10^{-3}$	2,3905	19,6368	17,5284
0,3	52,8	89,3	$0,2888 \cdot 10^{-1}$	$0,1804 \cdot 10^{-1}$	$1,3199 \cdot 10^{-3}$	2,1485	6,9989	7,1405
0,3	55,7	82,4	$0,6600 \cdot 10^{-1}$	$0,2582 \cdot 10^{-1}$	$1,3866 \cdot 10^{-3}$	6,3506	7,7836	11,7042

в кислоте фтор связан в виде фторфосфорных кислот и комплексных соединений с алюминием, которые лимитируют дальнейшее выделение фтора в газовую фазу.

В случае упаривания кислоты, частично обесфторенной содой, атомное отношение F:Si в газовой фазе увеличивается по сравнению с упариванием необесфторенной кислоты

и достигает 8,5 против 5—6. При избытке кремния в жидкой фазе отношение F:Si становится равным 4, т. е. фтор присутствует в газовой фазе в виде тетрафторида кремния [242, 243].

6.1.2. Производство простого суперфосфата

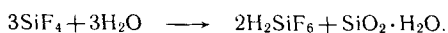
В операционных отделениях заводов простого суперфосфата при переработке апатитового концентрата и флотационного концентрата из фосфоритов Каратау в газовую фазу выделяется соответственно 40 и 37 % фтора, введенного с сырьем (табл. 6.5). Фтор в газовой фазе находится в виде тетрафторида кремния [241]. При гранулировании суперфосфата выделяется 10—15 % фтора от количества, введенного с суперфосфатом.

Кремнефтористоводородная кислота, получаемая при улавливании

Таблица 6.4. Баланс фтора при концентрировании ЭФК

Приход фтора	кг	Расход фтора	кг	%
С фосфорной кислотой (1,9 % F)	19,00	С упаренной кислотой (54 % P ₂ O ₅ ; 0,4 % F) В газовой фазе	2,22	11,7
			16,78	88,3
Итого:	19,00	Итого:	19,00	100,0

фтора из газов, отходящих из суперфосфатных камер, насыщена кремнегелем:



Эта кислота является достаточно чистой (содержание P_2O_5 0,05 % в расчете на 10 %-ную H_2SiF_6), и ее используют в производстве различных фтористых солей (фторид алюминия, криолит, кремнефториды натрия и калия и др.).

Фтор, выделяющийся при транспортировании суперфосфата на склад, складском вызревании и гранулировании, не используют, поскольку фосфорсодержащие газы сильно разбавлены и загрязнены суперфосфатной пылью. Вместе с тем концентрация фтора в производственных помещениях значительно превышает санитарные нормы. С целью уменьшения выделения фтористых соединений при складском вызревании в суперфосфатный смеситель добавляют сульфат натрия (20 кг/т). Введение этой соли в удобрения снижает выделение фтора в 5 раз [242].

6.1.3. Производство двойного суперфосфата

Баланс фтора при получении двойного суперфосфата (1,1 % F, выход суперфосфата 3,1 масс. ч. на 1 масс. ч. апатитового концентрата) камерным методом показан в табл. 6,6.

При получении двойного суперфосфата камерным методом выделяется около 10 % фтора от введенного. Из этого количества более половины фтора теряется в операционном отделении, около 46 % — при гранулировании и около 1 % — при хранении суперфосфата на складе (разбрасывании и перелопачивании).

Фтор, улавливаемый в операционном отделении и при гранулировании, не используется. Образующиеся при абсорбции разбавленные растворы кремнефтористоводородной кислоты направляют на станцию нейтрализации.

В производстве двойного суперфосфата камерным методом для связывания фтора может быть применен сульфат натрия. Его подают в хранилище фосфорной кислоты.

Таблица 6,5. Распределение фтора при производстве простого суперфосфата из апатитового концентрата и флотоконцентрата Каратау

Точки контроля	Содержание фтора		
	кг на 1 т сырья	% от фтора, введенного с сырьем	кг на 1 т P_2O_5 (усв.)
Сырье — апатитовый концентрат			
Суперфосфат	18,60	60,0	50,28
Газовая фаза:			
всего	12,40	40,0	33,52
при абсорбции	12,09	39,0	32,68
при разбрасывании	0,19	0,6	0,50
при перелопачивании	0,12	0,4	0,34
Итого:	31,0	100,0	83,8
Сырье — флотоконцентрат Каратау			
Суперфосфат	17,30	63,0	67,50
Газовая фаза:			
всего	10,20	37,0	39,50
при абсорбции	9,93	36,0	38,44
при разбрасывании	0,16	0,6	0,64
при перелопачивании	0,11	0,4	0,42
Итого:	27,5	100,0	107,0

В этом случае выделение фтора в газовую фазу при складском выزревании суперфосфата снижается в 5—6 раз.

По поточному методу двойной суперфосфат вырабатывают из неупаренной ЭФК, получаемой из апатитового концентрата. Во 2-й фазе используют флотоконцентрат фосфоритов Кингисеппского месторождения или апатитовый концентрат. В этом процессе фтор в основном выделяется в газовую фазу при сушке суспензии в распылительной сушилке и сушильном барабане или при совмещении этих стадий в аппарате БГС (табл. 6,7). При сушке выделяется 55—57 % фтора, введенного со вторичным фосфатом и экстракционной фосфорной кислотой. Причем при двухстадийном варианте сушки около 40 % фтора выделяется из распылительной сушилки и около 17 % — из барабанной сушилки [241]. Выход суперфосфата (1,5 % F) составляет 2,15 масс. ч. на 1 масс. ч. вторичного фосфата.

В газовой фазе фтор находится в виде тетрафторида кремния и фторида водорода в мольном соотноше-

нии примерно 2:1. Результаты обследований опытно-промышленных установок, выполненных в НИУИФ, однако, свидетельствуют, что состав фтористых соединений в газовой фазе сильно зависит от исходного сырья.

Опытно-промышленные испытания процесса получения двойного суперфосфата из чилисайской ЭФК и чилисайского флотоконцентрата во 2-й фазе показали, что при общей степени выделения фтора из сырья 50—55 % мольное соотношение $\text{HF}:\text{SiF}_4$ в газовой фазе при сушке суспензии двойного суперфосфата колеблется от 7 до 15.

При получении в аппаратах БГС фосфорного удобрения медленного действия, для которого требуется пониженный по сравнению с двойным суперфосфатом расход ЭФК на 1 т вторичного фосфата, выделение фтора на стадии сушки пульпы также уменьшается и не превышает 30—35 % от введенного с исходными компонентами.

Из сравнения распределения фтора в производстве двойного суперфосфата по камерному и поточному методу видно, что степень выделения фтора на 1 т первичного апатитового концентрата находится на одном уровне — около 20 кг/т. Однако в производстве суперфосфата камерным методом продукционный фтор получают в основном при вакуум-

Таблица 6,6. Баланс фтора при получении двойного суперфосфата камерным методом (на 1 т вторичного сырья)

Приход фтора	кг	Расход фтора	кг	%
С апатитовым концентратом (3,02 % F)	30,2	С суперфосфатом	34,7	89,8
С упаренной кислотой (2100·0,004)	8,4	В газовой фазе:		
		всего	3,9	10,2
		в операционном отделении	2,1	
		при гранулировании	1,8	
Итого:	38,6	Итого:	38,6	100

Таблица 6,7. Распределение фтора при получении двойного суперфосфата поточным методом (на 1 т вторичного сырья)

Приход фтора	кг	Расход фтора	кг	%
С вторичным фосфатом (2,8 % F)	28,0	В суперфосфате	32,3	42,8
С экстракционной фосфорной кислотой (2500·0,019)	47,5	В газовой фазе:		
		всего	43,2	57,2
		из распылительной сушилки	30,4	
		из сушильного барабана	12,8	
Итого:	75,5	Итого:	75,5	100,0

концентрировании ЭФК, где образуется чистая кремнефтористоводородная кислота. При производстве двойного суперфосфата поточным методом фтористые газы, выделяю-

Таблица 6,8. Распределение фтора при производстве аммофоса (на 1 т дигидратной ЭФК)

Точка контроля	Содержание фтора		
	кг на 1 т сырья	% от фтора, введенного с сырьем	кг на 1 т P_2O_5 (усв.)
В продукте	16,92	94,0	56,4
В газовой фазе:			
всего	1,08	6,0	3,6
при нейтрализации	0,36	2,0	1,2
при сушке и грануляции	0,72	4,0	2,4
Итого:	18,0	100,0	60,0

Таблица 6,9. Распределение фтора при производстве сложных и сложно-смешанных удобрений

Точка контроля	Содержание фтора		
	кг на 1 т сырья	% от фтора, введенного с сырьем	кг на 1 т P_2O_5 (усв.)
Нитроаммофоска (на 1 т упаренной ЭФК)			
В продукте	3,2	80,0	5,92
В газовой фазе, всего	0,8	20,0	1,48
аммонизация	0,2	5,0	0,37
сушка	0,6	15,0	1,11
Итого:	4,0	100,0	7,4
Нитрофоска (на 1 т апатита)			
В продукте	29,14	94,0	77,08
В газовой фазе, всего	1,86	6,0	4,92
разложение и аммонизация	1,55	5,0	4,10
сушка	0,31	1,0	0,82
Итого:	31,0	100,0	82,0
Сложно-смешанные удобрения (на 1 т суперфосфата)			
В продукте	13,5	88,0	28,8
В газовой фазе	1,5	12,0	3,2
Итого:	15,0	100,0	32,0

щиеся на стадии сушки продукта, загрязнены соединениями фосфора (в основном пыль двойного суперфосфата). В результате получаемая при абсорбции кремнефтористоводородная кислота содержит 0,5—1,5 % P_2O_5 и другие примеси.

6.1.4. Производство аммофоса

Количество фтора, выделяющегося на всех стадиях технологического процесса производства аммофоса, невелико и составляет 2—4 % от введенного с ЭФК (табл. 6,8), поэтому фтористые соединения не используют.

6.1.5. Производство других сложных удобрений

Распределение фтора в производстве нитроаммофоски ($N:P_2O_5:K_2O = 17:17:17$), нитрофоски (11:11:11) и сложно-смешанных удобрений (11:11:11), получаемых смешением простого суперфосфата, аммиачной селитры и хлорида калия, представлено в табл. 6,9. Фтористые соединения, выделяющиеся в этих производствах, не используют, так как выход их невелик и газовая фаза загрязнена пылью получаемых продуктов.

6.1.6. Производство обесфторенных фосфатов

В процессах получения кормового трикальцийфосфата выделяется более 80 % фтора, содержащегося в фосфатном сырье: кольском апатитовом концентрате, фосфорите Каратау или ковдорском апатитовом концентрате (табл. 6,10).

В производстве кормового трикальцийфосфата в газовой фазе 90—92 % фтора находится в виде фтористого водорода. Остальное количество фтора присутствует в виде тетрафторида кремния. Газовый поток выносит из обжиговых печей также пылевидную фракцию трикальцийфосфата, исходного продукта и гидроксилапатита. Содержание пыли в газах после очистки

достигает 0,2—1 г/м³. Фтористые соединения, содержащиеся в дымовых газах, улавливают раствором фторида аммония или известковым молоком и перерабатывают на фториды натрия и кальция.

6.1.7. Переработка фосфогипса

В процессе переработки форфогипса в диоксид серы и оксид кальция или цементный клинкер исходный

Таблица 6.10. Распределение фтора в производстве кормового трикальцийфосфата (на 1 т исходного сырья)

Точка контроля	Содержание фтора		
	кг на 1 т сырья	% от фтора, введенного с сырьем	кг на 1 т Р ₂ O ₅ (усв.)
Сырье — кольский апатитовый концентрат			
В продукте (0,2 % F)	2,2	6,8	5,2
В газовой фазе	28,8	93,2	71,0
Итого:	31,0	100,0	76,2
Сырье — фосфорит Каратау			
В продукте	2,0	7,5	7,0
В газовой фазе	25,0	92,5	89,5
Итого:	27,0	100,0	96,5
Сырье — ковдорский апатитовый концентрат			
В продукте	2,0	20,0	5,6
В газовой фазе	8,0	80,0	22,2
Итого:	10,0	100,0	27,8

Таблица 6.11. Баланс фтора при сушке и обжиге фосфогипса (на 1 т сырья)

Приход	кг	Расход	кг	%
С влажным фосфогипсом	2,25	С клинкером	0,63	28,1
		С газовой фазой:		
		всего	1,62	71,9
		при сушке	1,13	50,1
		при обжиге	0,49	21,8
Итого:	2,25	Итого:	2,25	100,0

материал подвергают термохимической обработке: сушке при 170—180 °С и термическому разложению при 1200—1400 °С. На этих стадиях фтор, содержащийся в нем главным образом в виде фторидов, а также кремнефторидов металлов, удаляется в газовую фазу.

В процессе опытно-промышленных испытаний было показано [242], что при сушке фосфогипса в газовую фазу выделяется 50,1 % фтора. При обжиге шихты происходит дополнительное улетучивание фтора (22 % от введенного с сырьем). На стадии сушки 88 % фтора присутствует в виде HF и 12 % в виде SiF₄. При обжиге около 93 % фтора содержится в газовой фазе в виде фторида водорода.

Содержание фтора в сыром фосфогипсе (влажность — 40 %) составляет в среднем 0,225 %, в сухом — 0,383 %. Концентрация фтора в газовой фазе низкая, в ней содержится пыль фосфогипса, поэтому использовать фтористые соединения в этом случае весьма затруднительно. Для уменьшения степени выделения фтора перспективно его связывание путем добавления к фосфогипсу 2—3 % извести, метасиликата натрия и других компонентов, действие которых наиболее эффективно при сушке. Баланс фтора при сушке и обжиге фосфогипса приведен в табл. 6,11 [241].

В табл. 6,12 приведен состав фтористых соединений и концентрации фтора в газах, образующихся на различных стадиях переработки фосфатного сырья.

6.1.8. Методы повышения степени извлечения фтора из фосфатного сырья

Большое разнообразие видов фосфатного сырья и процессов его переработки потребовало создания новых методов извлечения фтора, из экстракционной фосфорной кислоты, получаемой из бедных фосфоритов, азотнофосфорнокислых растворов, а также процессов более глубокого удаления фтора при концентрировании ЭФК на основе апатитового концентрата.

При переработке фосфоритов Каратау в ЭФК фтор не может быть извлечен традиционным методом при упаривании, так как в кислоту из этого фосфатного сырья переходит большое количество примесей, в особенности магния, что исключает возможность эффективно проводить процесс ее концентрирования.

Таблица 6.12. Состав фтористых соединений и концентрация фтора в газовой фазе при производстве фосфорных удобрений

Продукт	Исходное сырье	Точка контроля	Поступление на абсорбцию, тыс. м ³ /ч	Фтористый компонент		Степень выделения фтора, %
				состав	содержание, г/м ³	
Простой суперфосфат	Апатитовый концентрат Фосфоритная мука Каратау	Суперфосфатная камера	7—10	SiF ₄	12—25,0 ¹⁾	40 ²⁾
		То же	7—10	SiF ₄	10,2—20,5 ¹⁾	37 ²⁾
Простой гранулированный суперфосфат	Простой порошковидный суперфосфат из апатитового концентрата То же, из фосмуки Каратау	Барабан для сушки гранулированного суперфосфата	20—30	SiF ₄ , HF	1,0	0—15 ²⁾
		То же	20—30	SiF ₄ , HF	0,6	10—15 ²⁾
Двойной гранулированный суперфосфат	Упаренная ЭФК и апатитовый концентрат Двойной порошковидный суперфосфат	Суперфосфатная камера	7—10	SiF ₄ , 2HF	0,1—0,6	5 ²⁾
		Барабан для сушки гранулированного двойного суперфосфата	10—20	SiF ₄ , HF	0,3—0,9	4,6 ³⁾
	Неупаренная ЭФК и апатитовый концентрат	Барабанный гранулятор-сушилка	50—150	SiF ₄ , 2HF	2,5—3,5	55 ²⁾
		Распылительная сушилка	25—35	SiF ₄ , 2HF	3—4	55 ⁴⁾
ЭФК (дигидратный метод)	Апатитовый концентрат	Барабанная сушилка	25—35	SiF ₄ , 2HF	1—2	—
		Экстрактор	20—50	SiF ₄ , HF	0,1—0,2	3,5 ²⁾
		Вакуум-испаритель	10—15	SiF ₄ , HF	0,3—0,4	2,5 ²⁾
		Вакуум-фильтр, баковая аппаратура	10—15	SiF ₄ , HF	0,2—0,3	2,0 ²⁾
		Вакуум-выпарной аппарат	10	SiF ₄ , HF	6—10	64 ²⁾
		Барботажный концентратор	30	SiF ₄ , 2HF	3—5	70 ²⁾
Кормовой трикальцийфосфат	Ковдорский апатитовый концентрат Фосфоритная мука Каратау	Барабанная печь	50—60	HF, SiF ₄ (< 10 %)	0,5—0,7	80 ²⁾
		Циклонная печь	30—40	HF, SiF ₄ (< 10 %)	2—3	92,5 ²⁾

¹⁾ Верхний предел при работе одной суперфосфатной камеры стандартной мощности, нижний — двух.
²⁾ От содержания в исходном сырье (средняя величина из результатов одного из обследований производства). ³⁾ От введенного с ЭФК и вторичным фосфатом. ⁴⁾ Суммарно из распылительной и барабанной сушилок.

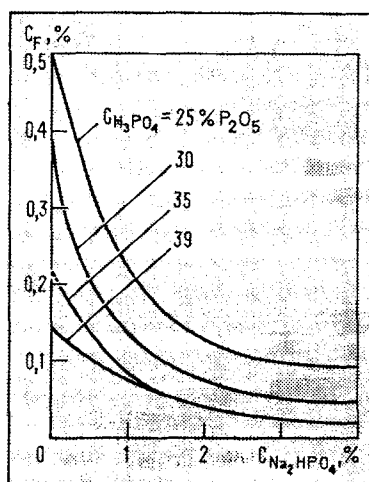
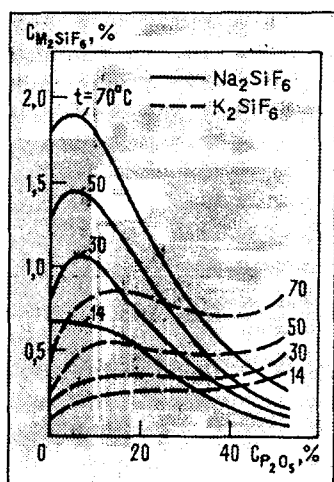
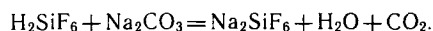


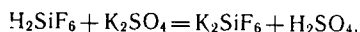
Рис. 6-1. Растворимость кремнефторидов натрия и калия в фосфорной кислоте при различных температурах [15]

Рис. 6-2. Растворимость кремнефторида натрия в растворах мононатрийфосфата в фосфорной кислоте различной концентрации при 50 °C

ЭФК, получаемая из фосфоритов Каратау, содержит 20—22 % P_2O_5 , 1,6—1,7 % F, 1,65—1,9 % MgO [154]. Добавлением к кислоте солей щелочных металлов можно снизить содержание фтора до 0,5 %, поскольку кремнефториды натрия и калия обладают низкой растворимостью в растворах фосфорной кислоты (рис. 6-1, 6-2). Наиболее целесообразно для осаждения использовать карбонаты и сульфаты натрия или калия, так как применение хлоридов приводит к разрушению высоколегированных сталей, используемых для производства ЭФК. Норма осадителя составляет 140—150 % от стехиометрии при использовании соли натрия по реакции



Вследствие более низкой растворимости соответствующей соли калия ее расход не превышает 105—110 % от стехиометрии:



Используя метод осаждения кремнефторидов, можно достигнуть степени извлечения фтора из ЭФК, получаемой на основе бедных фосфо-

ритов, 45—50 кг/т P_2O_5 , что соответствует выделению фтора при упаривании кислоты из апатитового концентрата.

Способ осаждения кремнефторидов натрия и калия из ЭФК проверен на опытных установках и внедрен в промышленных условиях [237].

ЭФК предварительно отстаивают от взвеси фосфогипса, причем его содержание в кислоте падает до 0,1—0,15 г/л. В осветленный раствор вводят соду (или поташ, сульфат калия). Осаждение кремнефторидов ведут в течение 20 мин. Полученную суспензию сгущают до соотношения Т:Ж = 1:4 и подвергают гидроциклонированию для очистки от гипса. Кремнефторид фильтруют на барабанном вакуум-фильтре или центрифуге непрерывного действия и промывают водой от раствора фосфорной кислоты. Для получения кремнефтористых солей высокого качества используют обработку осадка 2—3 %-ным раствором азотной кислоты. Получаемые соли содержат 95—97 % основного вещества. Обесфторенную фосфорную кислоту состава: 18—22 % P_2O_5 , 0,5 % F, 2,2—2,3 % MgO и до 1,0 % полуторных оксидов аммонизируют. Пульпу упаривают и высушивают.

Осаждение фтора из ЭФК в виде кремнефторидов щелочных металлов способствует более полному выделению из кислоты гипса, сульфат-иона (последний может быть связан добавлением стехиометрически рас-

считанного количества фосфорита). Аммофос на обесфторенной кислоте получается лучшего качества: содержание усвояемой и водной форм P_2O_5 увеличивается на 2—3 % [154]. Использование в производстве аммофоса обесфторенной кислоты упрощает абсорбцию отходящих газов, так как на 1-й ступени абсорбции в качестве абсорбционной жидкости может быть использована обесфторенная кислота, а на 2-й — вода вместо известкового молока.

Метод обесфторивания ЭФК путем осаждения малорастворимых кремнефторидов применим также к кислоте из ошурковских и белозиминских апатитов [240].

Повышения степени извлечения фтора при упаривании ЭФК, получаемой из апатитового концентрата, можно достигнуть применением дополнительной термической обработки кислоты.

При упарке ЭФК фтор выделяется в газовую фазу в виде тетрафторида кремния и фторида водорода. При изучении кинетики данного процесса [240] установлено, что скорость изменения концентрации фтора в фосфорной кислоте зависит от концентрации P_2O_5 .

Вначале (до содержания P_2O_5 38—40 %) фтор в газовую фазу выделяется в незначительной степени и концентрация его в кислоте возрастает. При увеличении содержания P_2O_5 до 45—47 % концентрация фтора в кислоте быстро убывает, молярное отношение $F:Si$ в газовой фазе имеет минимальное значение, близкое к 4. По достижении концентрации P_2O_5 47—51 % скорость выделения соединений фтора резко уменьшается, что связано в основном с нахождением части фтора в кислоте в виде фторфосфорных кислот и комплексов с алюминием. Содержание фтора в ЭФК не падает ниже 0,4—0,5 % (P_2O_5 — 54 %).

Разрушение металлфтор- и фторфосфатных соединений возможно под действием более высоких температур, например температуры упарки (100—120 °C) [243]. Это достигается и введением в кислоту кремнезема с развитой удельной поверхностью, облегчающего улетучивание фтора в виде тетрафторида кремния. Эффективна также продувка кислоты горячими газами или водным паром, уменьшающими парциальное давление паров фтористых соединений над растворами фосфорной кислоты.

При упарке 52—54 %-ной (по P_2O_5) фосфорной кислоты из апатитового концентрата до содержания P_2O_5 70—72 % фтор улетучивается в газовую фазу главным образом в виде HF (молярное отношение $F:Si$ в газовой фазе не менее 34) [241]. Содержание фтора в кислоте снижается до 0,07—0,1 %. Этот процесс дает возможность выделить из ЭФК более 80 % фтора (рис. 6-3).

Содержание фтора в ЭФК (54 % P_2O_5) до 0,2 и 0,15 % (рис. 6-4) может быть снижено при упаривании кислоты под вакуумом с одновременным введением в раствор водяного пара (0,5—0,8 кг/т P_2O_5) или активного кремнезема (кизельгур, белая сажа, белакс, аэросил и т. п.). Норма последнего составляет 3—5 кг SiO_2 на 1 т кислоты — из расчета 150—200 % от стехиометрии на образование тетрафторида кремния [244].

Значительно интенсифицировать процесс обесфторивания ЭФК позволяет проведение процесса в аппаратах пенного типа, при контакте кислоты с горячим воздухом или топочными газами (150—350 °C). При добавке кремнегеля и расходе газа 4000—5000 м³/т кислоты обесфторивание протекает в течение 3—4 мин. Остаточное содержание фтора снижается до 0,15 (концентрация P_2O_5 — 55—60 %). Расход природного газа на обесфторивание составляет 30—35 м³/т P_2O_5 . Принципиальная схема процесса обесфторивания ЭФК данным методом показана на рис. 6-5. Фтор в отходящих газах находится в виде тетрафторида кремния.

Извлечение фтора при азотно-кислотной переработке природных фосфатов представляет более сложную задачу, чем при производстве ЭФК сернокислотным способом.

При азотнокислотном разложении апатитового концентрата в газовую фазу выделяется незначительная часть фтора (3—4 % от поступающего с сырьем). В основном

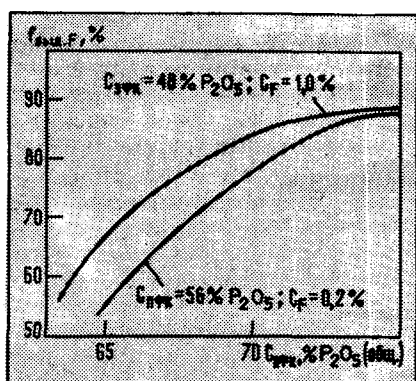


Рис. 6-3. Зависимость степени выделения фтора ($f_{\text{выд. F}}$) в газовую фазу от концентрации фосфорной кислоты при различном содержании в исходной кислоте P_2O_5 и F

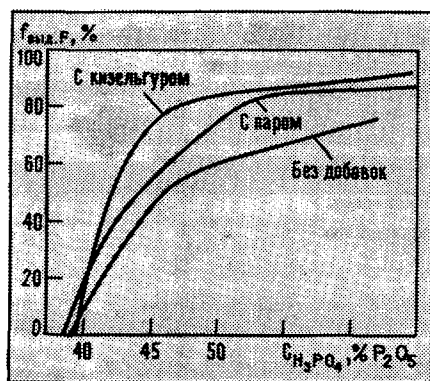


Рис. 6-4. Степень выделения фтора ($f_{\text{выд. F}}$) в газовую фазу при упаривании полугидратной ЭФК под вакуумом с введением водяного пара и кизельгура

(96—97 %) он переходит в азотно-фосфорнокислый раствор.

По схеме получения азофоски с вымораживанием нитрата кальция фтор может быть извлечен осаждением в виде кремнефторида натрия [245, 246].

В этом случае азотнофосфорнокислый раствор, содержащий 1,5—1,7 % фтора, подвергают охлаждению до температуры -10°C , при котором происходит кристаллизация тетрагидрата нитрата кальция. Одновременно в твердую фазу переходит часть фтора (20—30 % от содержания в азотнофосфорнокислом растворе) в виде малорастворимого в данных условиях $\text{CaSiF}_6 \times 2\text{H}_2\text{O}$. Тетрагидрат нитрата кальция отделяют от маточного раствора на барабанных вакуум-фильтрах, оборудованных фильтровальной перегородкой из металлической сетки. Кристаллы гексафторсиликата кальция, имеющие значительно меньший размер, проходят фильтровальную сетку и удаляются вместе с маточным раствором. Дигидрат кремнефторида кальция, окклюдируемый кристаллами нитрата кальция, удаляется из него промывкой осадка азотной кислотой, возвращаемой на разложение фосфатного сырья.

Из маточного раствора [после кристаллизации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], содержащего 80 % фтора в растворимом виде и 20 % фтора в твердом виде ($\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), содовым раствором осаждают кремнефторид натрия. Кристаллизацию Na_2SiF_6 ведут непрерывно в течение 1,5—2 ч при расходе Na_2CO_3 150—200 % от стехиометрически необходимого количества. Извлечение фтора из фосфатного сырья составляет 55—60 % (съем 45—50 кг/т P_2O_5). Получаемый кремнефторид натрия после фильтрации и промывки от маточного раствора содержит не менее 95 % основного вещества. Обесфторенный азотнофосфорнокислый раствор с концентрацией 0,3—0,4 % фтора используется в производстве удобрений.

6.1.9. Съем фтора в производствах удобрений

Анализируя данные по распределению фтора в производстве фосфорных удобрений, нельзя не прийти к выводу, что наиболее целесообразно получать кремнефтористоводородную кислоту в производствах простого суперфосфата, ЭФК (на стадии упаривания), двойного суперфосфата поточным методом.

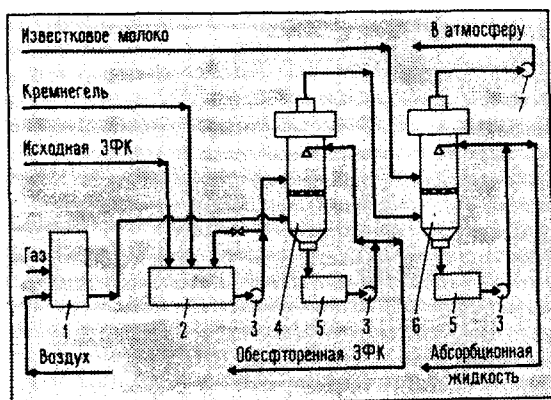


Рис. 6-5. Принципиальная схема обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты контактированием с топочными газами с добавкой кремниевых соединений:

1 — топка; 2 — сборник ЭФК; 3 — центробежный насос; 4 — пенный аппарат для обесфторивания; 5 — циркуляционный сборник; 6 — абсорбер фтористых газов; 7 — вентилятор

Именно фтор от этих производств используется для выпуска фтористых соединений. Частично используется также фтор, выделяющийся при получении кормового трикальцийфосфата гидротермическим методом. На остальных стадиях производства удобрений концентрация фтора в газах невелика, они содержат большое количество посторонних примесей в виде пыли и тумана и подвергаются санитарной очистке.

На основе анализа фактического состояния работы заводов по выпуску минеральных удобрений, а также с учетом перспективных разработок по извлечению фтора из фосфатного сырья НИУИФ считает возможным достижение следующих съемов фтора в количествах, показанных в табл. 6,13 на 1 т P_2O_5 в ЭФК или азотнофосфорнокислом растворе либо на 1 т P_2O_5 (усв.) в удобрении.

6.2. Улавливание соединений фтора

Улавливание фтористых соединений при производстве удобрений дает возможность решить две важные задачи [247]. Первая задача заключается в снижении содержания фторида водорода и тетрафорида кремния в отходящих газах до норм, обеспечивающих соблюдение при рассеивании предельно допустимой концентрации этих веществ в приземном слое атмосферного воз-

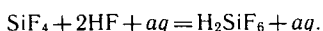
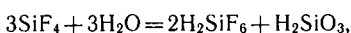
духа (см. разд. 8.5.1). Вторая задача сводится к утилизации фтористых газов, которые являются ценным сырьем для производства фтористых соединений, необходимых в различных отраслях промышленности и техники.

Фтористые газы в производстве фосфорных удобрений поглощают главным образом водой с получением кремнефтористоводородной кислоты, растворами фторида аммония и карбоната аммония, для санитарной очистки газов используют известковое молоко (1—2 % CaO). В некоторых случаях при создании замкнутых схем производства фтористых солей для улавливания фтористых соединений применяют маточные растворы, образующиеся при переработке растворов кремнефтористоводородной кислоты и фторида аммония во фторид алюминия и фторид натрия. Вообще говоря, возврат маточников от производства фтористых солей на абсорбцию газов позволяет организовать малоотходное производство фтористых соединений, однако нередко на практике повторное использование маточных растворов связано с большими затруднениями из-за присутствия в них примесей твердых частиц, кристаллизации из растворов различных солей, что приводит к нарушению нормальной работы абсорбционного оборудования. Поэтому для использования маточных растворов при

улавливании фтористых газов часто необходима их специальная и достаточно сложная обработка.

Кремнефтористоводородная кислота — основной продукт, образующийся при улавливании фтористых газов водой. Для ее получения абсорбцию ведут в одну, две или три ступени. Кремнефтористоводородная кислота в свободном состоянии неустойчива и существует только в растворах. В зависимости от стадии производства фосфорных удобрений получают кислоту концентрацией до 20 % H_2SiF_6 . Продукционная кислота, используемая в производстве фтористых солей и фторида водорода, имеет концентрацию 10—20 % H_2SiF_6 .

При водной абсорбции фтористых газов кремнефтористоводородная кислота образуется в соответствии со следующими уравнениями реакций [240]:



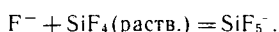
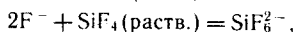
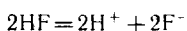
В первом случае образуется H_2SiF_6 , насыщенная кремнегелем, во втором — твердая фаза практически отсутствует. В растворах, содержащих кремнекислоту, возможно образование пентафторкремниевой кислоты [248]: $\text{SiF}_4 + \text{HF} = \text{H}^+ + \text{SiF}_5^-$, существование которой установлено при взаимодействии 10—20 %-ной H_2SiF_6 в интервале температур 30—70 °С с кремнекислотой. Фторное число (мольное отношение F:Si) в пентафторкремниевой кислоте равно 5.

Равновесие кремнефтористоводородной кислоты в растворах может быть описано следующим уравнением [249—251]: $5\text{SiF}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2[\text{SiF}_6]^{2-} + 2\text{H}[\text{SiF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^- + \text{SiF}_4 \times 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$.

В водных растворах кремнефтористоводородной кислоты, насыщенных SiO_2 равновесие зависит в основном от концентрации кислоты.

Таким образом, в растворах кремнефтористоводородной кислоты может одновременно существовать гексафторкремниевая кислота (фторное число 6), пентафторкремниевая кислота и комплекс $\text{SiF}_4 \cdot (\text{OH}_2)_2$, которые находятся в равновесии между собой. Содержание и устойчивость иона SiF_6^{2-} уменьшается под действием водородных ионов, особенно с повышением температуры. С повышением концентрации кислоты увеличивается содержание части комплексов с низким содержанием фтора $\text{SiF}_4(\text{OH}_2)_2$, доля SiF_6^{2-} уменьшается, в то же время доля $\text{SiF}_5(\text{OH}_2)^-$ проходит через максимум. Гидролиз гексафторсиликат-иона не завершается полным его разложением до кремниевой кислоты, а оседает на стадии образования $\text{SiF}_4(\text{OH}_2)_2$. В растворах кремнефтористоводородной кислоты, насыщенных кремнекислотой (фторное число 5), также существуют гексафторсиликат-ионы.

Кремнефтористоводородная кислота — одна из самых сильных кислот. Высокая концентрация ионов водорода в ее растворах обусловлена смещением вправо положения равновесия электролитической диссоциации HF в результате связывания ионов фтора в гексафторсиликат- или пентафторсиликат-ион:



Плотность растворов кремнефтористоводородной кислоты изменяется

Таблица 6,13. Съем фтора в производствах ЭФК и удобрений

Продукт	Съем фтора, кг/т P_2O_5	Содержание P_2O_5 в расчете на 10 %-ную H_2SiF_6 , %
Дигидратная ЭФК из апатитового концентрата (со стадии упаривания)	48—52	0,02—0,05
Полугидратная ЭФК из апатитового концентрата (со стадии упаривания)	30—35	0,02—0,05
Простой суперфосфат:		
из апатитового концентрата	29—30	0,05
из фосфоритов Каратау	34—35	0,05
Двойной суперфосфат (поточный метод, стадия сушки)	40	0,6—0,8
Дигидратная ЭФК из фосфоритов Каратау	45	Фтор выделяется в виде Na_2SiF_6
Азотнофосфорнокислый раствор (азотнокислотное разложение апатитового концентрата)	45	То же

в достаточно широких пределах (табл. 6,14) с повышением концентрации раствора [132].

Удельная теплоемкость растворов кремнефтористоводородной кислоты характеризуется следующими данными:

Концентрация H_2SiF_6 , %
Теплоемкость, кДж/(кг·К)

2 6 10 14 16 20
4,02 3,81 3,39 3,14 2,93 2,60

Кремнефтористоводородная кислота в парах диссоциирована на фторид водорода и тетрафторид кремния. По мере изменения концентрации фтора и кремния в растворе изменяются давление паров HF и SiF_4 и состав газовой фазы [132].

Для расчета движущих сил абсорбции (при улавливании фтористых газов водой) необходимы данные по равновесному давлению паров HF и SiF_4 над системами $\text{H}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$; HF— $\text{H}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{SiF}_6-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$; HF— H_2O , а при содержании в абсорбционных растворах фосфорной кислоты — над системами $\text{H}_2\text{SiF}_6-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{SiF}_6-\text{SiO}_2-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$.

Температурная зависимость давления пара HF и SiF_4 над растворами кремнефтористоводородной кислоты описывается уравнением Августа [242]:

$$\lg P = B - A/T,$$

Таблица 6,14. Плотность растворов кремнефтористоводородной кислоты при 20 °С

Плотность, кг/м ³	Содержание H_2SiF_6		Плотность, кг/м ³	Содержание H_2SiF_6	
	%	г/л		%	г/л
1008,0	1,0	10,08	1165,3	19,0	221,41
1024,2	3,0	20,32	1184,4	21,0	248,72
1040,7	5,0	52,04	1203,8	23,0	276,87
1057,6	7,0	74,03	1223,5	25,0	305,84
1074,7	9,0	96,72	1243,6	27,0	335,77
1092,2	11,0	120,14	1263,9	29,0	366,53
1110,0	13,0	144,30	1284,6	31,0	398,23
1128,1	15,0	169,22	1305,6	33,0	430,85
1146,6	17,0	194,90			

где P — давление пара соответствующего компонента, Па; T — температура, К; A и B — прямолинейные функции концентрации $F(\text{общ.})$ в растворе.

Зависимости A и B от концентрации $F(\text{общ.})$ в растворе (C) в пределах 3,80—12,60 % при температурах 30—70 °С показаны ниже [242, с. 17; 253].

Система $\text{H}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$ ($F:\text{SiO}_2=6$):

для HF $A=3440,70-34,9769C$; $B=10,3215-0,2041C$;

для SiF_4 $A=3276,53+11,3102C$; $B=9,1153+0,1440C$.

Система $\text{H}_2\text{SiF}_6-\text{SiO}_2-\text{HF}$ ($F:\text{SiO}_2=5$):

для HF $A=3999,13-88,5440C$; $B=12,3659-0,2679C$;

для SiF_4 $A=4383,24-70,3337C$; $B=12,6893-0,1523C$.

Система HF— $\text{H}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$ ($F:\text{SiO}_2=7$):

для HF $A=3440,70-34,9769C$; $B=11,1219-0,0479C$.

Система $\text{H}_2\text{SiF}_6-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ($F:\text{SiO}_2=6$; $\text{P}_2\text{O}_5=1-3\%$):

для HF $A=2926,15-61,5255C$; $B=9,2546-0,1366C$;

для SiF_4 $A=4173,31-70,1203C$; $B=11,6711-0,1146C$.

Система $\text{H}_2\text{SiF}_6-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ($F:\text{SiO}_2=5$; $\text{P}_2\text{O}_5=3\%$):

для HF $A=4029,24-110,3275C$; $B=12,4576-0,3357C$;

для SiF_4 $A=3696,70+89,9584C$; $B=10,3971+0,3929C$.

Результаты расчетов, получаемые по этим формулам, показывают, что по мере снижения фторного числа (мольного отношения $F:\text{Si}$) в растворе уменьшается отношение HF: SiF_4 в газовой фазе. При увеличении содержания P_2O_5 в растворе парциальное давление HF снижается и увеличивается давление SiF_4 .

В области низких концентраций кремнефтористоводородной кислоты давление паров HF и SiF_4 в системе $\text{H}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$ при температурах 50—70 °С может быть рассчитано по следующим зависимостям [254, 255]:

Растворы с мольным отношением $F:\text{SiO}_2=6$:

для HF при $F(\text{общ.})=0,02-0,12\%$ $A=$

$=33,10,81+1364,21C$; $B=9,2271+6,5337C$;

для HF при $F(\text{общ.})=0,13-2,08\%$ $A=$

$=3639,78-202,358C$; $B=10,6630-0,3042C$;

для SiF_4 при $F(\text{общ.})=0,99-2,08\%$ $A=$

$=3728,92-19,8349C$; $B=9,7545+0,3294C$.

Растворы с мольным отношением $F:\text{SiO}_2=5$:

для HF при $F(\text{общ.})=0,02-0,24\%$

$A = 3047,15 + 3196,1C$; $B = 8,3838 + 12,0305C$;
для HF при $F(\text{общ.}) = 0,25 - 1,975\%$
 $A = 3941,0 + 13,2546C$; $B = 11,7164 + 0,1224C$.

Предложены [256] эмпирические уравнения для определения парциального давления HF и H_2O (мм рт. ст.) при температурах 25, 40, 60 и 75 °C для растворов с концентрацией HF (C) 2—30 %. Представленные ниже уравнения соответствуют экспериментальным данным со средней погрешностью 2 % для фторида водорода и 1 % для паров воды: Для 25 °C $\lg (P_{\text{HF}} + 0,172) = -0,72956 + +0,031541C$;

$\lg (34,14 - P_{H_2O}) = 1,00817 + 0,010473C$.

Для 40 °C $\lg (P_{\text{HF}} + 0,455) = -0,31390 + +0,03489C$;

$\lg (70,95 - P_{H_2O}) = 1,20161 + 0,013532C$.

Для 60 °C $\lg (P_{\text{HF}} + 1,465) = 0,18759 + +0,033478C$;

$\lg (212,1 - P_{H_2O}) = 1,7957 + 0,01029C$.

Для 75 °C $\lg (P_{\text{HF}} + 3,012) = 0,50190 + +0,033194C$;

$\lg (368,3 - P_{H_2O}) = 1,9076 + 0,013475C$.

Теплота испарения HF, вычисленная по этим данным, из растворов с концентрацией 2—30 % составляет 45,1—46,8 кДж/моль [256, 257].

В более широком интервале концентраций HF (10—70 %) для расчета парциальных давлений компонентов над растворами фтористоводородной кислоты при температурах 25—75 °C можно пользоваться уравнением Августа [258, 259]:

$\lg P = B' - A'/T$,

где P — парциальное давление HF и H_2O , Па; A' и B' — коэффициенты, значения которых приведены в табл. 6,15.

Раствор фтористоводородной кислоты весьма агрессивен к большинству материалов, хотя и является слабой кислотой. При переработке

Таблица 6,15. Значения коэффициентов A' и B'

Концентрация HF, %	Давление HF		Давление H_2O	
	A'	B'	A'	B'
10	2610	10,1679	2225	10,9189
20	2605	10,6209	2235	10,8669
30	2500	10,7569	2247	10,7859
50	2120	10,4489	2386	10,7379
70	1830	10,4389	—	—

фосфатов растворы, содержащие 0,5—10 % HF, могут быть получены в производстве кормового трикальцийфосфата. Более концентрированные растворы HF получают при переработке кремнефтористоводородной кислоты в плавиковую кислоту и безводный фторид водорода.

Скорость перехода фтористых соединений в абсорбционный раствор подчиняется тем же закономерностям, что и скорость улавливания любого газообразного вещества жидкой фазой. Как известно, скорость перехода вещества пропорциональна степени отклонения от равновесия (разности концентраций фтора в одной из фаз и равновесной концентрацией). Помимо этого, скорость массообменного процесса пропорциональна поверхности соприкосновения фаз. В общем виде эта зависимость может быть представлена уравнением

$$G = KHSf \cdot \frac{(C_{\text{вх}} - C^*) - (C_{\text{вых}} - C^*)}{2,3 \lg \frac{(C_{\text{вх}} - C^*) - (C_{\text{вых}} - C^*)}{C_{\text{вых}} - C^*}},$$

где G — количество фтора, перешедшее из одной фазы в другую, кг/ч; K — коэффициент массопередачи, м/ч; H — рабочая высота абсорбционного аппарата, м; S — площадь поперечного сечения аппарата, m^2 ; f — удельная поверхность соприкосновения фаз на единицу объема аппарата; m^2/m^3 ; $C_{\text{вх}}$, $C_{\text{вых}}$ — концентрация фтора на входе в аппарат и на выходе из него, kg/m^3 ; C^* , C^* — равновесные концентрации фтора в газе, соответствующие конечной и начальной его концентрации в жидкости, kg/m^3 .

Из приведенного уравнения видно, что основными факторами, влияющими на скорость перехода фтора из газовой фазы в жидкую, являются коэффициент массопередачи, удельная поверхность соприкосновения фаз и движущая сила абсорбции. Эти факторы определяют конструктивные особенности аппаратов, применяемых для улавливания.

Еще 15—20 лет назад при сравнительно небольших фтористых выбросах была возможность снизить содержание фтора до необходимого уровня при помощи любых устройств для промывки газа. В настоящее время ситуация резко изменилась. Объем фторсодержащих выбросов современного предприятия

по производству удобрений может достигать 1 млн. м³/ч и более, количество воды, которое может быть использовано в системах абсорбции, снижается в связи с переходом предприятий на замкнутые водооборотные циклы, нормы по выбросам фтористых соединений перед их рассеиванием стали чрезвычайно жесткими (10 и менее миллиграммов на кубометр газа).

Правительством СССР издан ряд постановлений, определяющих общегосударственные мероприятия, направленные на ликвидацию существующего и предупреждение возможного загрязнения атмосферного воздуха. Эти постановления обязывают министерства и ведомства создавать высокоэффективные очистные установки с тем, чтобы содержание вредных веществ, в том числе и фтористых газов, во внешней среде не превышало установленных допустимых концентраций. Поэтому очистка фторсодержащих газов в производстве удобрений становится в достаточной мере сложной задачей.

При проведении абсорбции фтористых газов стремятся увеличить значение коэффициента массопередачи, поверхности соприкосновения фаз и движущую силу процесса.

Коэффициент массопередачи зависит от гидродинамических, физических и геометрических факторов. Его определяют экспериментальным путем с обработкой данных, как правило, при помощи теории подобия.

При изучении абсорбции фторида водорода и тетрафторида кремния методом единичной капли [260] были установлены особенности раздельного поглощения указанных фтористых газов, влияние паров воды на поглощение, исследовано также совместное поглощение HF и SiF₄ водой и различными водными растворами абсорбентов.

В отсутствие водяных паров коэффициент массопередачи фторида водорода резко возрастает при использовании для поглощения растворов аммиака, фторида аммония, поташа и других абсорбентов. Коэффициент массопередачи увеличивается также (в 3—7 раз) при изменении температуры абсорбции (с 20 до 75 °C).

При поглощении HF из смеси с парами воды коэффициент массопередачи уменьшается. Наибольшее влияние водяных паров наблюдается при мольном отношении H₂O: HF=6—8. Дальнейшее увеличение концентрации водяных паров (вплоть до насыщения) не оказывает существенного влияния на скорость абсорбции фторида водорода. Присутствие водяных паров значительно снижает эффективность различных поглотителей. Например, при использовании содового раствора (30—40 г/л) скорость переноса HF в жидкую фазу увеличивается всего в 1,2—

1,25 раза. Негативное влияние паров воды на абсорбцию HF объясняется туманообразованием и преимущественно склонностью фторида водорода к ассоциации в газовой фазе с образованием гидратов, которые поглощаются значительно хуже, чем безводный HF. Отмечено [260], что при концентрации HF в газовой фазе 2—4 г/м³ массоперенос лимитируется сопротивлением в жидкой фазе (химическое взаимодействие фторида водорода с абсорбционным раствором); при концентрации HF не менее 1,5 г/м³ основное торможение поглощения фторида водорода проявляется главным образом в газовой фазе, поэтому введение химических реагентов, в том числе и щелочей, не оказывает существенного влияния на скорость абсорбции (в особенности в присутствии водяного пара). Содержание HF менее 1,5 г/м³ — наиболее часто встречающийся на практике случай, следовательно, основное значение для повышения эффективности поглощения фторида водорода имеет увеличение поверхности контакта фаз за счет совершенствования технических характеристик применяемых аппаратов.

Сопротивление абсорбции сухого тетрафторида кремния сосредоточено в газовой фазе. Скорость абсорбции SiF₄ мало зависит от температуры [261]. Тетрафторид кремния поглощается водой хуже, чем фторид водорода. Абсорбция смеси HF и SiF₄ лимитируется сопротивлением в газовой фазе. Скорость абсорбции смеси HF и SiF₄ с мольным отношением 2:1 в 1,5 раза выше скорости поглощения тетрафторида кремния. Соотношение F:SiO₂, поддерживаемое в газовой фазе, в жидкой фазе не сохраняется, а увеличивается, что объясняется большей скоростью абсорбции HF по сравнению с SiF₄. Факт снижения коэффициента массопередачи при абсорбции в случае присутствия тетрафторида кремния по сравнению с поглощением чистого HF (0,1—29 г/м³) отмечен также при исследовании [242, с. 25] абсорбции фтористых газов водой в трубке с орошаемой стенкой и в дисковой колонне. Поглощение HF протекает со скоростью в 1,9, смеси (2HF+SiF₄) — в 1,15 раза большей, чем поглощение аммиака водой.

6.3. Абсорбционные аппараты и схемы

Абсорбционные аппараты, используемые для улавливания фторсодержащих газов в промышленности минеральных удобрений, прошли большой путь развития от малоинтенсивных и малопроизводительных устройств к абсорберам с высокой эффективностью, позволяющих обрабатывать большие количества газа

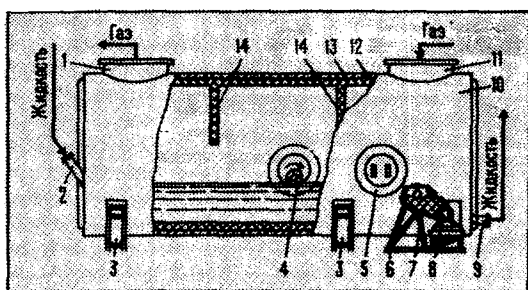


Рис. 6-6. Схема абсорбционной двух-валковой камеры:

1 — штуцер для вывода газа; 2 — ввод жидкости; 3 — опоры; 4 — вращающийся валок; 5 — люк; 6 — рама под привод; 7 — клиноременная передача; 8 — электродвигатель; 9 — выход кислоты; 10 — корпус; 11 — штуцер для ввода газа; 12 — футеровка; 13 — гуммирование; 14 — перегородки

и постоянно вытесняющих своих предшественников.

Тем не менее на предприятиях наряду с новейшими аппаратами используются традиционные системы очистки газов, например скрубберы Дойля, механические абсорберы, полые распыливающие аппараты, веерные абсорберы, насадочные колонны. За последние 15 лет широкое распространение получили также абсорберы Вентури, пенные скоростные аппараты, абсорберы с псевдоожиженной насадкой, аэромиксы и др.

6.3.1. Механические абсорберы

Механические абсорберы применяют в производстве простого суперфосфата. Абсорбционные камеры с валками орошаются в замкнутом цикле с выводом образующейся кислоты в предыдущую ступень абсорбции. Валковые абсорбционные камеры (рис. 6-6) в результате исследований, проведенных в НИУИФе и НИИхиммаше, и конструктивных разработок Гипрохима значительно усовершенствованы. Для камер установлена наиболее эффективная конфигурация разбрызгивающего вала, выполняемого из высоколегированной стали или фаолита.

Длина камеры 8,0 м, ширина 3,0 м, общая высота 3,2 м, высота над уровнем кислоты 2 м. Фтористые газы (расход 15—20 тыс. м³/ч, содержание фтора 20—25 г/м³) входят в камеру через штуцер диаметром 1,42 м. Внутри камера разделена на секции двумя разбрызгивающими валками, приводимыми в движение электродвигателями мощностью 28 кВт, через клиноременную передачу. Частота вращения каждого вала — 435 об/мин. Валки

установлены на расстоянии 2,5 м друг от друга поперек абсорбционной камеры таким образом, чтобы лопасти были погружены в жидкость на глубину 30—50 мм; при вращении они захватывают жидкость и разбрызгивают ее. Общий объем камеры 38 м³; абсорбционный объем 20 м³; объем, предназначенный для брызгоулавливания, 10 м³; объем, занимаемый кремнефтористоводородной кислотой, 7,5 м³. Воду подают в камеру через штуцер, расположенный на противоположной стороне по отношению к выводу кислоты. Корпус аппарата изготовлен из углеродистой стали, гуммирован и футерован.

Схема абсорбционного отделения цеха простого суперфосфата, в котором применяют этот аппарат, приведена на рис. 6-7.

Газы, отходящие от суперфосфатной камеры, поступают в сдвоенную абсорбционную камеру валкового типа. Камеры соединены друг с другом газоходом. Выходящие из камеры фтористые газы дополнительно промывают водой в распыливающем скруббере. Абсорбер и промывную башню орошают в противоточном режиме. Для подпитки системы абсорбции используют техническую воду или воду, образующуюся после очистки фтористых стоков на станции нейтрализации. Воду подают в распыливающий скруббер. Вытекающую из скруббера слабую (2—3 %-ную) кремнефтористоводородную кислоту для закрепления центробежным насосом подают в абсорбционную камеру. Продукционную 10—12 %-ную кислоту из абсорбционной камеры перекачивают в приемные емкости производства фтористых солей.

Высокое содержание кремния в газах, отходящих из суперфосфатных камер, приводит к образованию при абсорбции кремнегеля, оседающего в газоходах и на внутренних устройствах. Для уменьшения отложения осадков применяют орошаемые водой газоходы, которые снабжены форсунками для смыва кремнегеля. Абсорбционную систему периодически отключают для очистки от кремнегеля, оседающего на дно камер и промывной башни [262].

Для просасывания газов через абсорбционную систему используют вентилятор ВД-12 производительностью 30—50 тыс. м³/ч с напором 22 кПа.

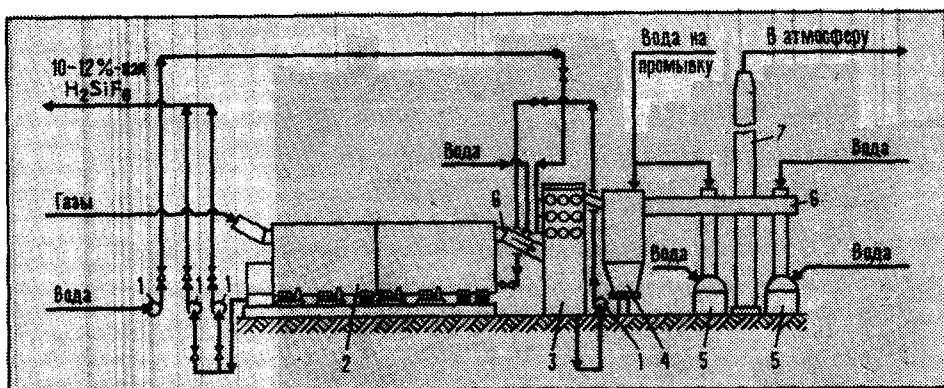


Рис. 6-7. Схема узла абсорбции цеха простого суперфосфата с применением абсорбционной камеры:

1 — насосы; 2 — двойной механический абсорбер; 3 — распыливающий абсорбер; 4 — брызгоотделитель; 5 — вентилятор; 6 — орошаемый газоход; 7 — высотная труба

Механические абсорберы отличаются рядом существенных недостатков. Основной из них — низкая степень улавливания фтора. Минимально достигнутая концентрация фтора на выходе 100 мг/м³. На некоторых заводах, имеющих одинаковые схемы абсорбции и аппаратуру, тем не менее отмечена [242] различная концентрация фтора в газах перед их выбросом в атмосферу. Это можно объяснить недостаточно налаженной работой оборудования. С расширением мощности производства требуется снижение остаточной концентрации фтора или увеличение высоты выпускных труб.

Механические абсорберы громоздки, сложны в эксплуатации. Необходима их частая остановка для чистки.

6.3.2. Распыливающие полые скоростные скрубберы

Распыливающие скрубберы широко используют в цехах, выпускающих гранулированные простой и двойной суперфосфаты, для улавливания фтористых соединений в отделениях экстракции и выпарки фосфорной кислоты [263].

Для улавливания фтора из газов после вакуум-выпарных аппаратов

и вакуум-испарителей применяют полые башни, которые устанавливают перед поверхностными конденсаторами или конденсаторами смешения.

Коэффициент массопередачи в полых распыливающих скрубберах составляет 500—1000 ч⁻¹ [242]. Полые абсорберы отличаются простотой конструкции, обладают низким гидравлическим сопротивлением. Направление факелов распыла в них может быть различным (сверху вниз, снизу вверх, вниз под углом). Наибольшую эффективность обеспечивает расположение форсунок в несколько ярусов.

На рис. 6-8 изображена схема скоростного распыливающего скруббера. Аппарат предназначен для щелочной абсорбции фтористых соединений из газов, отходящих от сушильных барабанов, распылительных сушилок и т. п., и для конденсации части водяных паров, содержащихся в газах. В скруббер поступает 170 000 м³/ч газов, содержащих до 0,16 г/м³ HF и SiF₄ в пересчете на фтор. Начальная температура газов 50—60 °С, конечная 40 °С. Скорость газов в аппарате 3,7 м/с. Степень извлечения фтора из газов 65—80 %. Сопротивление аппарата 980 Па.

На орошение скруббера идет 570 м³/ч раствора при 35 °С. Конечная температура орошающей жидкости 50 °С. Для распыления абсорбционного раствора скруббер оборудован форсунками (рис. 6-9), расположенными по высоте в три яруса по 6 форсунок

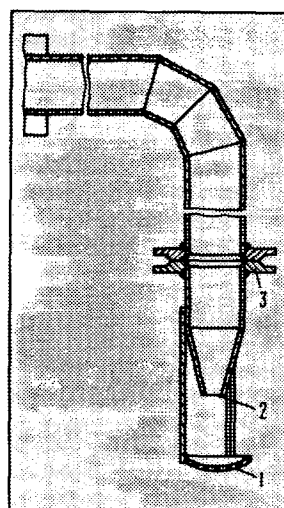
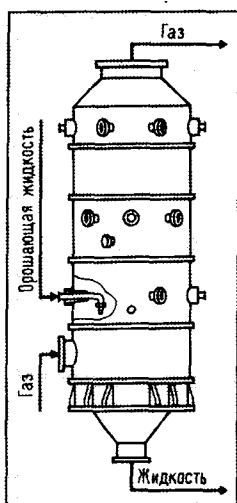


Рис. 6-8. Схема скоростного распыливающего скруббера

Рис. 6-9. Форсунка для распыления жидкости: 1 — отражатель; 2 — сопло; 3 — фланец

в каждом ярусе. Форсунки обеспечивают плотность орошения $35 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

Общая высота скруббера 19,5 м. Первый ряд форсунок расположен на высоте 7,0 м от нижнего конца аппарата, второй — на высоте 11,5 м, третий — на высоте 16 м. Диаметр скруббера в свету 4,6 м, диаметр штуцера для вывода очищаемого газа 2,2 м. Жидкость выходит из абсорбционного аппарата через сливное отверстие диаметром 0,63 м. Аппарат устанавливается вертикально с допустимыми отклонениями не более 1 мм на 1 погонный метр.

Распыливающая форсунка имеет внутренний диаметр 98 мм, диаметр сопла 28 мм. Ось сопла форсунки расположена на расстоянии 1,2 м от стенки аппарата. Скруббер изготовлен из углеродистой стали, гуммирован и по гуммировке защищен угольными блоками, форсунка — из стали 0Х23Н28МЗДЗТ.

Французской фирмой Air Industrie выполнен ряд исследований по оценке эффективности скрубберов распыливающего типа. Изучены различные типы разбрызгивателей, для которых установлены следующие показатели: кривая расход — давление, объемное распределение капелек в пространстве, дисперсный состав капелек при различных давлениях разбрызгивания, объемное распределение удельной поверхности контакта, скорость капелек. Фильмы, снятые быстродействующей камерой, показывают, что независимо от типа разбрызгивателя капельки составляют сплошную однородную среду. Разбрызгивание в газообразной среде значительно изменяет аэродинамические условия этой среды вследствие возникающего движения газа из-за перемеще-

ния жидкости. При взаимодействии распыляемых слоев с газовым вихрем у стенок скруббера образуется слой как бы кипящей жидкости, причем интенсивность «кипения» зависит от типа разбрызгивателя и условий его работы. Разработанная фирмой математическая модель позволяет, исходя из заданных условий (геометрия скруббера, расход газа и жидкости, тип разбрызгивателя, расположение разбрызгивателя в пространстве и рабочее давление), рассчитать эффективность устройства. Модель, проверенная экспериментальным путем, в 33 случаях из 100 дает степень отклонения предсказуемого числа единиц переноса по сравнению с наблюдаемым менее 10 %, в 66 случаях из 100—20 % отклонений, что с учетом сложности протекающих процессов можно считать вполне удовлетворительным.

Рост давления распыления значительно повышает эффективность работы скруббера, но увеличивает расход энергии на абсорбцию. При постоянном расходе увеличение скорости газа, в частности скорости на входе в аппарат, повышает эффективность устройства, но увеличивает гидравлическое сопротивление скруббера. При равной дополнительной энергии выигрыш в эффективности больше при увеличении энергии на распыление жидкости, чем на возрастание скорости газа.

Интенсивность процесса абсорбции в распыливающих колоннах повышается в случае применения перфорированных вращающихся оболочек. При распылении жидкости через такие оболочки уменьшается дробление жидкости при аэродинамическом взаимодействии с окружающей средой, капли получаются более однородными, значительно снижается расход электроэнергии на распыление, который в широко распространенных конструкциях распылителей достигает 5 кВт·ч/т.

С целью интенсификации распыления на выходе из отверстий устанавливают отражательные пластины. Струи жидкости при движении по этим пластинам растягиваются в тонкие пленки одинаковой толщины. В результате дробления пленок образуются капли средним диаметром около 100 мкм. Такая конструкция получила название «веерный распылитель» [264].

Промышленные испытания веерного распылителя, установленного в полой башне, показали его высокую эффективность. Веерный распылитель имеет отверстия для истечения жидкости диаметром 15 мм и более. Частота вращения распылителя 700 об/мин, скорость газа в башне 3 м/с. Количество газов 30 000 м³/ч. Объем зоны абсорбции 31,4 м³. При апробации двух вариантов орошения: I — 8—10 %-ной кремнефтористоводородной кислотой (расход 25—30 м³/ч) и II — водой (расход 5—6 м³/ч) были получены следующие результаты:

Показатели	I	II
Концентрация фтора, мг/м ³		
на входе	12 000	500
на выходе	190	60
Степень улавливания, %	98,4	88,0

Общее гидравлическое сопротивление башни с веерным распылителем не превышало 39,2 Па. Расход электроэнергии на распыление жидкости составлял 0,2 кВт·ч/т.

Схема поглощения фтористых газов, выделяющихся в процессе вакуум-упаривания фосфорной кислоты, при использовании для очистки полых распыливающих абсорберов показана на рис. 2-13.

Удаляемые из вакуум-выпарного аппарата водяные пары и фтористые газы очищают в центробежном брызгоуловителе от капель фосфорной кислоты. Фторид водорода и тетрафторид кремния из газопаровой смеси улавливают в полном скруббере, снабженном форсунками, через которые подают 10—20 %-ную кремнефтористоводородную кислоту. Скруббер диаметром 3125 мм и высотой 9000 мм изготовлен из углеродистой стали и защищен гуммировкой. Скорость газов в свободном сечении скруббера составляет 3,5—4,5 м/с, плотность орошения 33—35 м³/(м²·ч). Для орошения башни используется насос производительностью 235 м³/ч с приводом от электродвигателя мощностью 74 кВт.

Фтористые соединения улавливаются в скруббере на 80—85 %. Температура кислоты составляет 85—95 °С, разряжение в абсорбере 90 кПа. Для создания вакуума в системе служит двухступенчатая парожektorная установка (расход пара 0,8 т/ч при давлении 0,4—0,5 МПа).

Частично очищенные от соединений фтора водяные пары направляют в поверхностный барометрический конденсатор, выполненный из стали 0Х23Н28М3Д3Т с поверхностью теплообмена 340 м² (836 трубок диаметром 30×2 мм и длиной 5000 мм). В конденсаторе улавливается оставшая часть фтора. Расход воды составляет 800 м³/ч.

Узел абсорбции установки, анализ работы которого приведен в работе [265], включает полую башню диаметром 3,4 м, высотой 10 м со встроенным брызгоуловителем и тремя ярусами центрально расположенных форсунок, циркуляционный бак и насос. Башня орошается в циркуляционном режиме продукционной кремнефтористоводородной кислотой при помощи насоса производительностью 300 м³/ч, создающего напор 437 кПа. В циркуляционный бак непрерывно поступает вода в количестве, необходимом для получения кислоты концентрацией 10—14 % H₂SiF₆ при содержании Р₂О₅ 0,01—0,09 %. Производительность установки по исходной фосфорной кислоте (28—30 % Р₂О₅) — 17,7—19,3 т/ч, по кремнефтористоводородной кислоте — 2,4 т/ч (γ — 1,1 т/м³), вакуум в системе 82—86 кПа. Концентрация упаренной кислоты в контуре аппарата 51,9—53,5 % Р₂О₅.

В систему абсорбции поступает парогазовая смесь следующего состава: 90—93 % паров воды, 2,7—3,8 % F; 0,02—0,05 % Р₂О₅; 3,9—

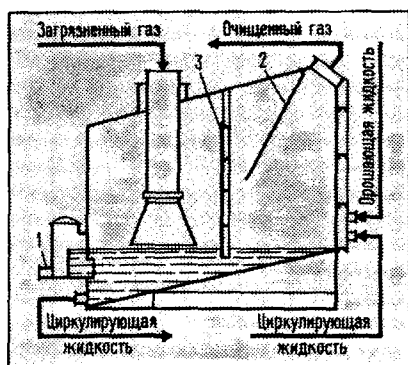


Рис. 6-10. Турбулентный скруббер Дойля: 1 — штуцер для перелива жидкости; 2 — брызгоотделитель; 3 — экран

7,6 % инертных газов; фтора поступает 240—320 кг/ч.

Распыливающий скруббер работает в испарительном режиме. Количество испаряемой воды составляет 0,2 т/ч. Абсорбционный аппарат работает со следующими показателями:

Температура, °С:	
газа на выходе	49—51
кислоты в циркуляционном сборнике	47—50
Объем парогазовой смеси при рабочих условиях (W), тыс. м ³ /ч	63—72,7
Скорость газа в свободном сечении при рабочих условиях, м/с	1,9—2,2
Плотность орошения, м ³ /(м ² ·ч)	15—20
Степень улавливания фтора (φ), %	67,5—72

Объемный коэффициент массопередачи (K) полового распыливающего скруббера, рассчитанный по формуле $K = -2,3 \lg (1 - \phi) \cdot W/V$, составляет 1770—2540 ч⁻¹ (V — объем аппарата, м³).

К недостаткам полых распыливающих абсорберов следует отнести невысокую эффективность вследствие недостаточного распыления жидкости и плохого заполнения объема аппарата распыленной жидкостью; данные аппараты работают при низких скоростях газа (вследствие большого брызгоуноса), что обуславливает их громоздкость, для дробления жидкости необходим значительный расход электроэнергии.

Для полых распыливающих абсорберов требуется большая плотность орошения и, как следствие, установка мощных крупногабаритных насосов, которые подвергаются сильному коррозионному воздействию фторсодержащих сред. Распыливающие форсунки подвержены зарастанию.

По степени и скорости улавливания насадочные абсорберы более эффективны, чем распыливающие скрубберы, однако их применение ограничивается возможностью отложения диоксида кремния и пыли на насадочных телах. В отечественной и зарубежной литературе 20—25 лет тому назад сообщалось о применении для абсорбции фтористых газов абсорберов с хордовой насадкой, седловидной насадкой Берля и кольцами Рашига.

Насадку изготовляют из дерева или формованных реек. Забивание насадки гелем кремневой кислоты обычно происходит только в 1-й башне. Скорость газа в насадочной башне составляет 1—2 м/с, плотность орошения 7—52 м³/(м²·ч). Дальнейшего развития для промышленности минеральных удобрений эти работы не получили, хотя в цветной металлургии применяются насадочные абсорберы для поглощения фтористоводородного газа в производстве плавиковой кислоты.

6.3.3. Скрубберы Дойля

Для улавливания сильнозапыленных газов, содержащих фтористые соединения (производство двойного суперфосфата поточным методом), применяют скруббер Дойля, который относится к классу барботажных абсорберов. Основное назначение скруббера Дойля состоит в мокром пылеулавливании, однако вследствие относительно высокой поверхности контакта в этом аппарате, образуемой каплями жидкости и брызгами, заполняющими большую часть объема абсорбера, в процессе пылеулавливания (степень очистки от пыли 99,5—99,7 %) происходит поглощение фтористых газов. На рис. 6-10 показана схема типового турбулентного скруббера Дойля, используемого для очистки газов в производстве двойного суперфосфата.

Скруббер представляет собой аппарат квадратного сечения со стороной 4960 мм. Высота аппарата 4100 мм. Аппарат оборудован 4-мя штуцерами для ввода загряз-

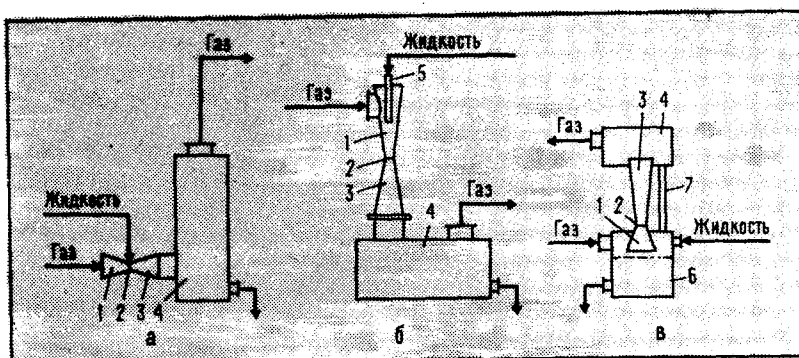


Рис. 6-11. Форсуночные абсорберы Вентури с периферийным (а) и центральным (б) вводом жидкости и бесфорсуночный абсорбер Вентури (в):

1 — конфузор; 2 — горловина; 3 — диффузор; 4 — сепаратор; 5 — форсунка; 6 — циркуляционный бак; 7 — переливная труба

ненного газа диаметром 658 мм и длиной 3065 мм. На расстоянии 2265 мм от верхнего конца штуцера имеется расширяющийся диффузор длиной 800 мм, нижний конец которого, имеющий диаметр 1200 мм, расположен над поверхностью жидкости в аппарате. Расстояние от нижнего конца штуцера до поверхности жидкости составляет 30 мм. Скруббер имеет наклонное днище и снабжен штуцерами для перелива, выхода и входа циркулирующей жидкости. Ввод орошающей и циркулирующей жидкости производится на поверхность жидкости в аппарате.

Газовый поток движется со скоростью 25—30 м/с и ударяет о жидкость, находящуюся в наклонном днище. Вследствие установки экрана направление газов меняется на 180° . В результате происходит дробление капелек жидкости, уносимых газом. Пройдя брызгоотделитель, очищенные газы выбрасываются через штуцер. Скруббер рассчитан на производительность по газу 65 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$. Гидравлическое сопротивление аппарата 2,94 кПа.

Трехступенчатая система абсорбции фтористых газов в производстве двойного суперфосфата поточным методом, где в качестве первой и второй ступеней используются скрубберы Дойля, а в качестве третьей — аэромикс (см. ниже), обеспечивает следующую концентрацию фтора по ступеням (в $\text{г}/\text{м}^3$) [242]:

Точка отбора	Расчетная	Достигнутая
Перед абсорбцией	4,0	1,5—2,7
После первой ступени	1,08	0,7—1,3
После второй ступени	0,27	0,04—0,5

В схеме используется только один насос производительностью $20 \text{ м}^3/\text{ч}$ для циркуляции жидкости в скруббере Дойля первой ступени.

В производстве используются также барботажные абсорберы со щелевыми тарелками [132], которые устойчиво работают в диапазоне скоростей газа около 2 м/с. Абсорбер оборудован четырьмя тарелками, свободное сечение которых составляет 40—45 %. Плотность орошения аппарата $35\text{—}40 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Сопротивление одной тарелки 245—294 Па.

Основной недостаток барботажных абсорберов — низкая степень очистки газов от фтора, повышенный брызгоунос, сравнительно высокое гидравлическое сопротивление. Эти аппараты в настоящее время заменяются более высокоэффективными системами.

Основными направлениями интенсификации аппаратов по очистке фтористых газов являются: увеличение эффективности контакта фаз, скорости и движущей силы процесса, уменьшение числа теоретических ступеней контакта, высоты рабочей и сепарационной зон.

6.3.4. Абсорберы Вентури

Значительно увеличить коэффициент массопередачи и создать развитую поверхность соприкосновения фаз позволяет абсорбер типа трубы Вентури, который работает при больших скоростях газа (20—40 м/с). Абсорбер Вентури (рис. 6-11) состоит из сужающейся части (конфузора), гор-

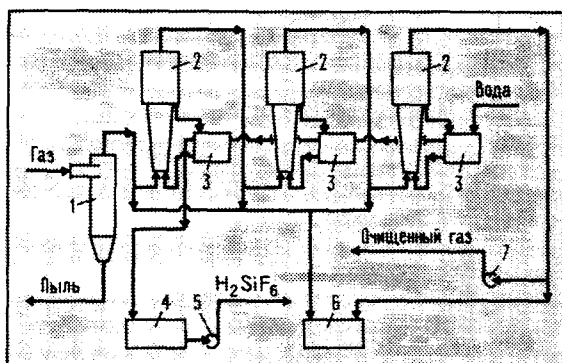
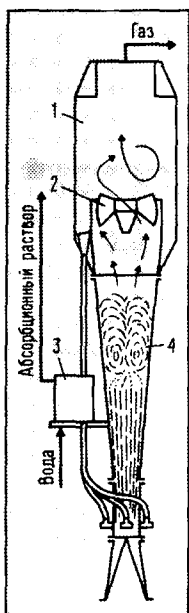


Рис. 6-13. Схема абсорбции фтористых газов производства двойного суперфосфата поточным методом с применением аэромиксов:

1 — циклон; 2 — аэромиксы; 3 — циркуляционные баки; 4 — сборник производимой кремнефтористоводородной кислоты; 5 — центробежный насос; 6 — сборник разбавленной кремнефтористоводородной кислоты; 7 — вентилятор

Рис. 6-12. Схема аэромикса:

1 — сепарационная зона; 2 — брызгоотделитель; 3 — распределитель жидкости; 4 — диффузор

ловины и расширяющейся части (диффузора). Орошающую жидкость подают в горловину (при помощи форсунок) или в конфузор (бесфорсуночный абсорбер), при этом жидкость распыляется и поглощает фтористые газы. Жидкость отделяется от газа в сепараторе, нижняя часть которого одновременно служит сборником. Абсорберы типа Вентури просты в конструктивном оформлении. Их гидравлическое сопротивление составляет 392—588 Па.

Коэффициент массопередачи в абсорберах Вентури достигает 5000—9000 ч⁻¹, что значительно выше, чем у валковых камер, полых распыливающих скрубберов, аппаратов Дойля.

Абсорберы типа Вентури широко применяются в схемах очистки газов при производстве двойного суперфосфата, так как, обладая высокой интенсивностью, они могут эффективно работать на сильно запыленных газах.

Промышленные испытания бесфорсуночного абсорбера Вентури (рис. 6-11, в), проведенные НИУИФ [266], показали, что при срав-

нительно низком гидравлическом сопротивлении (980—1274 Па) аппарат при одной ступени очистки обеспечивает высокую степень поглощения фтористых газов — около 90 % (содержание фтора на входе 0,35—0,82 г/м³ при нормальных условиях).

Одной из наиболее эффективных разновидностей бесфорсуночного абсорбера Вентури является аэромикс (рис. 6-12). Аэромикс работает в режиме внутренней циркуляции за счет энергии газового потока.

Жидкость в аэромикс вводят через тангенциально расположенные по окружности отверстия и распыляют в диффузоре газовой смеси. Отделение капелек жидкости достигается закручиванием газового потока в брызгоуловителе, откуда он поступает в сепаратор, где газы окончательно освобождаются от абсорбционной жидкости за счет резкого снижения скорости потока до 1,5—2 м/с. Скорость газов в горловине находится в пределах 25—35 м/с, а перед входом в брызгоуловитель 6—9 м/с.

Схема абсорбции, в которую включены аэромиксы, не требует установки насосного оборудования для орошения аппаратов (рис. 6-13); абсорбционный раствор, выходящий из каждой последующей ступени,

используют в качестве подпитки на предыдущей стадии. Сопротивление абсорбера при скорости газового потока 25 и 35 м/с составляет соответственно 588—784 и 1372—1568 Па. Расход орошающей жидкости составляет 3—5 л на 1 м³ обрабатываемого газа. Вывод продукционной кремнефтористоводородной кислоты производится из 1-го по ходу газа аэромикса.

Представленная система абсорбции с применением аэромиксов характеризуется следующими показателями [132]:

Показатели работы абсорбционной системы	Узел с распылительной сушилкой	Узел с сушильным барабаном
Содержание фтора, г/м ³ :		
на входе в установку	2,8—4,2	1,2—2,0
после 1-й ступени	0,9—1,2	0,4—0,7
после 2-й ступени	0,4—0,7	0,2—0,3
после 3-й ступени	0,07—0,12	0,07—0,12
Средняя степень очистки, %	97	94

Для абсорбции фтористых газов в производстве суперфосфата используются также системы, в которых последовательно подключаются аппараты Вентури и аэромикс [265]. При нагрузке по газу 27,7 тыс. м³/ч аппараты имеют следующие показатели работы:

Показатель	Аппарат Вентури	Аэромикс
Гидравлическое сопротивление, Па	813	1274
Температура газа на входе, °С	115	75
Расход орошающей жидкости, л/м ³ газа	2,1	0,7
Скорость газа в горловине, м/с	48	35

Концентрация фтора на входе в систему абсорбции составляет 1,6—3,5 г/м³; на выходе из нее — 0,3—0,9 г/м³. Степень абсорбции 72—91 % (в среднем 81 %). На орошение аэромикса подается кремнефтористоводородная кислота, содержащая 2,7 % H₂SiF₆ и 0,4 % P₂O₅. Продукционная кислота, выводимая из цикла орошения аппарата Вентури, содержит в среднем 8,8 % H₂SiF₆ и 1 % P₂O₅. Количество воды, вводимой в аэромикс, составляет 1,6 т/ч, из которых около 0,6 т/ч идет на получение кремнефтористоводородной кислоты, и 0,7 т/ч испаряется и уносится с газами.

По мере работы аппаратов типа Вентури происходит накопление орошающей жид-

кости в нижней части газоходов. Эта кислота собирается в сборник (см. рис. 6-13), куда одновременно поступает конденсат из вентилятора.

Накопившуюся в сборнике разбавленную кремнефтористоводородную кислоту направляют насосом на орошение в аппараты 1-й, 2-й или 3-й ступени абсорбции.

Недостаток абсорберов типа Вентури заключается в сравнительно низких степенях очистки фтористых газов (в среднем около 80 %) и коэффициентах массопередачи. Значительно увеличить данные показатели позволяет использование для абсорбции аппаратов распыливаю-

щего типа (АРТ). Аппараты распыливающего типа применяются для очистки от фтора сильно запыленных газов производства кормового трикальцийфосфата [266].

Абсорбирующая жидкость подается в аппарат сверху и по распределительному конусу

(рис. 6-14) стекает на внутреннюю поверхность аппарата. Поступающий сверху в аппарат газ со скоростью 20—25 м/с распыливает стекающую пленку жидкости. Благодаря созданию высокоразвитой и непрерывно обновляемой поверхности контакта фаз в аппарате создаются благоприятные условия для массопередачи. Объемный коэффициент массопередачи в АРТ достигает 20 000 ч⁻¹ и более.

Гидравлическое сопротивление абсорбера не превышает 1500 Па [267]. Степень абсорбции фтористых газов с содержанием фтора на входе в систему 1,8—2,6 г/м³ (температура 300—320 °С) 5%-ным раствором карбоната натрия составляет в среднем 95 % (колебания в пределах ±2,5 %).

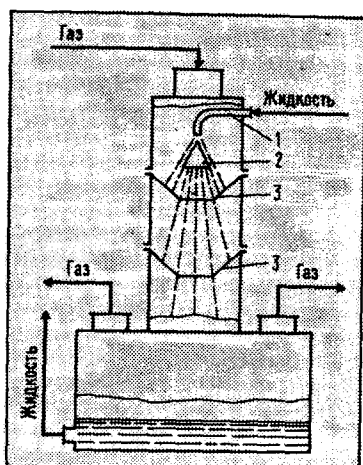


Рис. 6-14. Схема абсорбера распыляющего типа:

1 — труба для ввода жидкости; 2 — распределительный конус; 3 — распыляющий конус

6.3.5. Пенные аппараты

За последние 15 лет в промышленности минеральных удобрений нашли широкое применение пенные абсорберы, которые по нагрузке и по интенсивности массопередачи в несколько раз превосходят аппараты других конструкций при относительно низкой затрате энергии.

Эти аппараты могут устойчиво работать при значительных колебаниях нагрузки по газу (в диапазоне скоростей 3—8 м/с), они характеризуются устойчивостью к забиванию и высокой запыленности газового потока, что очень важно в многотоннажном производстве фосфорных и сложных удобрений.

Разновидностями пенных аппаратов являются абсорберы с псевдооживленной насадкой, со стабилизатором пены, полые высокоскоростные аппараты с внешней или внутренней циркуляцией жидкости. Интенсификация процесса массообмена в этих аппаратах обеспечивается весьма значительной турбулизацией газового потока, которая создается за счет его высокой скорости, плотности

орошения, специальной конструкцией распределительной решетки и сепаратора жидкости. Повышению эффективности поглощения в ряде случаев способствует также псевдооживленная насадка различной формы.

Экспериментальные и теоретические данные по гидродинамике, массо- и теплообмену в абсорберах с псевдооживленной насадкой (АПН) обобщены в монографии [268].

В настоящее время в промышленности находится свыше тысячи газоочистительных установок, в состав которых входят АПН. Абсорберы с псевдооживленной насадкой используются в производствах двойного и простого суперфосфата, экстракционной фосфорной кислоты, аммофоса, нитроаммофоски и других удобрений.

Объемные коэффициенты массопередачи в этих аппаратах достигают многих десятков тысяч и даже нескольких сотен тысяч ч^{-1} .

В проектах газоочистки нашли применение аппараты с двумя основными видами решеток: дырчатыми и щелевыми. Последние, в свою очередь, подразделяются на решетчатые, трубчатые и колосниковые.

Для очистки отходящих газов производства суперфосфата (расход 8000—10 000 $\text{м}^3/\text{ч}$) газы из смесителя и суперфосфатной камеры (содержание фтора 15—25 $\text{г}/\text{м}^3$) поступают в систему очистки, состоящую из двух последовательно установленных АПН [269]. Первая ступень орошается 12—13 %-ной кремнефтористоводородной кислотой; в ней улавливается до 98 % фтора. Вторая ступень орошается известковым молоком или разбавленной (до 1 %-ной) H_2SiF_6 , которую затем направляют на первую ступень абсорбции. Диаметр аппарата — 1000 мм. Опорно-распределительные решетки колосникового типа имеют долю свободного сечения 40 %. Статическая высота слоя в секции 250 мм. Скорость газа в аппарате 1,5—3 м/с. Плотность орошения 40—100 $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Насадка в аппарате представляет собой полиэтиленовые шары диаметром 40 мм. Коэффициент массопередачи составляет 40 000—110 000 ч^{-1} . Он может быть рассчитан по формуле [268, с. 104]

$$K_r = 3100 \cdot \omega^{1.53} \cdot v^{0.23} H_{\text{ст}}^{-0.42},$$

где ω — скорость газа в аппарате, м/с; v — плотность орошения, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; $H_{\text{ст}}$ — статическая высота слоя, м.

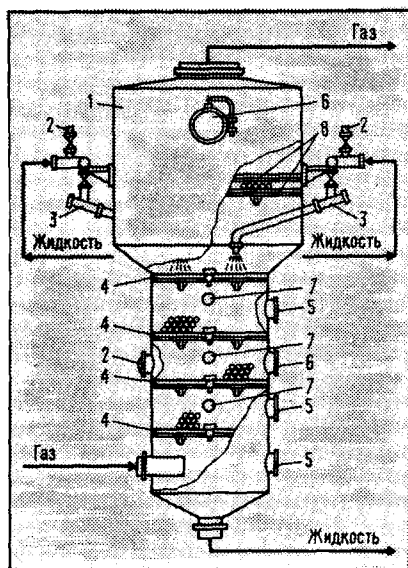


Рис. 6-15. Схема АПН для очистки газов в производстве аммофоса от аммиака и фтористых соединений:

1 — брызгоуловитель; 2 — штуцер для промывки форсунки; 3 — форсунка; 4 — распределительная решетка (сборная); 5 — люки; 6 — смотровое застекленное окно; 7 — штуцеры для контрольно-измерительных приборов; 8 — решетки брызгоуловителя

На рис. 6-15 представлена схема типового абсорбционного аппарата с шаровой насадкой, предназначенного для улавливания аммиака и фтористых соединений.

На 1-й ступени в аппарате наряду с аммиаком улавливается пыль продукта, содержание которой составляет 5—40 г/м³ (после аммонизаторов-грануляторов) и 1—5 г/м³ (после сухой очистки в циклонах, устанавливаемых за сушильным барабаном). Степень улавливания пыли в этом аппарате достигает 99 %.

Абсорбер диаметром 2600 мм и длиной 10 310 мм снабжен тремя опорно-распределительными решетками. Расстояние между решетками 1200 мм. Нижняя решетка расположена на расстоянии 2300 мм от штуцера для выхода орошающей жидкости. На высоте 6600 мм к абсорберу крепится сепаратор диаметром 3816 мм и высотой 3300 мм, в котором смонтированы 4 форсунки производительностью 100 м³/ч каждая, работающие при напоре 6 м столба жидкости. Аппарат снабжен шаровой насадкой. Диаметр шаров 40 мм, масса 6—9 кг каждый. Шары выполнены из полипропилена (для температуры более 60 °С) или из полиэтилена (ниже 60 °С).

Количество газов, поступающих в АПН, составляет 60 000 м³/ч. Температура в абсорбере 50—80 °С. Гидравлическое сопротивление 3921 Па. Скорость газа в аппарате 3 м/с. Плотность орошения 50 м/ч [м³/(м²·ч)]. Коэффициент массопередачи 70 000 ч⁻¹.

Газы, поступающие в аппарат, имеют следующий состав [268]:

Точка отбора газов	Аммиак, г/м ³	Фтор, г/м ³
После аммонизации	0,1—0,4	0,1—0,5
Из аммонизатора-гранулятора	8—10	До 0,1
Из барабанной сушилки	0,4—5	До 0,1

Для улавливания аммиака в 1-м аппарате используется суспензия фосфатов аммония, имеющая pH 4—5 (мольное отношение NH₃:P₂O₅ = 2—2,4). Фтористые соединения абсорбируются суспензией известкового молока (0,5—1 % CaO).

Средняя степень очистки газов от аммиака составляет 97 %, от фтора 80—90 %.

Технологическая система производства аммофоса оборудуется двумя одинаковыми системами очистки, которые состоят из двух ступеней: первая служит для абсорбции аммиака с возвратом абсорбционного раствора в процесс и вторая — для улавливания фтористых соединений в санитарных целях.

На рис. 6-16 показана принципиальная схема абсорбции газов, выделяющихся при производстве фосфорной кислоты по полугидратному методу.

Каждый абсорбер орошается в циркуляционном режиме. Продукционную кремнефтористоводородную кислоту выводят из цикла орошения 1-й ступени абсорбции. Данная система характеризуется следующими показателями: количество выделяющихся фтористых газов 40 000 м³/ч при мощности производства 140 тыс. т P₂O₅ в год; концентрация фтора в газах до 2—4 г/м³; температура поступающих газов 85—95 °С; скорость газа в аппарате 2,5—3,5 м/с; плотность орошения 30—60 м³/(м²·ч), доля свободного сечения опорной решетки 40 %. В аппарате 2—3 слоя насадки с высотой каждого в статическом состоянии 35—40 мм. Сопротивление одного слоя 1000 Па. Объемный коэффициент массопередачи 50 000—70 000 ч⁻¹.

Для очистки газов в производстве аммофоса и простого суперфосфата используются также пенные ап-

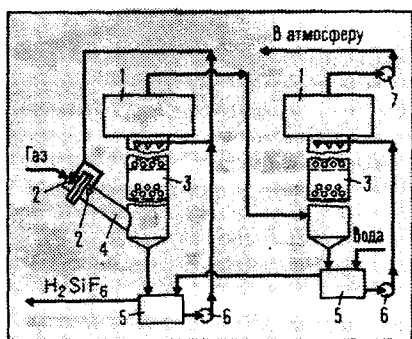


Рис. 6-16. Схема абсорбции фтористых газов в производстве экстракционной фосфорной кислоты с использованием АПН:

1 — брызгоотделитель; 2 — форсунки; 3 — абсорберы; 4 — орошаемый газход; 5 — циркуляционные сборники; 6 — циркуляционные насосы; 7 — вентилятор

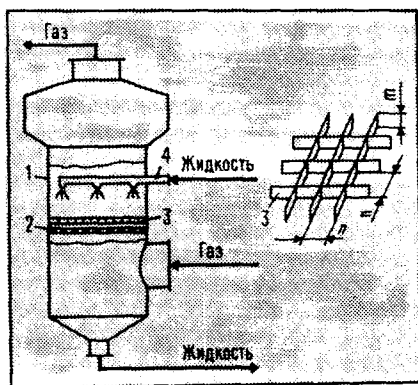


Рис. 6-17. Пенный аппарат со стабилизатором слоя (ПАСС):

1 — корпус; 2 — решетка; 3 — стабилизатор пены; 4 — ороситель

параты со стабилизирующим слоем (ПАСС).

Аппарат со стабилизатором пенного слоя (рис. 6-17) имеет корпус прямоугольного или круглого сечения. ПАСС оборудован горизонтальной противоточной решеткой, на которую уложен стабилизатор пены, представляющий собой сотовую решетку из вертикально расположенных пластин. В ячейках стабилизатора энергия газового потока используется на дополнительное дробление газовых пузырей о стенки стабилизатора, что способствует развитию межфазной поверхности и улучшению структуры пены. Аппарат устойчиво работает при скоростях газа 2,5—3,5 м/с. Гидравлическое сопротивление аппарата составляет 680—830 Па. Для надежной работы

абсорбера типа ПАСС требуется стабилизатор строго определенных размеров: $m=60$ мм; $n \times n$ от 35×35 до 45×45 мм, в противном случае пена не образуется. Плотность орошения 10—20 м³/(м²·ч). Методика расчета пенных газоочистителей ПАСС приведена в работе [262].

Степень улавливания аммиака в промышленном аппарате достигает 98 %, фтора 98,5, пыли 99,3 %.

Недостатками абсорберов с шаровой насадкой и пенных аппаратов со стабилизатором слоя является узкий интервал рабочих скоростей, отсутствие надежной конструкции брызгоуловителя (в связи с чем возможен значительный унос жидкости из аппарата). Пенные газоочистители ПАСС, кроме того, сложны в наладке, неустойчивы к нарушениям технологического режима (снижение или возрастание объема газов, увеличение запыленности и т. п.), для них требуется тщательный подбор размеров стабилизатора. При создании абсорбционных систем по очистке от фтора с нагрузкой по газу 200 тыс. м³/ч и более эти аппараты получаются слишком громоздкими.

За последнее время в промышленности минеральных удобрений хорошо зарекомендовали себя пенные аппараты, которые работают со скоростями газа в рабочей зоне 3—8 м/с [270, 271]. Аппарат снабжен сепаратором надежной конструкции, обеспечивающим минимальный брызгоунос орошающей жидкости. Общий вид аппарата показан на рис. 6-18.

Аппарат разделен горизонтальной решеткой провального типа и вертикальной ограничительной решеткой на нижнюю камеру, рабочий объем и верхнюю камеру (сепаратор-брызгоуловитель). Нижняя камера снабжена штуцерами для подвода газа и слива орошающей жидкости. В рабочий объем аппарата через люк при необходимости загружают кольцевую насадку. Орошающую жидкость вводят в аппарат через штуцер. Вертикальная решетка сверху закрывается отражателем. Сепаратор оборудован штуцерами для выхода газа и слива жидкости в циркуляционный сборник или на нижерасположенную ступень (при внутренней циркуляции) при секционировании аппарата по высоте.

Ограничительную решетку сепаратора изготовляют из винипласта с вертикально расположенными щелями шириной 15 мм и шагом 20 мм, или из металла. Свободное сечение такой решетки составляет 75 %. Скорость

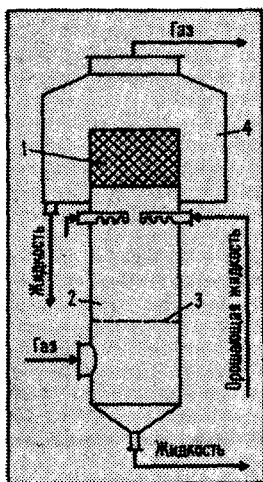


Рис. 6-18. Скоростной пенный абсорбер (одна секция):

1 — ограничительная решетка; 2 — корпус аппарата; 3 — опорно-распределительная решетка; 4 — брызгоуловитель

газа в щелях решетки в 2 раза меньше, чем скорость газа в сечении колонны при высоте щелей 330 мм. Скорость газа в кольцевом сечении сепаратора 2—2,5 м/с, плотность орошения 50—120 м³/(м²·ч). Допустимое число ступеней в одном аппарате 3. Доля свободного сечения горизонтальной решетки 40—60 %.

Результаты промышленных испытаний данного аппарата при очистке газов в производстве аммофоса и двойного суперфосфата [265] показали высокую эффективность, надежность в эксплуатации и простоту обслуживания.

Насадка — полипропиленовые кольца размером 63×40×4 и массой 28 г каждое (статическая высота насадки 200 мм). Отложений пыли и кремнегеля на стенках не обнаружено. Брызгоунос из сепаратора верхней ступени практически отсутствует. В системе установлен хвостовой вентилятор марки ВМ 50/1000.

Для улавливания аммиака, фтористых соединений и пыли, выделяющихся из барабанных сушилок-грануляторов производства аммофоса, на одном из предприятий используется двухступенчатая система очистки газов (110 тыс. м³/ч) с использованием двух- одноступенчатых аппаратов АПКН с диаметром рабочей зоны 2,6 м.

При очистке газов в производстве двойного суперфосфата в количестве 35—46 тыс. м³/ч были получены следующие показатели (двухступенчатый абсорбер):

Температура газа, °С	
на входе	69—86
на выходе	51—58
Температура орошающей жидкости, °С	50—55
Содержание в газе, г/м ³	
F	1,8—3,4
P ₂ O ₅	0,15—0,35
Плотность орошения, м ³ /(м ² ·ч)	80—100
Гидравлическое сопротивление, Па	2157—2843
Степень абсорбции фтора, %	90—92
Число единиц переноса	2,2—2,8
Состав орошающей жидкости, %	
H ₂ SiF ₆	10—15
P ₂ O ₅	0,25—0,70
Содержание фтора в газах, направляемых на санитарную очистку, г/м ³	0,3

Аппараты футерованы углеграфитовыми блоками. Скорость газа в рабочей зоне 5,6 м/с. Гидравлическое сопротивление абсорбционной системы 4900 Па. Насадка в первом аппарате — полипропиленовые кольца размером 50×35×30 мм, во втором аппарате — 65×50×35 мм. Статическая высота насадки 150 мм. Износ колец после года эксплуатации 10 %. Первый абсорбер орошается фосфорной кислотой концентрацией 26—32 % P₂O₅ с содержанием фтора 1,8—2 %, второй — водой.

Содержание вредных компонентов (в г/м³) в газах на входе в установку и на выходе из нее находится в следующих пределах:

Точка отбора газа	Аммиак	Фтор	Пыль
На входе	0,5—3,7	0,03—0,2	5,9
На выходе	0,05	0,01—0,035	0,017

В табл. 6,16 приведена сравнительная характеристика абсорбционных аппаратов различных конструкций, используемых для очистки фторсодержащих газов в производстве минеральных удобрений. Аппараты характеризуются следующими параметрами: скорость газа, плотность орошения, гидравлическое сопротивление, объемный коэффициент абсорбции, степень абсорбции.

Анализ данных, представленных в этом разделе, показывает, что пенные аппараты по интенсивности массопередачи и степени очистки, а также по эксплуатационным качествам значительно превосходят аппараты других конструкций. Их внедрение в промышленную практику отвечает современным тенденциям в развитии массообменных аппаратов.

Ниже приведен пример расчета скоростного пенного абсорбера, который может устойчиво работать в диапазоне скоростей 3—7 м/с [270]:

Исходные данные:

Расход газа G , тыс. м ³ /ч	50
Температура, °С:	
газа в аппарате (средняя)	55
жидкости	50
Плотность орошения L , м ³ /(м ² ·ч)	70
Свободное сечение тарелки, %	50
Статическая высота насадки $H_{ст}$, мм	150
Концентрация орошающей жидкости, % H_2SiF_6	8
Содержание фтора на входе в аппарат y_n , мг/м ³	1500
Скорость газа, м/с:	
в кольцевом сечении аппарата $W_{к.с}$	2,5
в отверстиях ограничительной решетки сепаратора $W_{о.с}$	4,5
в сечении аппарата W	6

Расчет

1. Для определения диапазона устойчивой работы аппарата вычисляем минимальную и максимальную скорости псевдооживления:

$$w_{\min} = 110L^{-0.8} \exp(-1,38 \cdot 10^{-3} H_{ст}) =$$

$$= 110 \cdot 70^{-0.8} \exp(-1,38 \cdot 10^{-3} \cdot 150) =$$

$$= 3,02 \text{ м/с,}$$

$$w_{\max} = 67,2L^{-0.22} H_{ст}^{-0.27} =$$

$$= 67,2 \cdot 70^{-0.22} \cdot 150^{-0.27} = 6,85 \text{ м/с.}$$

Таким образом, устойчивая работа аппарата находится в диапазоне скоростей 3,02—6,85 м/с.

2. Диаметр рабочей зоны аппарата определяем по формуле

$$d = \sqrt{\frac{4G}{3600\pi w}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 50\,000}{3600 \cdot 3,14 \cdot 6}} = 1,72 \text{ м.}$$

Принимаем диаметр рабочей зоны аппарата 1800 мм.

3. Диаметр сепаратора вычисляется из соотношения

$$G = w_{к.с} \frac{\pi}{4} (D^2 - d^2),$$

откуда

$$D = \sqrt{\frac{G}{0,785 \cdot 3600 \cdot w_{к.с}} + d^2} =$$

$$= \sqrt{\frac{50\,000}{0,785 \cdot 3600 \cdot 2,5}} + 1,8^2 = 3,21 \text{ м.}$$

4. Высоту ограничительной решетки сепаратора h_c (решетка плетеная из полипропиленового прутка диаметром 3 мм с шагом 15 мм, свободное сечение $F_{св} = 75\%$) определяем из соотношения

$$G = w_{о.с} \cdot 3600 \pi d F_{св} h_c,$$

откуда

$$h_c = \frac{G}{w_{о.с} \cdot 3600 \pi d F_{св}} =$$

$$= \frac{50\,000}{4,5 \cdot 3600 \cdot 3,14 \cdot 1,8 \cdot 0,75} = 0,70 \text{ м.}$$

5. Динамическая высота псевдооживленного трехфазного слоя равна:

$$H_d = 0,273 w^{1.7} L^{0.6} H_{ст}^{0.52} =$$

$$= 0,273 \cdot 6^{1.7} \cdot 70^{0.6} \cdot 150^{0.52} = 994 \text{ мм.}$$

Учитывая, что аппарат может функционировать при скорости газа до 6,85 м/с, высоту рабочей зоны принимаем 1200 мм.

6. Гидравлическое сопротивление одной секции аппарата рассчитываем по формуле

$$\Delta P = \xi \gamma_r w^2 / 2g \cdot F_{св}^2 + \gamma_k H_{ст} (1 - \epsilon_0) +$$

$$+ 304 w^{-0.8} L^{0.48} H_{ст}^{0.22} F_{св}^{-0.83} +$$

$$+ 3,98 \cdot 10^{-4} w^{2.8} \cdot L^{0.6} H_{ст}^{0.76},$$

где ξ — коэффициент сопротивления тарелки с отверстиями, равный 1,8; γ_r — плотность газа при температуре 50 °С, кг/м³; γ_k — плотность материала кольца, кг/м³; ϵ_0 — порозность неподвижного слоя кольцевой насадки размером 40 × 20 × 2,7 мм.

Таблица 6,16. Сравнительные характеристики абсорбционных аппаратов различных конструкций

Тип абсорбера	Система	Скорость газа, м/с	Плотность орошения, м/ч
Скруббер Дойля	HF — SiF ₄ — H ₂ O	25—30	—
Распыливающий скруббер (полая башня)	HF — SiF ₄ — H ₂ O	1,9—4,5	45—40
Механический абсорбер:			
валковая камера	SiF ₄ — H ₂ O	4,4	—
с веерным распылителем	SiF ₄ — H ₂ O	3	5—30
Абсорбер с плоскопараллельной насадкой	SiF ₄ — H ₂ O	1—1,6	6,2—5,6
Абсорбер с хордовой насадкой	HF — SiF ₄ — H ₂ O	1,3—1,95	6,7—18,5
Насадочный абсорбер (кольца 25×25 мм)	HF — SiF ₄ — H ₂ O	1,5	3,6
Абсорбер Вентури:			
форсуночный	HF — SiF ₄ — H ₂ O	25—40	—
бесфорсуночный	HF — содовый раствор	17,3—21,7	—
Аэромикс	HF — SiF ₄ — H ₂ O	25—35	—
Абсорбер распыливающего типа (одноконусный)	HF — содовый раствор	20—25	—
Пенный абсорбер со стабилизатором слоя	SiF ₄ — H ₂ O	2,5—3,5	10—20
Аппарат с псевдоожиженной кольцевой насадкой	HF — SiF ₄ — H ₂ O	3—8	50—120
Абсорбер с псевдоожиженной шаровой насадкой	SiF ₄ — H ₂ O	1,5—3	40—100
	SiF ₄ — H ₂ O	2,5—3,5	30—60
	HF — водная суспензия Ca (OH) ₂	3	50

Перепад давления

$$\Delta P = 1,8 \cdot 1,07 \cdot 6^2 / (2 \cdot 9,8) \cdot 0,5^2 + \\ + 960 \cdot 0,15(1 - 0,826) + 304 \cdot 6^{-0,8} \cdot 70^{0,47} \cdot \\ \cdot 150^{0,22} \cdot 0,5^{-0,83} + 3,98 \cdot 4 \cdot 6^{2,8} \cdot 70^{0,6} \cdot \\ \cdot 150^{0,76} = 137 \text{ кгс/м}^2 \text{ (1343 Па)}.$$

Сопротивление двух секций аппарата равно 2686 Па.

С учетом дополнительных потерь напора в газоходах, а также необходимости поддержания в экстракторе разрежения в пределах 147 Па, гидравлическое сопротивление системы абсорбции составит ≈ 2942 Па.

7. Среднее значение коэффициента массопередачи для 1-й секции по ходу газа равно:

$$K_{ог1} = 9860 \omega^{0,8} L^{0,36} H_{ст}^{0,24} F_{св}^{-0,65} \times \\ \times (1,1 - 0,25\sqrt{l}) / \sqrt{l},$$

где l — средняя высота рабочей зоны по ступеням, м

$$K_{ог1} = 9860 \cdot 6^{0,8} \cdot 70^{0,36} \cdot 150^{0,24} \cdot 50^{-0,65} \cdot \\ \times (1,1 - 0,25\sqrt{0,6}) / \sqrt{0,6} = 60 \text{ 300 м/ч}.$$

8. Число единиц переноса на первой ступени

$$N_{ог1} = \frac{K_{ог1}}{\omega \cdot 3600} = \frac{60 \text{ 300}}{6 \cdot 3600} = 2,79.$$

9. В соответствии с уравнением, описывающим температурную зависимость давления паров HF и SiF₄ над растворами 3,8—12,6 %-ной H₂SiF₆ при F:SiO₂=6, определяем

равновесную концентрацию фтора (над 8 %-ной H₂SiF₆) при температуре 50 °С, которая равна 28 мг/м³.

10. Концентрацию фтора в газах на выходе после первой ступени абсорбции $y_{к1}$ вычисляем из соотношения

$$N_{ог1} = 2,3 \lg \frac{y_n - y^*}{y_{к1} - y^*},$$

где y^* — равновесная концентрация фтора, мг/м³;

$$2,79 = 2,3 \lg \frac{1500 - 28}{y_{к1} - 28}, \text{ откуда } y_{к1} = 118 \text{ мг/м}^3.$$

11. Среднее значение коэффициента массопередачи на 2-й ступени абсорбции равно:

$$K_{ог2} = 9860 \cdot 6^{0,8} \cdot 70^{0,36} \cdot 150^{0,24} \cdot 50^{-0,65} \cdot \\ \cdot (1,1 - 0,25\sqrt{1,8}) / \sqrt{1,8} = 27 \text{ 400 м/ч}.$$

12. Число единиц переноса на 2-й ступени абсорбции равно:

$$N_{ог2} = \frac{K_{ог2}}{\omega \cdot 3600} = \frac{27 \text{ 400}}{6 \cdot 3600} = 1,27.$$

13. Концентрация фтора в газах на выходе после 2-й ступени абсорбции $y_{к2}$ равна:

$$N_{ог2} = 2,3 \lg \frac{y_{к1} - y^*}{y_{к2} - y^*}; \quad 1,27 = 2,3 \lg \frac{118 - 28}{y_{к2} - 28},$$

откуда $y_{к2} = 53,4 \text{ мг/м}^3$.

Гидравлическое сопротивление, Па	Объемный коэффициент абсорбции, тыс.	Степень абсорбции, %	Примечание
2940	0,6—0,8	52—65	Скорость в выходном сечении штуцера
980	0,5—2,5	65—80	—
600—750	2—3,4	60—80	Скорость в наиболее узком сечении
39	2,4	88—98	—
15—25	3	60—80	—
200—300	5—8	77—88	—
1580—1660	7	92—95	—
390—600	5—9	85—90	Скорость газов в горловине трубы
980—1274	5,9—10,4	90	То же
588—1568	6—8	65—70	Расход орошающей жидкости 0,7—5 л/м ³ обрабатываемого газа
1500	20—28,5	95	—
680—830	40—60	90	—
2157—2843	46—72	90—92	Соппротивление 2-х ступеней
800—1200	40—110	90—92	Соппротивление одного слоя
1000	50—70	90	То же
3921—6862	70	80—90	Соппротивление 3-х ступеней

Следовательно, расчетная концентрация фтористых соединений в выходных газах после 2-х ступеней абсорбции при орошении аппарата 8 %-ным раствором H_2SiF_6 равна 53,4 мг/м³.

14. Количество фтора, поглощенного в абсорбере, составит:

$$G(y_n - y_{k2}) = 50\,000 \cdot 273 / (273 + 55) \cdot (1500 - 53,4) \cdot 10^{-6} = 60,2 \text{ кг/ч},$$

что соответствует $60,2 \cdot 144 / 114 = 75,8$ кг/ч 100 %-ной H_2SiF_6 или $75,8 / 0,08 = 950$ кг/ч 8 %-ного раствора H_2SiF_6 .

15. Для обеспечения указанного количества кремнефтористоводородной кислоты требуется подать на 2-ю ступень абсорбции $950 - 75,8 = 874,2$ кг/ч воды.

6.4. Направления переработки кремнефтористоводородной кислоты во фторсодержащие продукты

Кремнефтористоводородная кислота служит промежуточным продуктом для получения фторида алюминия, криолита, кремнефторидов натрия, калия и аммония, бифторида аммония, фторидов натрия и магния, безводного фторида водорода и плавиковой кислоты.

Крупнейшим потребителем фторида алюминия и криолита является металлургия алюминия. Криолит используют также в стекольном и эмалевом производствах, в электронной промышленности и для вторичной обработки металлов. Кремнефторид натрия применяют при проведении строительных работ — в качестве ускорителя схватывания бетона, в стекольном производстве, в процессах флотации минералов, для обработки мехового сырья, для фторирования питьевой воды.

Кремнефторид калия является основным сырьем для переработки циркониевых концентратов. Бифторид аммония используют в технологических процессах переработки редких и цветных металлов, в стекольной промышленности (для травления хрустальных изделий), для обогащения флюоритовых концентратов.

Кремнефторид аммония применяют для антисептирования овчино-шубного и мехового сырья, деревянных конструкций. Фторид натрия — антисептик деревянных из-

делий. Фторид магния используют в инструментальной промышленности в качестве флюса.

Безводный фторид водорода находит широкое применение во фторорганических производствах, при получении фторполимеров, в процессах производства и рафинирования редких, радиоактивных и цветных металлов и для других целей. Плавиковую кислоту используют для травления хрустальных изделий, сталей и сплавов, в электронной промышленности и для других целей.

На рис. 6-19 показаны направления переработки кремнефтористоводородной кислоты, осуществленные в Советском Союзе и за рубежом.

В ассортименте выпускаемых фтористых солей на базе кремнефтористоводородной кислоты основными продуктами являются фторид алюминия, криолит, кремнефторид натрия, бифторид аммония. Получение фторида алюминия и криолита из кремнефтористоводородной кислоты весьма эффективно, так как позволяет экономить плавиковый шпат, снизить загрязнение окружающей среды фтористыми соединениями, комплексно использовать фосфатное сырье.

Производство фторида алюминия из кремнефтористоводородной кислоты основано на разложении ее гидроксидом алюминия с последующей кристаллизацией из раствора тригидрата фторида алюминия и прокалкой его до безводной соли, а также на термическом разложении фторалюминатов аммония, полученных осаждением из растворов AlF_3 фторидом аммония.

Криолит из кремнефтористоводородной кислоты производят путем ее разложения гидроксидом алюминия и раствором соды с последующим осаждением $xNaF \cdot AlF_3$ при взаимодействии растворов фторидов натрия и алюминия.

Себестоимость фторида алюминия и криолита на предприятиях по производству минеральных удобрений соответственно в 1,2 и 1,7 раза ниже, чем при производстве этих со-

лей из плавикового шпата. Окупаемость капитальных вложений ниже в 2—3 раза. Затраты на сырье в производстве фторида алюминия составляют приблизительно 40 %, топливо и энергозатраты — примерно 10 %, расходы на эксплуатацию и содержание оборудования — около 25 % от себестоимости продукции. На производство 1 т фторида алюминия и криолита затрачивается соответственно 0,75—0,85 т и 0,6—0,7 т кремнефтористоводородной кислоты в пересчете на 100 % F.

Кремнефторид натрия получают взаимодействием кремнефтористоводородной кислоты с карбонатом или сульфатом натрия. На 1 т 95 % кремнефторида натрия расходуется 0,7—0,8 т 100 %-ного $NaCO_3$ или 1—1,1 т 100 %-ного $NaSO_4$ и 0,7—0,75 т 100 %-ного фтора в виде H_2SiF_6 .

Бифторид аммония получают путем разложения кремнефтористоводородной кислоты аммиачной водой с последующим упариванием полученного раствора фторида аммония до плава, содержащего бифторид аммония. Готовый продукт выделяют из плава с помощью кристаллизации. На 1 т бифторида аммония затрачивается 0,6—0,64 т 100 %-ного фтора в виде H_2SiF_6 .

6.5. Основные направления совершенствования улавливания и переработки соединений фтора

Внедрение в практику пенных аппаратов позволило значительно улучшить показатели газоочистных установок в промышленности минеральных удобрений.

В настоящее время в ряде институтов (НИУИФ, ЛенНИИгипрохим, ЛТИ им. Ленсовета, НИОгаз, НИИхиммаш и др.) ведутся работы по совершенствованию конструкции данных абсорберов и созданию и внедрению новых скоростных аппа-

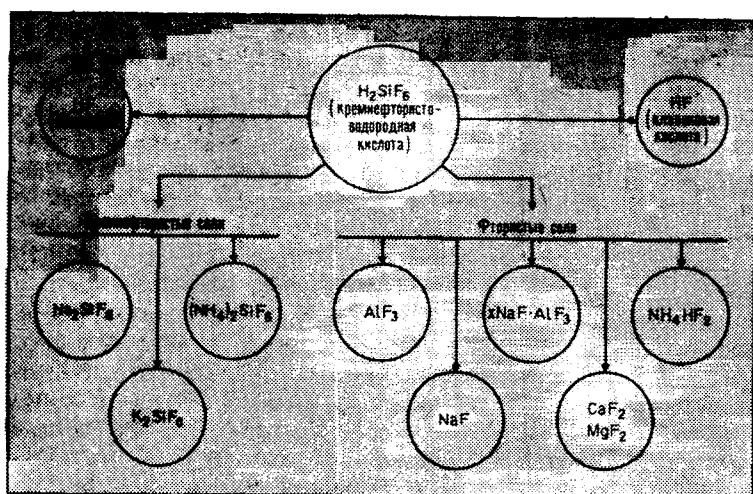


Рис. 6-19. Направления переработки кремнефтористоводородной кислоты в технические фтористые продукты

ратов с однонаправленным движением фаз (прямоточных), которые работают в диапазоне скоростей 10—20 м/с. Проводимые работы наряду с совершенствованием системы пылеочистки (установка высоконапорных циклонов, мокрых пылеочистителей) позволяют оснастить промышленность высокоэффективными и надежными установками по улавливанию фтористых газов для целей утилизации.

Однако вопросы более глубокой очистки фторсодержащих газов остаются в значительной степени нерешенными. Исследования, направленные на глубокое извлечение фтора из газовой фазы путем водной абсорбции, в большинстве случаев не дали положительных результатов. Объясняется это, во-первых, тем, что равновесная концентрация фтора в газовой фазе над растворами 1—2 %-ной кремнефтористоводородной кислоты довольно значительна — 12—15 мг/м³ при 50 °С. Во-вторых, часть фтористых соединений присутствует в виде аэрозоля, улавливание которого не подчиняется закономерностям обычной абсорбции. Причиной образования аэрозоля служат как собственно технологи-

ческие процессы производства удобрений (барботажная упарка фосфорной кислоты, сушка двойного суперфосфата и т. д.), так и непосредственно абсорбционный процесс, в течение которого происходит диспергирование части жидкой фазы до туманообразного состояния.

Снижение содержания фтора в газах после технологической абсорбции связано с проведением работ в направлении совершенствования методов щелочной абсорбции (обработка известковым молоком, карбонатом натрия и т. п. [272]), промывки газов большим количеством воды с получением разбавленных 0,2—0,3 %-ных растворов кремнефтористоводородной кислоты, уменьшения туманообразования за счет подогрева газов перед санитарной ступенью абсорбции [265], разработки ионитных фильтров для очистки [273], обладающих низким гидравлическим сопротивлением.

Реальными путями преодоления трудностей, возникающих при санитарной очистке газов от фтористых соединений, являются также общее снижение объема газовых выбросов путем герметизации оборудования, в частности экстракционного, умень-

шение ретурности при сушке продуктов, увеличение температуры теплоносителя и создание газооборотных циклов.

Принципиально путем создания газооборотных циклов [274] можно свести к минимуму количество газов, подлежащих глубокой очистке, и повторно использовать отработанный газ в технологическом процессе (для охлаждения экстрактора, в качестве вторичного воздуха при сушке удобрений и т. п.). Перед повторным использованием газы необходимо очистить до определенного предела от пыли, соединений фтора, водяных паров (путем конденсации) и других примесей, например диоксида серы, образующегося при использовании в качестве топлива сернистого мазута.

Основными направлениями по совершенствованию методов переработки кремнефтористоводородной кислоты на фтористые соединения являются: создание непрерывного процесса производства фторида алюминия в сочетании с кондуктивным методом сушки продукта, что позволит снизить энергозатраты и повысить его качество, разработка и внедрение методов окомкования фторида алюминия и криолита, усовершенствование процесса производства бифторида аммония с целью повышения качества продукта и сокращения потерь аммиака, создание процессов производства гранулированного фторида кальция для металлургической и цементной промышленности, безводного фтористого водорода и плавиковой кислоты, сокращение потерь фтора с маточными растворами производства фтористых солей путем внедрения замкнутых схем водооборота, решение проблем утилизации кремнегеля, образующегося при производстве фторида алюминия, криолита и бифторида аммо-

ния, извлечения фтора при переработке бедных фосфоритов и др.

Научно-исследовательские и опытные работы, направленные на создание новых технологических процессов получения фтористых соединений на базе фтора, извлекаемого из фосфатного сырья, необходимо сочетать с повышением степени извлечения и использования фтора из этого сырья, что в значительной степени зависит от комплексного хозяйственного подхода к переработке фосфатных руд. При этом необходимо учитывать не только общие и балансовые запасы фтора в фосфатных рудах и плавиковом шпате, но и его прогнозные запасы.

К сожалению, значительное увеличение масштабов переработки фосфатных руд для удовлетворения потребностей сельского хозяйства в минеральных удобрениях не сопровождается повышением сравнительно низкого уровня использования фтора фосфатного сырья. Это обстоятельство, как показано выше, не является свидетельством отсутствия методов его извлечения, а говорит о нерациональном подходе к данной проблеме, не учитывающем, прежде всего, что уменьшение безвозвратных потерь фтора с минеральными удобрениями может в гораздо большей степени, чем это происходит в настоящее время, способствовать сохранению ресурсов плавикового шпата. Кроме того, нет достаточно точной оценки влияния фтора, содержащегося в минеральных удобрениях, на окружающую среду.

От решения этих вопросов, устранения ведомственных барьеров при изучении и решении проблемы улучшения использования фтора при комплексной переработке фосфатного сырья зависит развитие производств фтористых соединений на предприятиях минеральных удобрений.

Хранение и транспортирование фосфорсодержащих удобрений

Несмотря на кажущуюся простоту хранения и транспортирования, их правильная организация, с одной стороны, связана с большими трудностями, а с другой — существенно влияет на экономическую эффективность производства и применения удобрений. Здесь вопросы перевозок, перегрузок, внутризаводского транспортирования, складирования рассмотрены с учетом физико-механических свойств фосфорсодержащих удобрений.

7.1. Твердые удобрения

Нормальная технологическая схема хранения и транспортирования фосфорсодержащих удобрений (и минеральных удобрений вообще) в цепи завод — изготовитель — поле показана на рис. 7-1 [275].

Непродолжительное время гранулированные фосфорсодержащие удобрения хранят насыпью (редко в мешках) на складах заводов-изготовителей. Из этих складов удобрения загружают в ж.-д. вагоны и транспортируют в прирельсовые и пристанские склады системы ВО «Союзсельхозхимия», являющиеся основным местом хранения удобрений. С прирельсовых складов удобрения обычно автомашинами перевозят в глубинные склады хозяйств (колхозов и совхозов).

В периоды внесения удобрения со складов хозяйств загружают непосредственно в разбрасыватели удобрений, направляющиеся в поле (затаренные удобрения предварительно растаривают), и в автомашины-самосвалы, загружающие разбрасыватели у поля. При небольших расстояниях от заводов-изготовителей (15—20 км) часть удобрений с заводских складов вывозят автомашинами хозяйств непосредственно в склады хозяйств (так называемый «самовывоз») или, минуя эти склады, непосредственно в поле.

При прирельсовых складах и складах хозяйств в ряде случаев сооружают установки для смешивания гранулированных минеральных удобрений перед их отправкой для внесения в поле.

Таким образом, удобрения после их изготовления проходят длинный

путь до поля с хранением в 2—3 местах, с транспортированием средствами железнодорожного и автомобильного транспорта, со значительным количеством перевалок. Поэтому, в частности, к качеству фосфорсодержащих удобрений (и всех минеральных удобрений вообще) предъявляются высокие требования (рассмотрены во Введении), несоблюдение которых приводит к значительным потерям удобрений и ухудшению их качества. По тем же причинам высокие требования предъявляются и к конструкциям складов для удобрений, специальных ж.-д. вагонов, автомашин, машин для внесения удобрений. Наряду с этим технические решения, принимаемые при разработке конструкций складов, обслуживающего их оборудования и специального подвижного состава, должны обеспечивать возможно более полную механизацию всех процессов, связанных с хранением удобрений и погрузочно-разгрузочными работами.

В настоящее время гранулированный и аммонизированный простой суперфосфат, большую часть гранулированного двойного суперфосфата, гранулированные аммофос и нитрофоску транспортируют от предприятий минеральных удобрений до потребителей насыпью. В затаренном виде транспортируют пока нитроаммофоску (нитроаммофос), часть двойного суперфосфата (подвергаемого поверхностной нейтрализации опудриванием молотым известняком), а также неокрашенные простой и двойной гранулированные суперфосфаты с добавками микроэлементов.

После внедрения эффективного способа кондиционирования нитроаммофоски, исключющего ее слеживание, станет возможным хранение и транспортирование насыпью также и этого вида удобрений.

В 1985 г. насыпью транспортировалось около 65 % всего объема фосфорсодержащих удобрений (от суммарной массы в натуре, включая фосфоритную муку и фосфатный шлак).

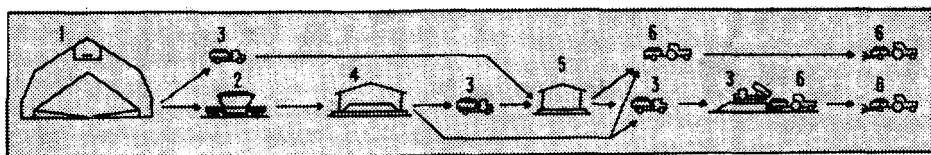


Рис. 7-1. Технологическая схема хранения и транспортирования твердых минеральных удобрений:

1 — склад завода-изготовителя; 2 — ж.-д. вагон; 3 — автомашина; 4 — приельсовый склад; 5 — глубинный склад; 6 — разбрасыватель удобрений

Увеличение масштабов бестарных перевозок минеральных удобрений вообще и фосфорсодержащих удобрений в частности объясняется не только стремлением сократить затраты на производство тары, но и главным образом необходимостью исключить тяжелые и трудоемкие работы по погрузке затаренных удобрений в ж.-д. вагоны на предприятиях, по разгрузке и штабелированию их на приельсовых складах системы «Союзсельхозхимии», погрузке их затем в автомашины колхозов и совхозов с последующей обработкой на складах хозяйств, а также загрузке удобрений в машины, используемые для внесения их в почву, с высыпанием удобрений из тары.

Транспортирование большей части фосфорсодержащих удобрений насыпью без увеличения их потерь (в пути и при перегрузке) и ухудшения качества стало возможным в связи со значительным улучшением физико-механических свойств удобрений (гранулирование, увеличение твердости гранул, устранение слежи-

ваемости), со строительством значительного числа складов минеральных удобрений у потребителей, оснащенных необходимыми средствами для механизации погрузочно-разгрузочных работ, с использованием для железнодорожных перевозок минеральных удобрений саморазгружающихся вагонов.

За рубежом также резко увеличивается объем транспортирования минеральных удобрений насыпью. Так, в США в 1957 г. 85 % всего количества твердых удобрений было поставлено в затаренном виде, в 1961 г. — 74 % [276], в 1970 г. — 43 %, в 1980 г. — 21 % [277].

На заводских складах большую часть фосфорсодержащих удобрений хранят насыпью, даже в тех случаях, когда их перед погрузкой затаривают.

В производствах простого гранулированного суперфосфата и гранулированного двойного суперфосфата, построенных в 50—60 гг., когда эти удобрения затаривали полностью, предусмотрены склады готовой продукции, рассчитанные на хранение ее в мешках на деревянных или металлических поддонах, ис-

Таблица 7.1. Нормативы для расчета емкости складов

Удобрение	Мощность производства (в натуре), тыс. т/год	Запас, сут	Удобрение	Мощность производства (в натуре), тыс. т/год	Запас, сут
Суперфосфат простой (гранулированный и аммонизированный)	100—300	7	Аммофос	200—400	6
	300—600	6		Свыше 400	5
	600—1200	5	Нитрофоска	До 500	6
Суперфосфат двойной (гранулированный)	100—300	7		500—1000	5
	300—600	6	Нитроаммофоска	До 800	6
	600—1200	5	(нитроаммофос)	800—1600	5
Аммофос	100—200	7			

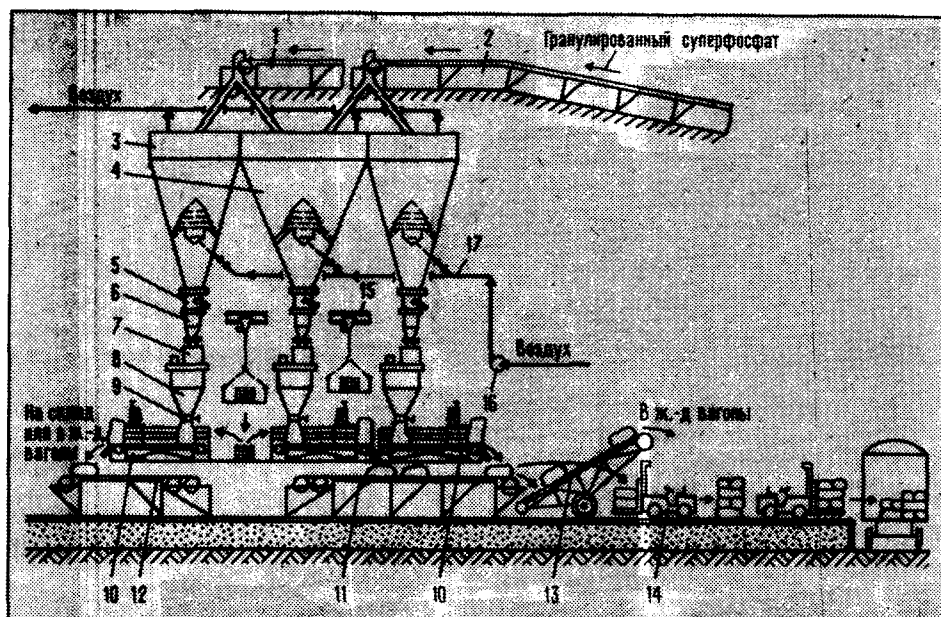


Рис. 7-2. Схема затаривания гранулированных простого и двойного суперфосфатов в 50-килограммовые мешки:

1, 2, 11, 12 — ленточные конвейеры; 3, 4 — бункеры; 5 — секторный затвор; 6 — бункер над весами; 7 — весы автоматические; 8 — бункер под весами; 9 — шиббер; 10 — затаривающий агрегат; 13 — передвижной ленточный конвейер; 14 — автопогрузчик; 15 — таль электрическая (для порожних мешков); 16 — вентилятор; 17 — воздухопровод

пользуемых только для погрузки штабелей в ж.-д. вагоны или автомашины при помощи вилочных электропогрузчиков. Указанные виды удобрений поступают на склад в мешках сразу после их производства, минуя промежуточное хранение насыпью (не считая бункеров над расфасовочными агрегатами). Установленные в 1978 г. нормативы для расчета емкости складов заводов-изготовителей приведены в табл. 7,1.

Удобрения, транспортируемые и хранящиеся у потребителей в таре, в настоящее время расфасовывают в открытые пятислойные бумажные битумированные мешки (ГОСТ 2226—75) [283], а также в открытые или клапанные полиэтиленовые мешки (ГОСТ 17811—78) емкостью 50 кг. После расфасовки открытые бумажные мешки зашивают, полиэтиленовые заваривают (машинным способом). Упакованные удобрения, в соответствии с требованиями стандартов, следует транспортировать в универсальных крытых ж.-д. вагонах, закрытых палубных судах, трюмах

судов и автомашинах с крытым кузовом, а хранить — в закрытых складских помещениях. Схема установки расфасовки гранулированных простого и двойного суперфосфатов в 50-килограммовые мешки показана на рис. 7-2.

Гранулированный продукт непосредственно из цеха (т. е. без промежуточного хранения насыпью) поступает в бункера, емкость которых соответствует, как правило, 3—4-часовой производительности цеха. Через небольшой бункер продукт поступает в автоматические порционные весы типа ДМУС-50-н, из которых через небольшой бункер сыпается в закрепленный на выходной тече мешок. Заполненный мешок конвейером затаривающего агрегата подают к зашивочной машинке типа 33Е (для бумажных мешков) или к термозаваривающему агрегату. Производительность (номинальная) одной линии затаривания (на рис. 7-2 их три) составляет 500 мешков, т. е. 25 т/ч.

Заполненные мешки направляют либо сразу для погрузки в ж.-д. вагоны или в автомашины потребителей, либо на склад готовой продукции. В первом случае их транспортируют до ж.-д. вагона или автомашины передвижным ленточным конвейером, а затем

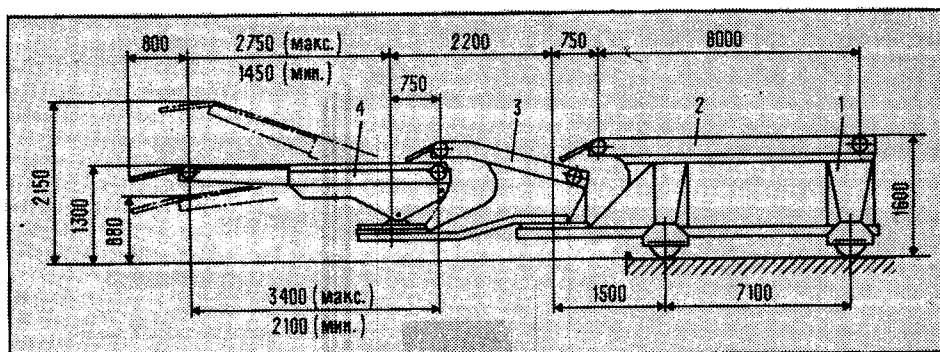


Рис. 7-3. Мешкопогрузочная машина типа ММП:

1 — подающий конвейер; 2 — промежуточный конвейер; 3 — телескопический конвейер; 4 — тележка несущая

загружают вручную либо укладывают вручную на поддон и вилочным электропогрузчиком типа ЭП-103 (ЭП-106) доставляются к вагону или автомашине, куда укладывают также вручную. При отсутствии вагонов мешки на поддоне электропогрузчиком доставляют на склад готовой продукции.

В последнее время используют мешкопогрузочную машину типа ММП (рис. 7-3), состоящую из подающего конвейера, промежуточного конвейера и телескопического конвейера. От установки расфасовки мешки промежуточным ленточным конвейером направляют на подающий конвейер, находящийся вне железнодорожного вагона, который передает их на промежуточный конвейер, а последний — на телескопический конвейер. Два последних конвейера вводят внутрь вагона и поворачивают к одной, а затем к другой торцевым его стенкам. Для закладки мешками средней части вагона машину несколько выдвигают из вагона. Рабочий направляет телескопический конвейер (в плане и по высоте) и вручную укладывает мешки, подаваемые машиной, в штабелю.

Хотя применение машины типа ММП приводит к сокращению числа рабочих, потребных для погрузки затаренных удобрений, и облегчает их труд, все же она полностью не решает задачу механизации погрузки, так как, повторяем, укладку мешков с телескопического конвейера в штабелю или на поддоны при загрузке вагонов электропогрузчиками производят вручную.

Полностью механизует загрузку вагонов мешкопогрузочная машина типа МП-2М (рис. 7-4, а), состоящая из стационарного ленточного конвейера, телескопического ленточного конвейера, концевого конвейера и приемного устройства.

Для загрузки вагона мешкопогрузочная машина заезжает в вагон (вдоль него) и останавливается на определенном расстоянии от торцевой стенки; конец стационарного ленточного конвейера выходит при этом в двер-

Технические данные машины типа ММП приведены ниже:

Производительность, мешков/ч	900—1500
Габаритные размеры, мм:	
длина	13 770
ширина	2050
высота	1760
Ширина колеи тележки, мм	1800
Ход телескопического конвейера, мм	1200
Максимальный вертикальный угол телескопического конвейера, град:	
при подъеме	20
при опускании	10
Углы поворота, град:	
промежуточного конвейера	180
телескопического конвейера	300
Суммарная установленная мощность, кВт	12
Масса машины, кг	6200
Обслуживающий персонал, число человек	2

Технические данные машины типа МП-2М приведены ниже:

Производительность, мешков/ч	1200
Габаритные размеры, мм:	
длина	11 500
ширина	1450
высота	2100
Потребляемая мощность, кВт	12
Обслуживающий персонал, число человек	1

ной проем вагона (рис. 7-4, б). Затаренные мешки от установки расфасовки или со склада подают ленточным конвейером на стацио-

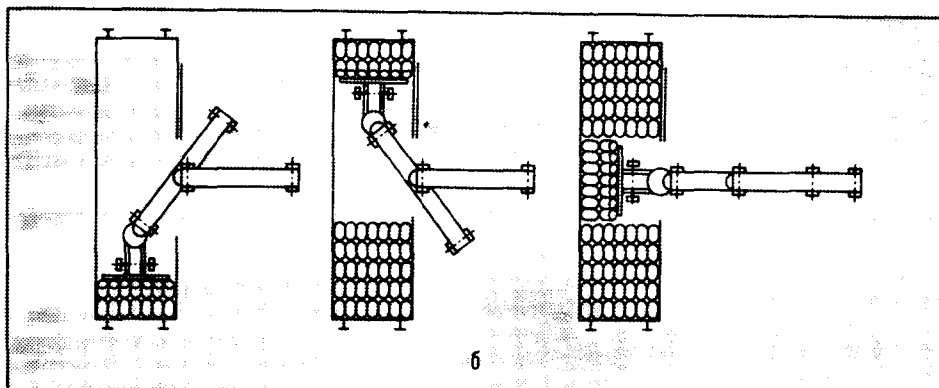
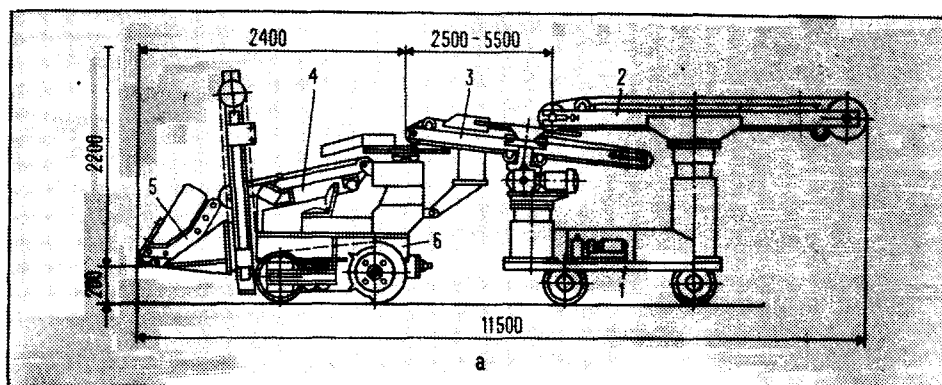


Рис. 7-4. Мешкопогрузочная машина типа МП-2М (а) и схема загрузки ею вагона (б): 1 — тележка; 2 — стационарный ленточный конвейер; 3 — телескопический конвейер; 4 — концевой конвейер; 5 — приемное устройство; 6 — шасси

нарный ленточный конвейер, затем через поворотный круг — на телескопический конвейер и далее на приемное устройство. Сформированный ряд мешков укладывается на пол вагона. Для укладки следующего ряда приемное устройство поднимают на высоту мешка, и цикл работы повторяется.

К сожалению, пока эти безусловно прогрессивные машины еще не получили распространения.

Для хранения затаренных удобрений по проектам Гипрохима на ряде предприятий построены склады амбарного типа, в которых затаренные удобрения хранятся на поддонах. Разрез такого склада показан на рис. 7-5.

Размеры склада определены из расчета хранения 36 мешков (1,8 т) на 1 м² полезной площади склада. Между штабелями оставлены проезды для электропогрузчиков. В сред-

ней части склада расположена установка расфасовки, в торцах его — склад порожних мешков (которые транспортируют к установке расфасовки также электропогрузчиками) и станция зарядки аккумуляторов электропогрузчиков. Такой склад при длине 260 м, максимальном заполнении и использовании полезной площади на 80 % (т. е. с учетом проездов для электропогрузчиков) имеет емкость 10 тыс. т.

Погрузка мешков, хранящихся на складе, аналогична погрузке по описанной выше схеме (непосредственно после затаривания удобрений).

В настоящее время нитроаммофоску расфасовывают также в полиэтиленовые контейнеры одноразового использования емкостью 1 м³ и грузоподъемностью 1 т (тип МКР-1,0 М, ТУ 6-19-264—85). Эти контейнеры при подъеме благодаря специальному приспособлению герметично закрываются. Заполненные контей-

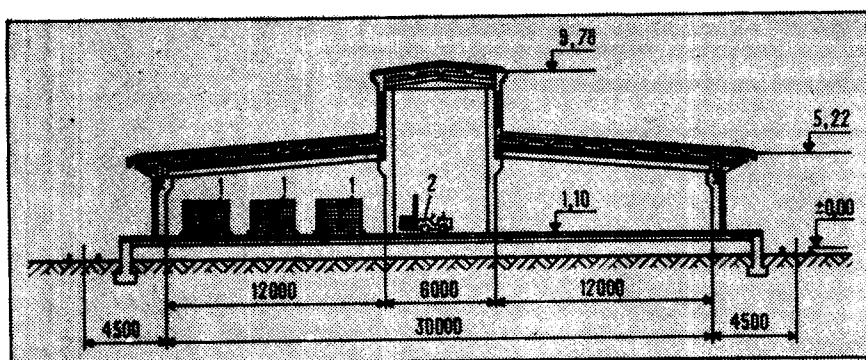


Рис. 7-5. Разрез склада затаренных удобрений:

1 — штабели затаренных мешков на поддонах; 2 — электропогрузчик

неры перевозят в полувагонах; удобрения в них можно хранить на открытых площадках. Для затаривания фосфорсодержащих удобрений в эти контейнеры используют расфасовочный агрегат производительностью 63 т/ч. В небольших количествах минеральные, в том числе фосфорсодержащие, удобрения отгружают в мягких резинотканевых контейнерах многоразового использования емкостью до 3,8 т [279].

Для производств, сооруженных по проектам Гипрохима в последние годы, предусмотрены склады для хранения удобрений только насыпью, даже в тех случаях, когда они подлежат затариванию (например, нитроаммофоска), поскольку удобрения затаривают непосредственно перед их погрузкой в железнодорожные вагоны или в автомашины потребителей. Разрез такого склада изображен на рис. 7-6, а.

Загрузка склада производится конвейером со сбрасывающей тележкой, разгрузка — двумя самоходными полупортальными кратцер-кранами*, сгребающими удобрения на ленточные конвейеры, которые передают их на элеваторы, а последние — на ленточные конвейеры, направляющие удобрения либо в отделение расфасовки и затаривания в мешки или контейнеры (для удобрений,

затаривание которых предусмотрено ГОСТами), либо на погрузку в железнодорожные вагоны или автомашины потребителей.

Нитроаммофоску и некоторые другие виды удобрений перед направлением со склада на затаривание или погрузку насыпью подвергают контрольному просеву для дополнительного отделения мелкой (менее 1 мм) и крупной (более 6 мм) фракций, содержание которых возрастает при транспортировании и хранении; отсеб возвращают в производство (присоединяют к ретуре).

Изображенный на рис. 7-6, а разрез склада при полезной длине 36 м имеет емкость 9000 т. В этом складе используются 2 самоходных полупортальных кратцер-крана, имеющих следующие технические данные:

Производительность, т/ч	200
Мощность электродвигателей, кВт:	
суммарная	43,7
скребкового конвейера	32
самоходной металлоконструкции	2×1,1
лебедки	4
дробилки *	5,5

* Установлена в кратцер-кране для грубого измельчения конгломератов слежавшегося удобрения.

Для подъема удобрений использованы 2 цепных элеватора типа ЦГТ-1000с производительностью 200 т/ч каждый (высота подъема 31,8 м, ширина ковша 1000 мм, мощность привода 40 кВт).

На рис. 7-6, б показан склад с самоходным кратцер-краном портального типа. Металлоконструкция этого крана представляет собой арку на двух опорах, к которой подвешены с одной стороны основной скребковый конвейер, сгребающий удобрения из кучи на рас-

* Полупортальный кратцер-кран — передвижная металлоконструкция с двумя катковыми опорами (верхней и нижней), к которой подвешен скребковый конвейер; подъем и опускание его производится лебедкой, установленной на металлоконструкции.

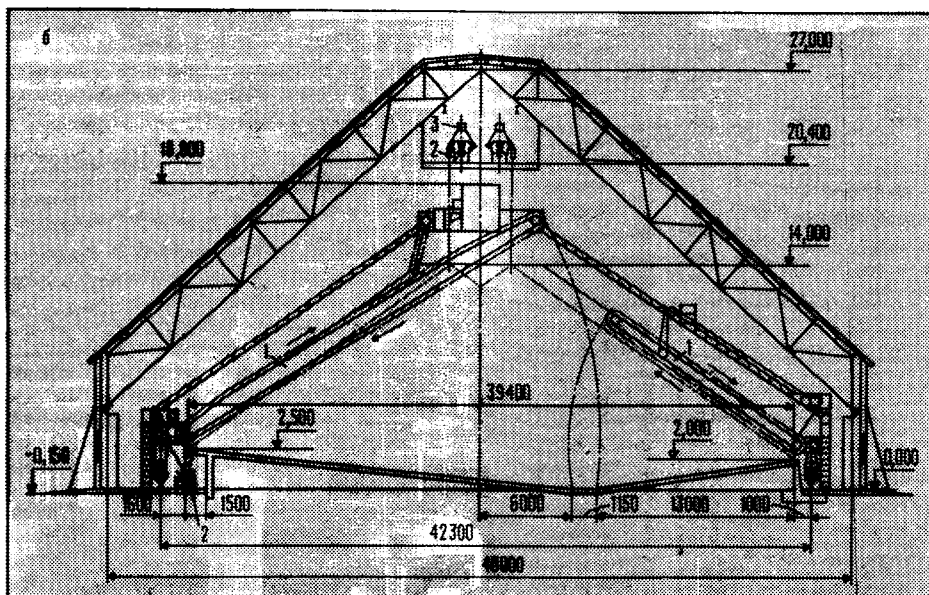
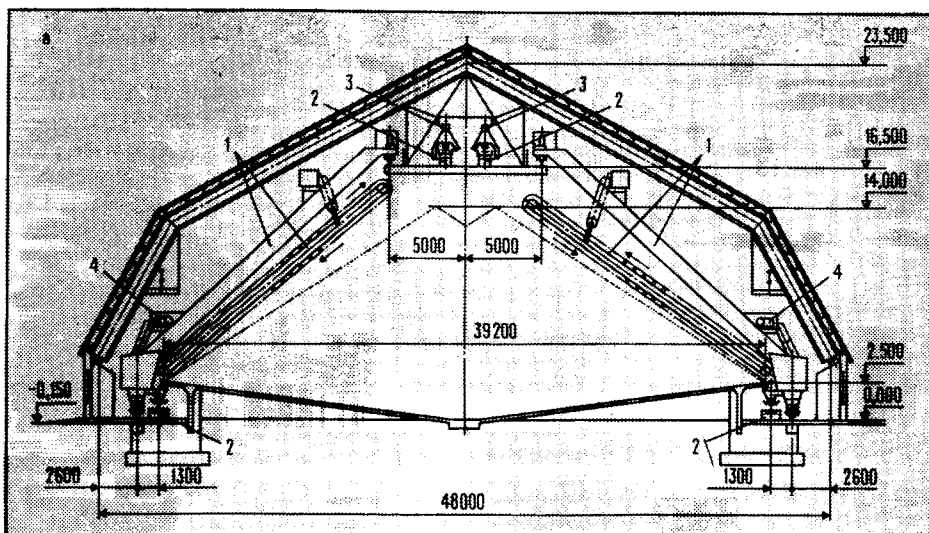


Рис. 7-6. Разрез склада удобрений, хранящихся насыпью, оборудованного полупортальными (а) и портальным (б) кратцер-кранами:

1 — кратцер-кран; 2 — ленточные конвейеры; 3 — сбрасывающая тележка

положенный сбоку ленточный конвейер, с другой стороны — вспомогательный скребковый конвейер, имеющий обратное основному направлению движение, так как служит для подгребания удобрений к основному конвейеру. Портальный кран имеет следующие технические показатели:

Производительность, т/ч	400
Мощность электродвигателей, кВт:	
суммарная	103,4
скребковых конвейеров	
основного	55
вспомогательного	11
самоходной металлоконструкции	4×1,5
лебедок скребковых конвейеров	
основного	6,5
вспомогательного	2,6
дробилки	11
прочих механизмов	11,3

Использование портальных кранов вместо полупортальных предпочтительнее, так как портальный кран заменяет 2 полупортальных, вместо 2 ленточных конвейеров и 2 элеваторов для транспортирования удобрений используют 1 конвейер и 1 элеватор, что вдвое уменьшает численность эксплуатационного персонала и в целом уменьшает расход электроэнергии.

Полупортальные и портальные кратцер-краны изготавливает и поставляет в СССР завод «ФЕБ Хебецогверк» (г. Зуль, ГДР).

Помимо складов указанных типов для хранения фосфорсодержащих удобрений (гранулированного простого суперфосфата, аммофоса) испытаны склады силосного типа. По расчетам Гипрохима, использование складов с гравитационной разгрузкой по сравнению со складами, оборудованными средствами механической разгрузки, дает возможность снизить капитальные вложения на сооружение склада в 1,5 раза, штат обслуживающего персонала в 2 раза, расход электроэнергии в 5 раз (по сравнению со складом одинаковой емкости, оборудованным двумя полупортальными кратцер-кранами). Однако использование таких складов требует точного соблюдения технологического режима производства (влажность удобрений, их температура) и не очень длительного времени хранения удобрений.

Для хранения фосфоритной муки используются силосные склады.

Затаренные в 50-литровые мешки фосфорсодержащие удобрения перевозят до прирельсовых складов системы ВО «Союзсельхозтехника» и в некоторые глубинные склады (расположенные у железной дороги) в крытых ж.-д. вагонах общего назначения.

Незатаренные удобрения пока еще частично перевозят также в крытых ж.-д. вагонах общего назначения, в дверных проемах которых устанавливают деревянные щиты (во избежание высыпания удобрений). Перед разгрузкой вагонов эти щиты удаляются. Перевозят их также в универсальных вагонах типа «Хоппер» с донной выгрузкой.

В последнее время все в большей степени фосфорсодержащие удобрения перевозят в специализированных вагонах бункерного типа с боковой выгрузкой. Общий вид крытого цельнометаллического вагона-хоппера для минеральных удобрений (модель 11-740) изображен на рис. 7-7 [278].

В конструкции этого вагона учтены недостатки ранее выпущенных вагонов бункерного типа — увеличен объем кузова, что дает возможность полностью использовать грузоподъемность вагона; угол наклона торцевых стенок кузова увеличен до 60°, а стенок бункеров — до 55°, что обеспечивает полную и быструю разгрузку вагона; элементы, соприкасающиеся с грузом, выполнены из спецстали марки 10ХНДП*, что предохраняет их от разрушения удобрениями, имеющими свободную кислотность (например, гранулированные простой и двойной суперфосфаты).

Технические данные крытого вагона-хоппера модели 11-740 приведены ниже:

Грузоподъемность, т	64
Объем кузова, м ³	73
Число люков:	
загрузочных	4
разгрузочных	4
Размеры люков в свету, мм:	
загрузочного	1630×480
разгрузочного	2382×840

* По ГОСТ 19282—73: С ≤ 0,12 %; Ni — 0,3—0,6 %; Cr — 0,5—0,8 %; Cu — 0,3—0,5 %; Mn — 0,3—0,6 %.

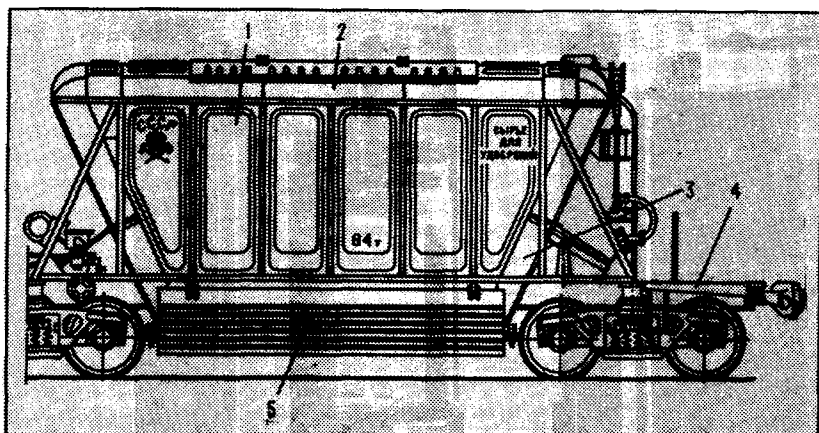


Рис. 7-7. Крытый вагон-хopper для минеральных удобрений (модель 11-740):
1 — кузов; 2 — загрузочный люк; 3 — бункер; 4 — рама; 5 — разгрузочный люк

Для перевозки фосфоритной муки используются пневмоцистерны модели 15-1405 (рис. 7-8) [278].

Котел пневмоцистерны оборудован колпаком с загрузочным люком. Внутри котел разделен (двумя рассекателями и четырьмя боковыми откосами, установленными с уклоном к разгрузочному патрубку) на две части: верхнюю — грузовую и нижнюю — подоткосную. На стыках откосов и рассекателей размещены четыре аэролотка, а вблизи разгрузочного патрубка — аэроплитки для взрыхления фосмуки сжатым воздухом. Грузоподъемность пневмоцистерны модели 15-1405 равна 61 т, полный объем котла 62,36 м³, диаметр котла в свету 2800 мм.

Для перевозки незатаренных удобрений из прирельсовых складов в глубинные, а из последних — в поле используют бортовые автомашины и самосвалы с крытым кузовом. Затаренные удобрения транспортируют в бортовых автомобилях на поддонах.

Как уже упоминалось в начале главы, в системе ВО «Союзсельхозтехника» создана сеть прирельсовых и пристанских складов минеральных удобрений, предназначенных для приема, хранения и отгрузки их на склады хозяйств (колхозов и совхозов) [282, 284]. Эти склады служат в основном перевалочными пунктами — в них удобрения накапливают в периоды, когда доставка

в хозяйства затруднена по погодным, организационным или другим причинам. Поэтому предусматривается, что разовая емкость прирельсовых складов используется в течение года пятикратно [281], пристанских меньше — трехкратно [281] из-за сезонности поступления удобрений.

Прирельсовые (пристанские) склады строят по типовым проектам, разработанным различными организациями. Предназначены они для хранения всех видов минеральных удобрений (за исключением аммиачной селитры и фосфоритной муки) [281]. В ряде случаев в них предусмотрено также хранение ядохимикатов.

Применяются типовые проекты прирельсовых складов, разработанные для разовой емкости 1; 1,6; 3,2; 3,5; 5; 7; 10; 15 и 20 тыс. т, пристанских — для разовой емкости 1; 2; 3,5 и 5 тыс. т [275, 281, 282]. Из них только прирельсовые склады разовой емкостью 1; 1,6; 3,2 и 7 тыс. т и пристанские склады рассчитаны на хранение как затаренных, так и незатаренных удобрений при любом их соотношении. Остальные склады рассчитаны на хранение только незатаренных удобрений.

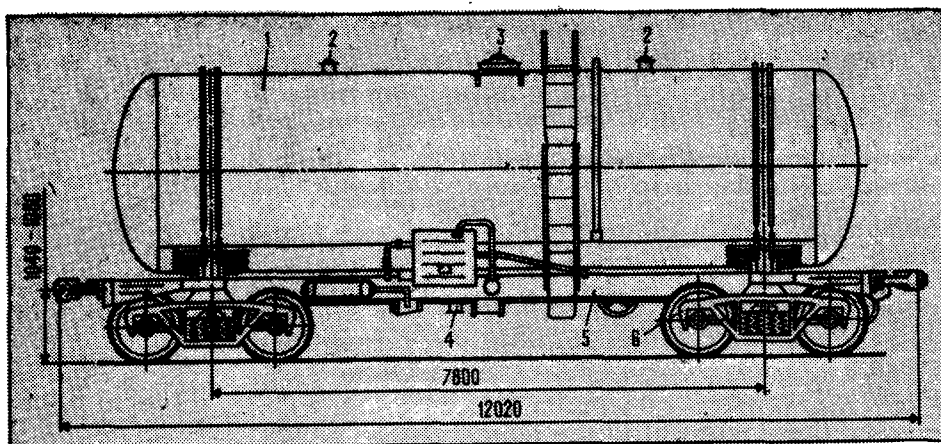


Рис. 7-8. Пневмоцистерна (модель 15-1405):

1 — котел цистерны; 2 — загрузочный люк; 3 — смотровой люк; 4 — разгрузочный патрубок; 5 — рама; 6 — ходовая тележка

В качестве примера приводим описание прирельсового универсального склада минеральных удобрений разовой емкостью 3,2 тыс. т с отделением для хранения ядохимикатов емкостью 500 т (рис. 7-9), значительное количество которых было построено по типовому проекту Гипрохима [280].

При разработке проекта склада было условно принято, что до 50 % общего количества удобрений хранится на складах в мешках; а остальное — навалом. На складе одновременно можно хранить несколько видов удобрений, каждый в отдельной секции склада. Секции образуют передвижными деревянными щитами. Склад оснащен двухсторонними и односторонними щитами. Первыми разделяют кучи удобрений различных видов, вторыми отгораживают в центре склада трехметровый проезд для автомобилей.

Для хранения удобрений навалом высота куч предусмотрена до 2,1 м, а у стены склада — не выше «красной линии» (на высоте 1 м от уровня пола). Удобрения, затаренные в мешки, хранят в штабелях на деревянных поддонах. Высота штабелей до 2,3 м (15 ярусов). На один поддон укладывают не более 15 мешков массой до 50 кг каждый.

Поступление удобрений на склад предусматривается в крытых железнодорожных вагонах, а отгрузка потребителям — в автомашинах. Автомашины загружают с ramпы склада. Если секции склада, находящиеся около ramпы, полностью загружены, то удобрения из дальних отсеков можно грузить только в автомашины, въезжающие в склад, для

чего вдоль продольной оси отделения оставляется проезд шириной 3 м.

Ядохимикаты принимают на склад и хранят только в затаренном виде — в железных, деревянных, фанерных и картонных барабанах, деревянных и картонных ящиках, бумажных мешках, баллонах, бидонах, канистрах и бутылках, в блоках с мелкой тарой. При проектировании предусмотрено хранение ядохимикатов в различной таре.

На складе в отделении удобрений предусмотрена максимально возможная механизация всех погрузочно-разгрузочных и складских работ с применением передвижных напольных машин и механизмов. Предпочтение отдано машинам и механизмам, которые могут быть использованы для работы вне складов в то время, когда они свободны. Основными механизмами являются электропогрузчик типа ЭП-103 (ЭП-106) с комплектом навесных приспособлений, вагоно-разгрузочная машина типа МВС-4 и кранштабелер (в отделении ядохимикатов). При проведении любых погрузочно-разгрузочных операций с удобрениями, хранящимися навалом, и при работе в складе машин с двигателем внутреннего сгорания включается вентиляция.

Для разгрузки слежавшихся и комковатых удобрений, поступающих в крытых ж.-д. вагонах насыпью, используют машину МВС-4 на гусеничном ходу. Слежавшееся удобрение разрыхляют семью вертикальными шнеками-рушителями. Затем подгребающим горизонтальным нижним шнеком его подают к элеватору, который передает удобрение на отгружающий ленточный конвейер машины. Управление машиной дистанционное — с переносного пульта (с ramпы склада). Машина МВС-4 имеет производительность 50 т/ч (ширина захвата 1,6 м, рабочая скорость

0,3 км/ч, мощность электродвигателей 16,5 кВт).

При помощи системы передвижных несомоходных пятиметровых ленточных конвейеров типа С-948 (КЛП-400-5) с переменной высотой разгрузки (производительность — до 60 т/ч, высота погрузки — до 3,3 м, ширина ленты — 400 мм, мощность электродвигателя — 2,8 кВт) удобрения, выгруженные из вагонов, распределяют по секциям складов. Минеральные удобрения, поступающие в мешках, разгружают электропогрузчиком типа ЭП-103 (ЭП-106) при помощи деревянных поддонов. Этот же погрузчик (грузоподъемность 1 т, высота подъема — до 4,5 м, рабочая скорость — до 10 км/ч, наименьший радиус поворота 1,6 м) в складе штабелирует поддоны с мешками. Удобрения, хранящиеся навалом, грузят на автомобили машиной МВС-4 и электропогрузчиком типа ЭП-103 (ЭП-106), оснащенным грейферным захватом*, при помощи системы передвижных ленточных конвейеров.

Ядохимикаты выгружают из железнодорожных вагонов и ставят на поддон электропогрузчиком или вручную, а затем развозят по стеллажам. Стеллажи обслуживают краном-штабелером, которым перемещают грузы на специальных поддонах вдоль всего фронта стеллажа и ставят их вместе с поддоном в любую ячейку стеллажа. При отгрузке кран-штабелер подает ядохимикаты из стеллажей непосредственно в автомашину. Подкрановые пути крана-штабелера выходят из пределов склада на обе ramпы.

Конструкция склада дает возможность использовать кроме предусмотренных любые погрузочно-разгрузочные машины и механизмы.

Для приема гранулированных удобрений, поступающих в саморазгружающихся ж.-д. вагонах с донной или боковой выгрузкой, описанный выше склад в соответствии с типовым проектом Гипрохима имеет специальную пристройку (рис. 7-10).

В комплекс прирельсового склада твердых минеральных удобрений обязательно входят маневровая лебедка для передвижки ж.-д. вагонов и автомобильные весы. В ряде случаев на одной площадке с таким складом сооружают склады жидких удобрений, склады фосфоритной муки и известковых материалов и др.

* Может комплектоваться сменным оборудованием: сталкивателем груза, безблочной стрелой, позволяющей использовать погрузчик в качестве крана, грейфером, боковым захватом.

Для приема, хранения и отгрузки фосфоритной муки и известковых материалов сооружаются прирельсовые склады силосного типа (по типовым проектам ПромтрансНИИ-проекта) мощностью 1, 2 и 3 тыс. т с железобетонными и металлическими силосами. Емкость одного силоса 500 т. Таким образом, сооружается 2, 4 или 6 силосов. Фосфоритная мука поступает на склады в пневмоцистернах (что является предпочтительным), саморазгружающихся ж.-д. вагонах с донной и боковой выгрузкой, иногда ж.-д. вагонах общего назначения. Со склада фосфоритную муку отгружают в автотранспорт. Механизация работ на складах фосфоритной муки производится средствами пневматического транспорта. Схема склада фосфоритной муки с железобетонными силосами диаметром 6 м и суммарной разовой емкостью 2 тыс. т показана на рис. 7-11 [281].

Глубинные склады минеральных удобрений в хозяйствах (колхозах и совхозах) строят по типовым проектам разовой емкостью 400, 800, 1200, 1600, 2000 и 3000 т с использованием для механизации погрузочно-разгрузочных работ как мобильных машин напольного типа (передвижных ленточных конвейеров, авто- и электропогрузчиков), так и стационарного оборудования [275]. Ввиду сезонности применения минеральных удобрений разовая емкость глубинных складов используется двукратно.

Для измельчения слежавшихся минеральных удобрений с одновременным просеиванием их перед внесением в почву на складах используются измельчители типа ИСУ-4 производительностью до 6 т/ч, для растаивания и измельчения затаренных удобрений, а также для измельчения слежавшихся удобрений с одновременным отделением инородных предметов — агрегат типа АИР-20 производительностью до 50 т/ч.

Для смешивания одинарных удобрений перед внесением в хозяйства применяют установку типа УТС-30 производительностью 30 т/ч (используется двухвальный шнековый смеситель; дозирование объемное) или типа СЗУ-20 производительностью 23 т/ч (используется тот же принцип).

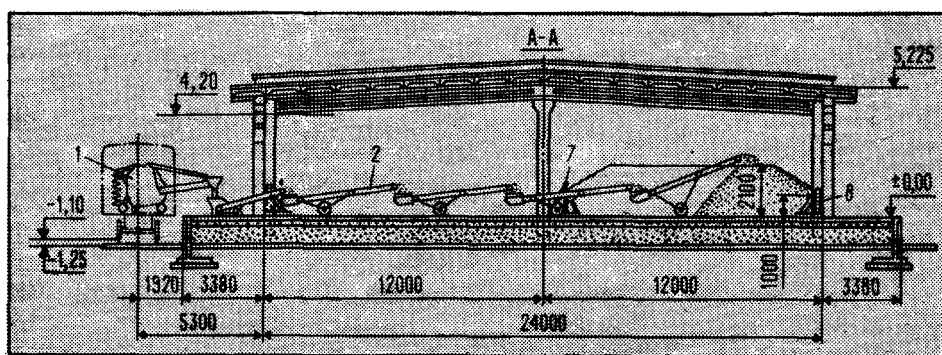
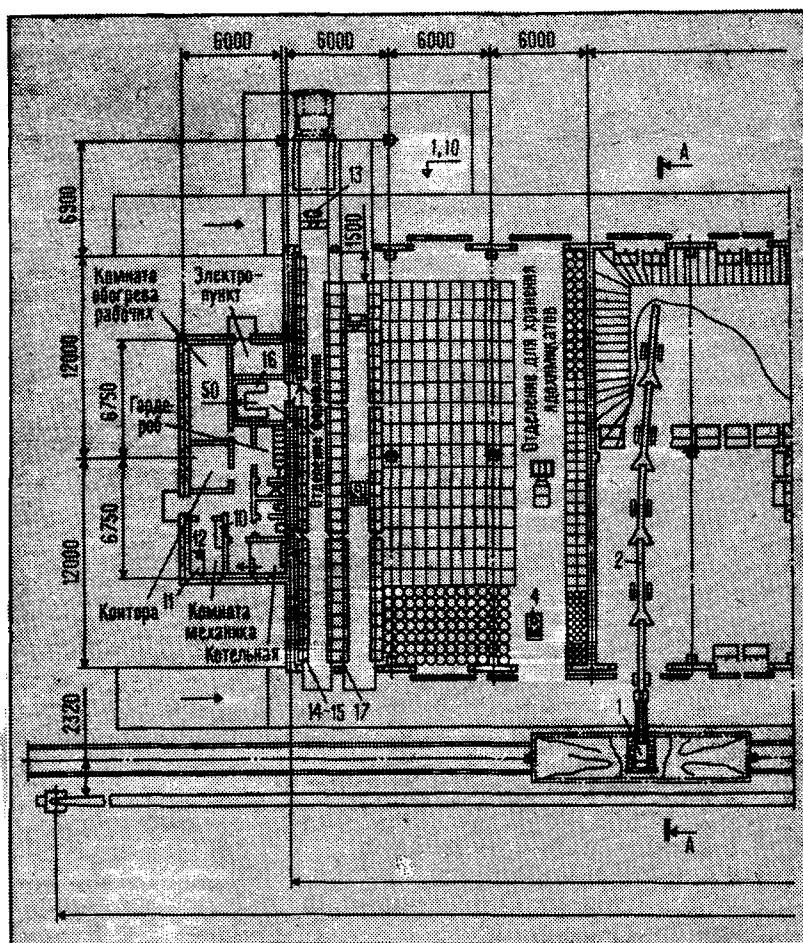
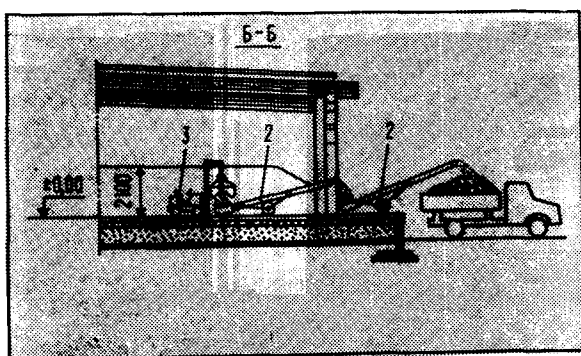
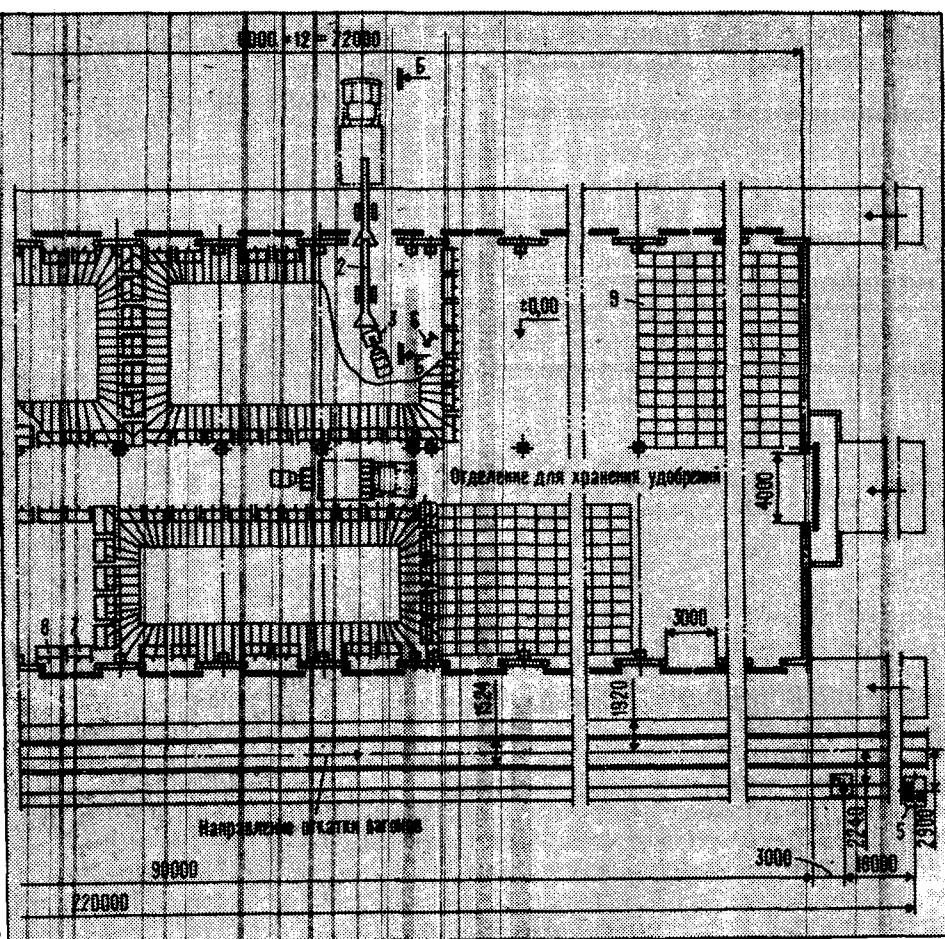


Рис. 7-9. Прирельсовый склад минеральных удобрений разовой емкостью 3,2 тыс. т с отделением ядохимикатов разовой емкостью 500 т (план и разрезы):

1 — машина для выгрузки слеживающихся грузов МВС-4; 2 — конвейер ленточный С-948 (КЛП-400-5); 3 — электропогрузчик ЭП-103; 4 — ручная тележка ТР-0,25; 5 — маневровое устройство; 6 — электромолд



ток И-158Б; 7 — щит передвижной двусторонний; 8 — щит передвижной односторонний; 9 — поддон для мешков; 10 — стеллаж для материалов и деталей; 11 — верстак слесарный; 12 — тиски; 13 — кран-

штабелер; 14 — стеллажи к крану-штабелеру; 15 — поддон к крану-штабелеру; 16 — стеллаж для хранения формалина; 17 — стеллаж сдвоенный к кранам-штабелерам

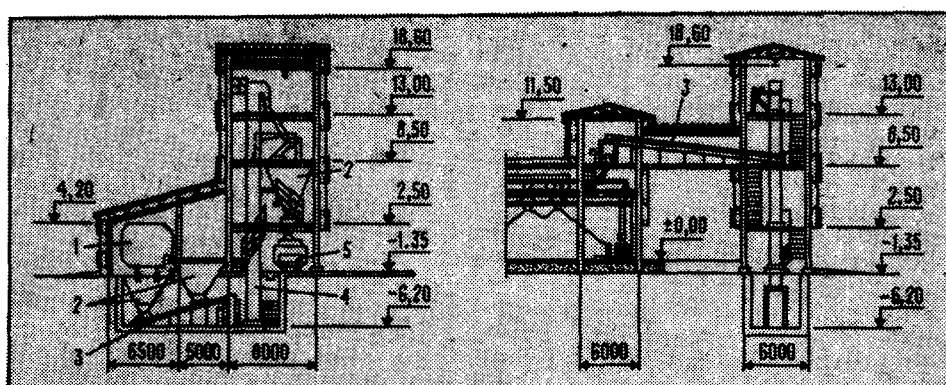


Рис. 7-10. Узел для приема в прирельсовый склад и попутной отгрузки гранулированных удобрений, прибывающих в саморазгружающихся вагонах:

1 — ж.-д. вагон; 2 — бункер; 3 — ленточный конвейер; 4 — элеватор; 5 — автомашина

Действующие нормы естественной убыли удобрений при хранении, приеме, отпуске и транспортировании автотранспортом, установленные ВО «Союзсельхозтехника» с 1.01.74 г. [15], приведены в табл. 7,2.

Нормы естественной убыли при перевозках железнодорожным и водным транспортом установлены соответственно Министерством путей сообщения и Министерством речного флота и составляют: при пере-

возке по железной дороге в таре — 0,72 %, насыпью — 1,35 %; при перевозке речным транспортом в таре — 0,85 %, насыпью — 1,27 %. При смешанных перевозках указанные цифры повышаются при каждой перевалке с железной дороги на воду или обратно (и при каждой перегрузке из вагона в вагон) на 30 %, при перегрузке из судна в судно — на 20 % [15]. В табл. 7,3 — затраты (средние по СССР), связанные с

Таблица 7,2. Нормы естественной убыли фосфорсодержащих минеральных удобрений

Удобрение	Вид тары или хранение насыпью	Нормы убыли, %			
		общие на складах	за год хранения	при перегрузочных операциях	при автоперевозках
Аммофос	Насыпью	0,60	0,20	0,40	0,30
Мука фосфоритная	То же, в пневмоцистернах	0,65	0,05	0,60	0,50
Нитроаммофоска	Мешки полиэтиленовые	0,20	0,10	0,10	0,10
Нитроаммофос	Мешки бумажные битумированные	0,30	0,10	0,20	0,10
Нитрофоска	Мешки полиэтиленовые	0,20	0,10	0,10	0,10
Нитрофос	Мешки бумажные битумированные	0,30	0,10	0,20	0,10
Суперфосфат простой:	»				
аммонизированный		0,60	0,20	0,40	0,30
гранулированный		0,60	0,20	0,40	0,30
Суперфосфат двойной гранулированный	»	0,60	0,20	0,40	0,30
Шлак фосфатный сталеплавильный для удобрений	Мешки бумажные	0,25	0,05	0,20	0,10

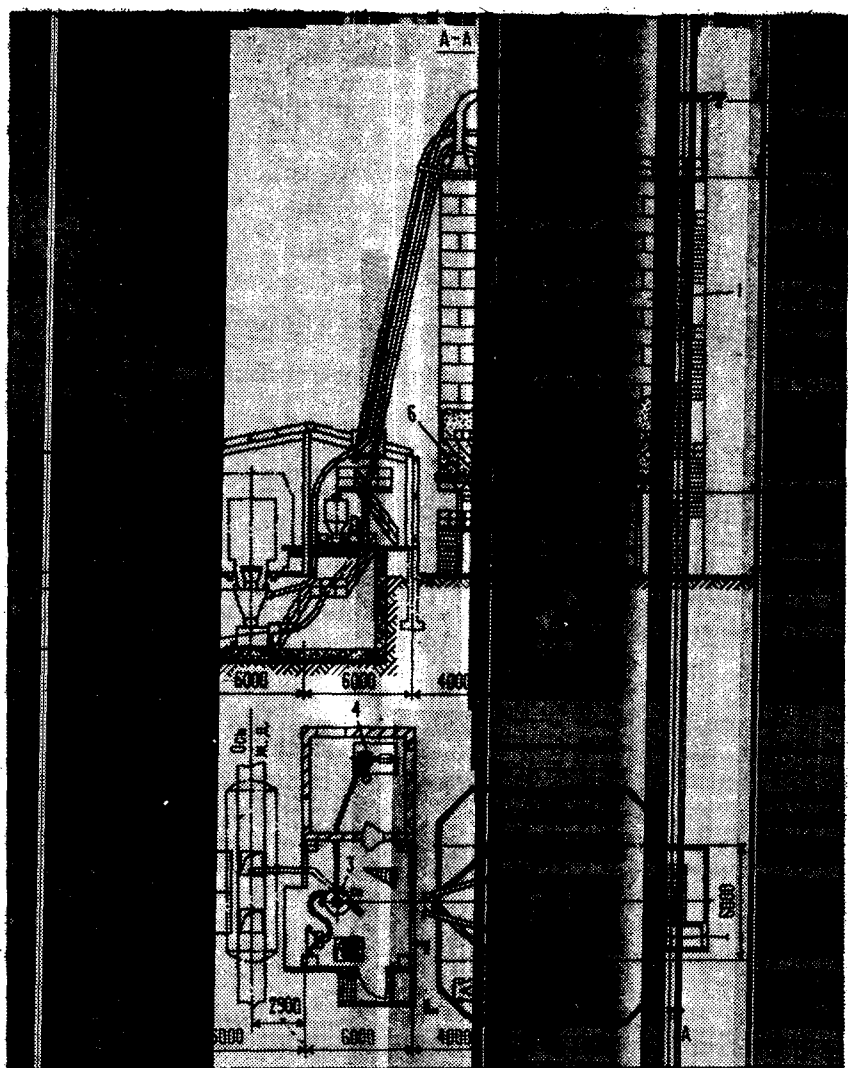


Рис. 7-11. Склад фосфоритной муки разовой емкостью 2 тыс. т:

1 — железобетонный силос; 2 — автомашина с пневмоцистерной; 3 — пневморазгрузчик типа ТА-32; 4 — вакуум-насос; 5 — камерный насос типа ТА-23; 6 — пневморазгрузчик типа ПДД-101; 7 — фильтр типа СМЦ-166Б

доставкой, хранением, подготовкой и внесением в почву твердых удобрений (затаренных и незатаренных).

Эти данные [286] рассчитаны с учетом всего комплекса работ, а именно:

хранение на прирельсовых складах, включая подготовку удобрений к внесению, в том числе и приготовление тукосмесей (принимается, что 40 % удобрений направляются в поле, минуя глубинные склады; фосмуку — полностью);

транспортирование от прирельсовых складов до глубинных складов хозяйств (60 %);

хранение на глубинных складах, включая подготовку удобрений к внесению, в том числе и приготовление тукосмесей; транспортирование удобрений до поля; внесение удобрений в почву.

Как видно из приведенных данных, затраты, связанные с использованием минеральных удобрений в сельском хозяйстве, достаточно велики. При этом использование затаренных удобрений по сравнению с незатаренными увеличивает затраты: эксплуатационные — на 66,2 %; капитальные — на 43,2 %; приведенные — на 53,5 %, затраты труда — в 3,3 раза.

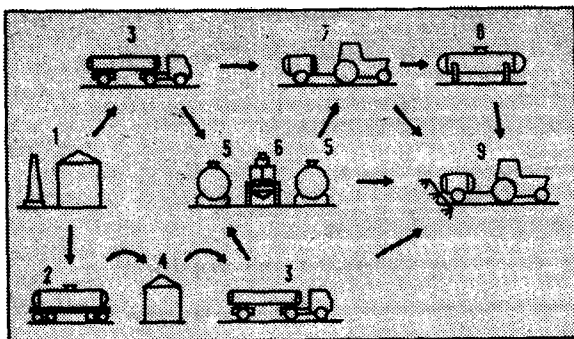


Рис. 7-12. Технологические схемы применения ЖКУ:

1 — склад завода-изготовителя; 2 — ж.-д. цистерна; 3 — автоцистерна; 4 — прирельсовый склад; 5 — глубинный склад; 6 — тукосмесительная установка; 7 — заправщик; 8 — полевой склад; 9 — машина для внесения

Для сокращения затрат в сельском хозяйстве, связанных с использованием минеральных удобрений, в частности фосфорсодержащих, необходимо:

увеличить производство концентрированных форм удобрений, что уменьшит их объем в натуре (массе);

внедрить кондиционирование тех комплексных удобрений, которые пока транспортируют в таре, что не только высвободит большое количество тары (20 мешков на 1 т удобрений) и удешевит их (на 4 руб. за 1 т в натуре), но и значительно снизит затраты ручного труда на расставание удобрений;

ускорить внедрение специальных ж.-д. вагонов и пневмоцистерн, специальных автомобилей для перевозки незатаренных минеральных удобрений (в частности, фосфорсодержащих), строительство полностью механизированных складов удобрений (что проще решается для незатаренных удобрений).

7.2. Жидкие комплексные удобрения (ЖКУ)

В зависимости от места расположения завода-изготовителя, состояния проезжих дорог и наличия складских емкостей используются различные схемы доставки ЖКУ в поле*. Они показаны на рис. 7-12 и 7-13, а.

От завода-изготовителя ЖКУ транспортируют в ж.-д. цистернах в прирельсовый склад, из которого автоцистернами перевозят в глубинный склад. При расстоянии до 70 км ЖКУ от склада завода-изготовителя можно доставлять непосредственно в глубинный склад автоцистернами.

Доставка ЖКУ в поле может осуществляться по прямоточной, перевалочной или перегрузочной схемам [285]. По прямоточной схеме ЖКУ из глубинного склада загружают в машины для внесения. По перевалочной схеме ЖКУ из прирельсового склада или глубинного перегружают в стационарное или передвижное полевое хранилище при помощи транспортного средства. По перегрузочной схеме ЖКУ из прирельсового склада или глубинного склада транспортным средством доставляется в поле для заправки машины для внесения ЖКУ.

Сuspendированные удобрения, получаемые на тукосмесительной установке, нецелесообразно производить по перевалочной технологии, так как они не могут долго храниться без перемешивания.

Оптимальную, т. е. наиболее экономичную, систему организации использования базового раствора марки 10-34-0 и приготовленных на его основе ЖКУ с заданным соотношением питательных веществ следует определять с учетом конкретных условий каждого района. Для хранения базового раствора по типовым проектам Тульского филиала Гипрохима сооружают прирельсовые склады емкостью 1000, 2000 и 4000 т и глубинные склады емкостью 400, 600 и 800 т. На прирельсовых складах устанавливают вертикальные резервуары емкостью 500 т (объемом 400 м³), на глубинных — горизонтальные резервуары емкостью 100 т (объем 75 м³).

На рис. 7-13, а приведена схема [285] прирельсового склада, который предназначен для приема ЖКУ из ж.-д. цистерн, хранения и погрузки их в автоцистерны. Такой склад емкостью, например, 4000 т имеет девять резервуаров, из которых один резервный, пять насосов, четыре сетчатых фильтра, два стояка слива ЖКУ из ж.-д. цистерн, два стояка налива ЖКУ в автоцистерны, теплообменник, подогреватель ЖКУ в ж.-д. цис-

* Описание заводских складов ЖКУ см. в гл. 4.

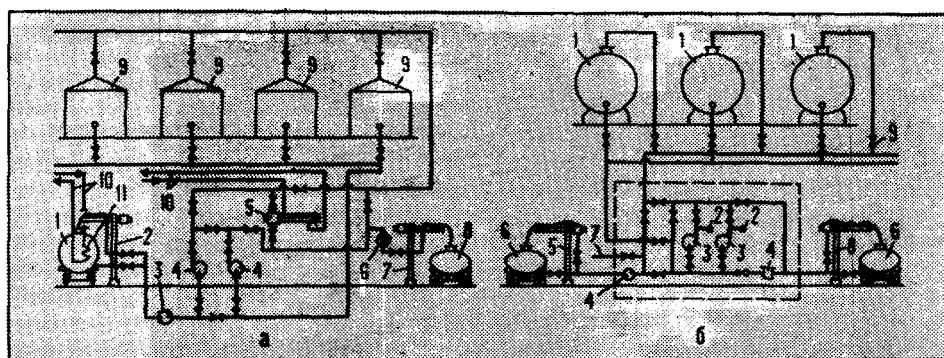


Рис. 7-13. Схема складов для хранения ЖКУ:

а — прирельсовый склад: 1 — ж.-д.; 2 — стояк слива ЖКУ; 3 — фильтр; 4 — насос; 5 — теплообменник; 6 — счетчик; 7 — стояк налива ЖКУ; 8 — автоцистерна; 9 — резервуары; 10 — коммуникации холодной и горячей воды; 11 — подогреватель;
б — глубинный склад: 1 — резервуары; 2 — контрольно-измерительные приборы; 3 — насосы; 4 — фильтры; 5 — стояк слива ЖКУ; 6 — автотракторные цистерны; 7 — отвод ЖКУ в тукосмесительную установку; 8 — стояк налива ЖКУ; 9 — запорная арматура

тернах, два счетчика ЖКУ. Прием ЖКУ можно производить одновременно из двух ж.-д. цистерн через стояки верхнего и нижнего слива.

Ввиду того что температура ЖКУ не должна быть выше 35 °С, предусматривают охлаждение цистерн водой, прошедшей теплообменник. Для предотвращения кристаллизации при сливе и наливке при температуре —18 °С и ниже предусматривается подогрев ЖКУ горячей водой в теплообменнике и подогревателе. Отпуск ЖКУ может производиться одновременно в две цистерны через наливные стояки.

На прирельсовом складе работают две группы насосов типа Х-160/29-А-1, подача которых составляет 105—185 м³/ч, напор — 0,2—0,3 МПа. Первая группа (три насоса) предназначена для перекачивания ЖКУ одновременно из двух ж.-д. цистерн в резервуары или транспортные средства, другая группа

(два насоса) — для перекачивания удобрений из резервуаров в автотракторные цистерны и перемешивания ЖКУ в резервуарах.

Глубинный склад (рис. 7-13, б) предназначен для приема ЖКУ из автотракторных цистерн, их хранения в резервуарах и отгрузки в автотракторные цистерны или агрегаты для внесения в почву. Такой склад [285] емкостью, например, 600 т включает шесть горизонтальных резервуаров, три насоса марки Х-46/31-А-1, подача которых составляет 45 м³/ч, а напор — 0,31 МПа. На складе предусмотрен отвод ЖКУ в тукосмесительную установку.

Для перевозки ЖКУ используют автоцистерны-полуприцепы грузоподъемностью 9 и 13,5 т на базе автомобилей ЗИЛ-130, КАЗ-4430 и КамАЗ-5410, а также тракторные прицепные цистерны грузоподъемностью 4,5 т для тракторов класса 14 кН и 9 т для тракторов класса 30 кН.

Таблица 7.3. Затраты, связанные с доставкой, хранением, подготовкой и внесением в почву 1 т твердых удобрений

Статья затрат	Незатаренные удобрения			Затаренные удобрения		
	эксплуатационные затраты, руб.	капитальные вложения, руб.	затраты труда, чел.-ч	эксплуатационные затраты, руб.	капитальные вложения, руб.	затраты труда, чел.-ч
Хранение на прирельсовом складе	1,65	18,8	0,34	2,89	32,81	0,75
Доставка до глубинного склада	1,44	1,48	0,20	1,36	1,37	0,19
Хранение на глубинном складе	3,45	52,9	0,04	4,40	69,41	0,29
Подготовка к внесению	0,40	0,95	0,03	0,67	1,01	0,33
Затраты на внесение	2,82	3,99	0,34	6,90	7,30	1,58
Итого:	9,76	78,12	0,95	16,22	111,90	3,14
Приведенные затраты, руб.	21,5			33,0		

Основные принципы проектирования и характеристика предприятий фосфорсодержащих удобрений

Настоящая глава посвящена проектированию комплексного предприятия фосфорсодержащих удобрений, включая основные объекты общезаводского хозяйства.

8.1. Принципы географического размещения предприятий

Выбор географического местоположения предприятий или отдельных производств фосфорсодержащих удобрений должен осуществляться с учетом общих для всей социалистической промышленности принципов размещения: максимальной экономии общественного труда; приближения производства к источникам сырья, топлива и районам потребления готовой продукции; специализации и комплексного развития хозяйства экономических районов и союзных республик; более равномерного размещения промышленности по территории страны. Как и при размещении любых других производств, учитываются такие факторы, как районные балансы производства и потребления фосфорсодержащих удобрений, наличие природных ресурсов (минерально-сырьевые, топливно-энергетические, водные, земельные), природные условия (климат, рельеф местности), экономические предпосылки (транспортный фактор, кооперирование с действующими предприятиями, потребление продукции), трудовые ресурсы, требования к охране окружающей среды.

Рассмотрим отдельные факторы, оказывающие наибольшее влияние

на территориальную организацию фосфатнотуковой промышленности.

Фосфорсодержащие минеральные удобрения являются многотоннажным видом химической продукции; выработка их в СССР исчисляется десятками миллионов тонн. В их производстве расходуется большое число и большие массы исходных компонентов: фосфатного сырья, серной и азотной кислот, аммиака и др. Поэтому для соблюдения принципа максимальной экономии общественного труда необходимо при выборе пункта географического размещения вновь создаваемого производства обеспечить минимум не только затрат, связанных с его строительством и эксплуатацией, но и затрат, требующихся для транспортирования, промежуточного хранения и внесения в почву готовой продукции.

Исходной базой для обоснования развития и географического размещения предприятий и отдельных производств фосфорсодержащих удобрений являются данные о перспективной потребности в них сельского хозяйства, разработанные в региональном разрезе. Кроме того, необходимо учитывать форму и технологический способ получения удобрений, а также особенности местоположения сырьевой базы, на которую ориентировано это новое производство, и другие факторы. При выполнении этих условий будет обеспечиваться принцип приближения к источникам сырья и районам потребления готовой продукции, соблюдение которого позволяет не только сократить эксплуатационные издержки производства (в результа-

те минимизации затрат на транспортирование сырьевых компонентов), но и уменьшить затраты на перевозку готовых удобрений.

В связи с крайней ограниченностью числа географических районов, где располагаются месторождения природных фосфатов, особенно эксплуатируемые в настоящее время, возможность одновременного приближения точки строительства нового объекта и к источникам сырья, и к районам потребления готовой продукции может быть осуществлена лишь в очень ограниченных масштабах. В большинстве случаев на практике решается основная задача: обеспечение приближения вновь создаваемого производства или к источникам сырья, или к районам потребления. Результат решения этой задачи прежде всего зависит от формы фосфорсодержащих удобрений, на выработке которой будет специализировано новое производство.

Вопрос приближения создаваемого производства к источнику фосфатного сырья или к району потребления решается в зависимости от уровня содержания P_2O_5 в фосфатном сырье и в готовом удобрении. Так как простой суперфосфат и сложные удобрения типа нитрофосок, нитроаммофосок и ЖКУ всегда содержат в своем составе меньше P_2O_5 , чем в исходном фосфатном сырье, то для минимизации затрат на транспортирование сырья и готовой продукции вновь создаваемые производства по выпуску этих форм удобрений следует размещать в районах их потребления. В то же время производства, предназначенные для выработки двойного суперфосфата, аммофоса и других форм фосфорсодержащих удобрений с высоким содержанием P_2O_5 следует приближать к источникам фосфатного сырья.

С учетом этих положений в нашей стране размещены в районах потребления удобрений все предприятия, вырабатывающие простой супер-

фосфат, сложные НРК-удобрения на основе апатитового концентрата, который доставляется с Кольского полуострова, т. е. на весьма значительные расстояния. Одновременно с этим предприятия, производящие аммофос на основе фосфоритов бассейна Каратау, расположены в районах, тяготеющих к месторождениям этого бассейна.

Значительный расход серной и других кислот для разложения природных фосфатов также оказывает существенное влияние на размещение предприятий и производств фосфорсодержащих удобрений. Поскольку жидкие продукты труднее и дороже транспортировать, чем твердые, то понятно, что производство кислот должно быть организовано (как правило) или в составе, или в непосредственной близости от предприятия, вырабатывающего удобрения. Поэтому при использовании, например, метода сернокислотного разложения фосфатного сырья выбор точки строительства зависит также от вида и удаленности источников серосодержащего сырья.

В сернокислотной промышленности используются в основном следующие виды сырья: серный колчедан, элементная сера, отходящие серосодержащие газы предприятий цветной металлургии.

Так как фосфатное сырье и серный колчедан с экономической точки зрения являются практически одинаково транспортабельными продуктами, то строительство производства удобрений, базирующегося на этих видах сырья, должно осуществляться в точке, удаленной от источников природных фосфатов и колчедана на расстояниях, кратных расходным коэффициентам этих сырьевых компонентов на 1 т готового удобрения.

Транспортные тарифы на перевозку элементной серы существенно различаются в зависимости от ее агрегатного состояния (твердая, жидкая). В связи с этим точка строительства указанного производства

должна быть удалена от сырьевых источников на расстояния, кратные стоимости транспортирования фосфатного сырья и серы.

При использовании серосодержащих газов серную кислоту вырабатывают на месте их образования. В этом случае при выборе точки строительства производства фосфорсодержащих удобрений необходимо соразмерять затраты на транспортирование фосфатного сырья и серной кислоты, но при этом заранее известно, что она будет находиться в непосредственной близости от места производства кислоты.

Аналогичный подход должен быть и при применении способов разложения фосфатного сырья азотной кислотой. Практика развития и размещения промышленности фосфорсодержащих удобрений показывает, что в этих случаях производства азотной кислоты, а иногда и аммиака, целесообразно размещать непосредственно на предприятиях, вырабатывающих эти удобрения.

Существенные коррективы в изложенный подход могут вносить природные факторы. Например, казалось бы крупномасштабное производство двойного суперфосфата следовало бы создать в районе залегания хибинских апатитовых руд — на Кольском полуострове. Однако в условиях Заполярья капитальные вложения, необходимые для строительства такого предприятия, будут значительно большими, чем в средней полосе Европейской зоны страны. По этой же причине большими будут и эксплуатационные расходы. Слабая заселенность этого района потребует также существенно больших расходов и на строительство жилья, предприятий бытового обслуживания, детских учреждений, учреждений здравоохранения и просвещения, дорог и т. д. В связи с отсутствием на Кольском полуострове достаточных для крупного производства фосфорсодержащих удобрений ресурсов серосодержащего сырья, топлива и других материалов экономия, которая может быть получена в результате сокращения транспортных расходов за счет вывоза отсюда двойного суперфосфата взамен апатитового концентрата, будет погашена расходами, необходимыми для использования указанных ресурсов. Поэтому неоднократная технико-экономическая проработка этой, казалось бы рациональной, идеи приводила к выводам об экономической нецелесообразности создания такого производства в указанном районе.

Фосфорсодержащие удобрения являются таким видом химической продукции, потребность в которой существует в большинстве регионов страны. Это обстоятельство создает благоприятные предпосылки для практического осуществления и таких принципов размещения социалистической промышленности, как специализация и комплексное развитие хозяйства экономических районов и союзных республик, а также более равномерное размещение этой отрасли химической индустрии по территории страны. Поэтому одной из важнейших задач является создание предприятий по производству фосфорсодержащих удобрений в районах Сибири и Дальнего Востока с использованием местного фосфатного сырья.

По мере развития народного хозяйства страны все больше обостряется проблема охраны окружающей среды, что ограничивает возможности размещения предприятий фосфорсодержащих удобрений и их мощности даже при максимально доступной степени очистки выбрасываемых в атмосферу газов, которая при существующих способах не может быть полной, значительном уменьшении водопотребления и организации бессточных схем водопользования.

8.2. Определение максимальной мощности предприятия

Производственная мощность промышленного предприятия — это максимально возможный годовой (суточный, сменный) выпуск продукции или объем переработки сырья в номенклатуре и ассортименте, предусматриваемых на плановый период, при полном использовании производственного оборудования и площадей, передовой технологии, при улучшении организации производства и труда [287].

При разработке генеральной схемы развития и размещения фос-

фатнотуковой промышленности всегда приходится решать, каков допустимый максимум сосредоточения в одной точке производства минеральных удобрений. Суть этой проблемы заключается в следующем: во-первых, следует стремиться к максимально возможному увеличению производственной мощности предприятия, что обеспечивает улучшение технико-экономических показателей, достигаемых в процессе его эксплуатации; во-вторых, необходимо постоянно сокращать затраты на транспортирование готовых удобрений. Эти два фактора воздействуют на величину производственной мощности проектируемого предприятия в диаметрально противоположных направлениях.

При размещении предприятий фосфатнотуковой промышленности в районах потребления удобрений можно считать, что эти предприятия будут отправлять свою готовую продукцию по всем возможным направлениям. Условно принимая, что такое предприятие будет находиться в центре района потребления удобрений, представляющего собой площадь круга, для сугубо ориентировочного определения максимальной мощности проектируемого предприятия ($M_{\text{макс}}$) можно пользоваться следующей формулой:

$$M_{\text{макс}} = D_{\text{расч}} \pi R^2 \cdot 10^{-1}, \quad (1)$$

где $D_{\text{расч}}$ — расчетная доза внесения удобрений в данном районе потребления (в кг P_2O_5 на 1 га территории), определяемая по формуле (2); $\pi = 3,14$; R — дальность предусматриваемой в проекте перевозки удобрений с проектируемого объекта, км.

Расчетная доза внесения удобрений представляет собой условную величину, используемую только в данном расчете. Ее определяют следующим образом:

$$D_{\text{расч}} = (D_1 F_1 + D_2 F_2 + D_3 F_3) / F_{\text{общ}}, \quad (2)$$

где D_1, D_2, D_3 — средние дозы внесения удобрений на 1 га пашни, сенокосов и пастбищ, кг P_2O_5 /га; F_1, F_2, F_3 — площади пашни, сенокосов и пастбищ в районе потребления удобрений, вырабатываемых проектируемым

объектом; $F_{\text{общ}}$ — общая территория выбранного района потребления удобрений.

Как видно из формулы (1), максимальная мощность предприятия, создаваемого в данном пункте района потребления удобрений, не будет являться раз навсегда неизменной величиной: по мере совершенствования территориальной организации фосфатнотуковой промышленности, главной целью которой является сокращение дальности перевозок материально-сырьевых ресурсов и готовых удобрений, эта мощность должна уменьшаться. С другой стороны, все более возрастающие возможности увеличения доз внесения удобрений на разные виды сельскохозяйственных угодий определяют тенденцию изменения максимальной мощности в сторону увеличения.

Определенный таким образом объем максимальной производственной мощности должен быть затем принят кратным единичной мощности технологической системы по выпуску фосфорсодержащих удобрений, которой предполагается оснастить проектируемый объект. В соответствии с принятой мощностью производства удобрений определяют и мощности сопряженных с ней производственных звеньев предприятия, например производств фосфорной кислоты, серной кислоты, фтористых солей и др.

Поясним ход изложенного расчета на конкретном примере. Предположим, что проектируемое на базе экстракционной фосфорной кислоты производство фосфорсодержащих удобрений должно размещаться в Литовской ССР (г. Кедайнai). Территория этой республики ($F_{\text{общ}}$) равна [288] 6,5 млн. га, в том числе площадь пашни (F_1) — 2,5, площадь сенокосов (F_2) — 0,4, площадь пастбищ (F_3) — 0,7 млн. га. Принимая рекомендуемые дозы внесения P_2O_5 на 1 га, равными для пашни (D_1) — 60 кг, сенокосов (D_2) — 30 кг и пастбищ (D_3) — 50 кг [4], определим по формуле (2) расчетную дозу внесения удобрений:

$$D_{\text{расч}} = (60 \cdot 2,5 + 30 \cdot 0,4 + 50 \cdot 0,7) / 6,5 = 30,3 \text{ кг/га.}$$

Тогда, варьируя дальность перевозки удобрений, получим варианты ориентировочной максимальной мощности проектируемого предприятия:

$$\begin{aligned} \text{при } R = 100 \text{ км } M_{\text{макс}} &= 10^{-1} \cdot 30,3 \times \\ &\times 3,14 \cdot 100^2 = 95142 \text{ т } P_2O_5; \\ \text{при } R = 150 \text{ км } M_{\text{макс}} &= 10^{-1} \cdot 30,3 \times \\ &\times 3,14 \cdot 150^2 = 214069 \text{ т } P_2O_5. \end{aligned}$$

Следовательно, при дальности перевозок удобрений, равной 100 км, максимальная мощность проектируемого предприятия должна соответствовать мощности типовой технологической линии по производству экстракционной фосфорной кислоты в объеме 110 тыс. т P_2O_5 в год, а при дальности 150 км — мощности двух таких линий.

После определения (в соответствии с указанным выше) максимальной производственной мощности предприятия или отдельного производства * фосфорсодержащих удобрений необходимо выбрать оптимальные мощности технологических линий для производства основных продуктов и полупродуктов.

В настоящее время в действующих, строящихся и проектируемых производствах используются, в основном, технологические линии следующих типовых проектных мощностей (в тыс. т/год):

в производствах экстракционной фосфорной кислоты (при работе в дигидратном режиме):

из апатитового концентрата (по P_2O_5) — 110, 150 и 300;

из рядового каратауского фосфатного сырья (по P_2O_5) — 68;

в производстве нитроаммофоски (или диаммонитрофоски) марки 17:17:17 (в натуре) — 400 и 800;

в производстве серной кислоты (мнг) контактным способом:

из колчедана — 120, 180 и 360;

из элементной серы — 110 и 500.

В случае, если одна из указанных технологических линий минимальной мощности для производства приведенных выше продуктов соответствует мощности намеченного к строительству объекта, вопроса о выборе оптимальной мощности линии не возникает. В противном случае следует рассмотреть вопрос о том, следует ли для достижения требуемой мощности производства стремиться к установке одной линии большой мощности или нескольких — меньшей.

* Сооружаемого в составе какого-либо уже действующего в данном микрорайоне предприятия.

Гипрохимом и НИИУФ произведено сравнение технико-экономических показателей технологических линий различной мощности. В производстве экстракционной фосфорной кислоты из апатитового концентрата оптимальной оказалась мощность 150 тыс. т P_2O_5 в год, так как удельные капитальные вложения, потребные для сооружения этой линии, составляют 56 % от требуемых для линии мощностью 110 тыс. т P_2O_5 в год и 93 % от потребных для сооружения линии мощностью 300 тыс. т P_2O_5 в год, а стоимость переработки сырья составляет соответственно 82 % и 85 %, металлоемкость 58 %.

В производстве нитроаммофоски оптимальная мощность 800 тыс. т в год в натуре, так как удельные капитальные затраты, потребные для сооружения этой линии, составляют 80 % от потребных для сооружения двух линий мощностью по 400 тыс. т в год, стоимость переработки сырья также 80 %, металлоемкость — 97 %.

В производстве серной кислоты оптимальная мощность зависит от вида серосодержащего сырья:

кислота из колчедана — 360 тыс. т мнг в год, так как удельные затраты, потребные для сооружения технологической линии этой мощности, составляют 86 % от капитальных затрат, потребных для сооружения линий мощностью по 120 тыс. т мнг в год, и 96 % — для линий мощностью 180 тыс. т в год, металлоемкость соответственно 63 % и 91 %, а трудоемкость 56 % и 86 %;

кислота из элементной серы — 500 тыс. т мнг в год, так как удельные капитальные вложения, потребные для сооружения этой линии, составляют 91 % от потребных для сооружения линий мощностью по 110 тыс. т мнг в год, стоимость переработки сырья — 90 %, металлоемкость — 97 %, трудоемкость — 71 %.

8.3. Порядок проектирования и состав предприятия

В соответствии с порядком, установленным Госстроем СССР [289], проектирование нового строительства, расширения, реконструкции и технического перевооружения действующих предприятий, отдельных производств и сооружений должно осуществляться на основе решений, принятых в утвержденных технико-экономических обоснованиях (ТЭО) или технико-экономических расчетах (ТЭР).

ТЭО разрабатываются по крупным и сложным предприятиям и сооружениям (а при необходимости и по другим объектам),

ТЭР — по менее крупным предприятиям и сооружениям, исходя из схем развития и размещения отраслей народного хозяйства и отраслей промышленности, схем развития и размещения производительных сил по экономическим районам и союзным республикам.

ТЭО и ТЭР являются предпроектными документами, дополняющими и развивающими решения, предусмотренные в утвержденной схеме, в части обоснования намечаемого строительства предприятия, отдельного производства или сооружения, их мощности, номенклатуры и качества продукции, кооперации производства, обеспечения его сырьем, топливом, электро- и теплотенергией, водой, трудовыми ресурсами, а также в части выбора наиболее эффективных технических, экономических и организационных решений по эксплуатации и строительству, включая выбор конкретной площадки для строительства и определение расчетной стоимости строительства и основных технико-экономических показателей предприятия или производства.

На основе утвержденных ТЭО или ТЭР составляется задание на проектирование предприятия, отдельного производства или сооружения, в котором указываются следующие основные данные: мощность предприятия (отдельного производства), ассортимент и характеристика готовой продукции, способ производства и основные аппараты, источники и характеристика сырья и энергетических средств, основные технико-экономические показатели (капитальные вложения, себестоимость готовой продукции, производительность труда, окупаемость капитальных затрат), которые не должны быть ухудшены при проектировании, стадийность разработки проектно-сметной документации и некоторые другие.

Проектирование предприятий и отдельных производств осуществляется:

в одну стадию — рабочий проект со сводным сметным расчетом, сводкой затрат, объектными и локальными сметами — для технически несложных объектов, а также предприятий, отдельных производств и сооружений, строительство которых будет осуществляться преимущественно по типовым и повторно применяемым проектам;

в две стадии — проект со сводным сметным расчетом, сводкой затрат, объектными и локальными сметными расчетами и рабочей документацией с объектными и локальными сметами — для других объектов строительства, в том числе крупных и сложных.

Порядок разработки проектно-сметной документации определяется в ТЭО и ТЭР.

Поскольку предприятия и отдельные производства фосфорсодержащих удобрений (и полупродуктов для них) являются крупными и сложными объектами строительства, проектирование их производится как правило в две стадии.

В комплекс современного предприятия, производящего концентрированные или сложные фосфорсодержащие удобрения (твердые) на базе сернокислотного разложения сырья* как правило (если предприятие проектируется как самостоятельное) входят следующие 5 групп объектов:

1. Объекты основного производственного назначения:

цех** серной кислоты со складом** серосодержащего сырья (элементарной серы или серного колчедана), складом готовой продукции с узлом налива в ж.-д. цистерны (при отгрузке части серной кислоты в качестве товарного продукта), отвалом колчеданного огарка (при обжиге серного колчедана), средствами транспортирования его в отвал и узлом отгрузки потребителям, складом селенового шлама (при обжиге серного колчедана);

цех экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) со складом фосфатного сырья, складом ЭФК и получаемой попутно кремнефтористоводородной кислоты (при переработке апатитового концентрата), отвалом фосфогипса и средствами транспортирования его в отвал, а также узлом погрузки в ж.-д. вагоны;

цех азотной кислоты со складом аммиака (обычно привозного) и готовой продукции (при производстве сложных удобрений);

цех концентрированных фосфорных (гранулированный двойной суперфосфат) и (или) сложных удобрений (аммофос, диаммофос,

* На базе термической фосфорной кислоты фосфорсодержащие удобрения не строятся (см. главу 9). Производства, вырабатывающие сложные удобрения на базе азотно-кислотного разложения фосфатного сырья, располагаются в составе азотнотуковых предприятий.

** Здесь и далее могут быть два или несколько цехов или складов.

нитроаммофоска, диаммонитрофоска) с отделением плава аммиачной селитры, складами хлорида калия и кондиционирующих добавок (при производстве нитроаммофоски и диаммонитрофоски), микродобавок и полупродуктов, со складом готовой продукции и узлами отгрузки ее потребителям различными видами транспорта;

цех фтористых солей (фторид алюминия, криолит, кремнефториды натрия, калия, аммония, фториды натрия и магния, бифторид аммония, безводный фтористый водород, плавиковая кислота) и белой сажи (при получении фтористых соединений аммиачными способами) со складом готовой продукции;

цех переработки фосфогипса (в гипсовые вяжущие, в гранулированный продукт для цементной промышленности, в сухой продукт для использования в качестве наполнителя и др.);

межцеховые материалопроводы;

станция нейтрализации загрязненных стоков с узлом приготовления известкового молока и складом извести.

2. Объекты подсобного и обслуживающего назначения:

ремонтно-механическая база, рассчитанная на централизованный ремонт оборудования и коммуникаций предприятия (механический, котельно-сварочный, кузнечно-термический, литейный, антикоррозионный цехи со складами и другие; цех специализированного ремонта);

электроремонтный цех;

цех ремонта КИП;

ремонтно-строительный цех;

центральная заводская лаборатория;

центральная лаборатория автоматики;

центральный диспетчерский пункт с АСУП; ряд административных, бытовых и других объектов.

3. Объекты энергетического хозяйства (ГПП, утилизационная ТЭЦ с котельной, системы теплоснабжения, внутриплощадочного электроснабжения, в том числе соответствующие сети, РУ, ТП и др.).

4. Объекты транспортного хозяйства и связи.

5. Объекты водоснабжения, канализации (в том числе отвалы фосфогипса и огарка, водооборотные системы и др.) и газоснабжения.

8.4. Примерный состав производств условного предприятия, его потребность в сырье и энергетических средствах

Предприятие представляет собой сложный комплекс производств фосфорсодержащих удобрений и некоторых полупродуктов, подсобно-производственных и вспомога-

тельных объектов, обеспечивающих его энергетическими и транспортными средствами, ремонтной службой, складским хозяйством, средствами управления.

8.4.1. Состав производств условного предприятия

Для иллюстрации основных технических решений по предприятию, предназначенному для производства только фосфорсодержащих удобрений (т. е. без производств, не связанных непосредственно с выработкой удобрений или полупродуктов для них), в качестве примера принимаем состав и мощности основных производств такого условного предприятия, приведенные в табл. 8,1.

Потребность в сырье и схема производственных материальных потоков такого предприятия представлены на рис. 8-1, составленном по данным табл. 8,1 и 8,13. Как видно из этой схемы, грузооборот такого завода (без учета привоза относительно небольшого количества вспомогательных материалов) составит: по прибытию — 1548 тыс. т в год, по отправлению — 2065 тыс. т в год.

Таким образом, суммарное количество отправляемой продукции на 33 % превышает объем поставляемых на завод сырья и полупродуктов. Поэтому точка размещения такого предприятия должна быть максимально приближена к району потребления его продукции — прежде всего фосфорсодержащих удобрений (см. разд. 8.1), поскольку потребление других товарных продуктов — в основном строительных материалов — практически возможно в любом экономическом районе.

8.4.2. Потребление энергетических средств

Предприятие фосфорсодержащих удобрений указанного типа не является энергоемким. Однако оно все же потребляет значительные количества энергетических средств.

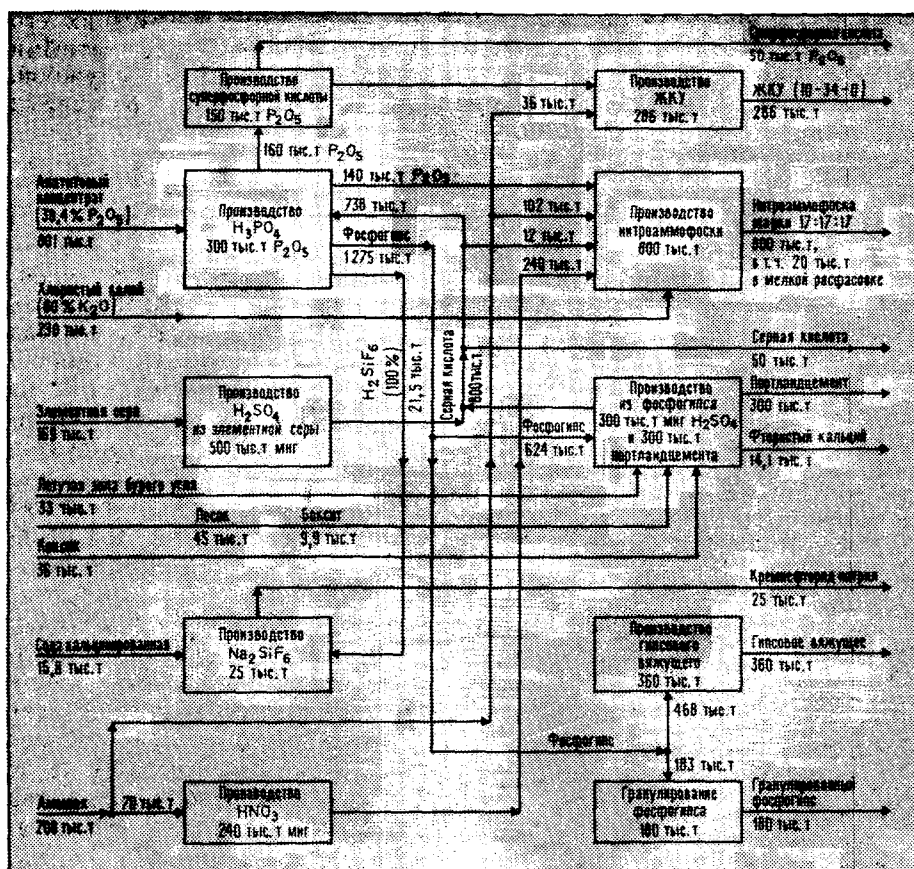


Рис. 8-1. Схема производственных материальных потоков условного предприятия фосфорсодержащих удобрений.

Цифры на линиях — поток в т/год (округлено). Количество фосфориса приведены в пересчете на сухой дигидрат, сырьё и удобрений — в натуре. Кондиционирующие и некоторые другие добавки, а также потери в производстве не показаны

Для условного предприятия указанного выше состава требуется среднесуточный расход свежей речной воды 2037 м³/ч и максимальный расход артезианской воды 90 м³/ч, 210,5 т/ч пара, макс. 43,7 тыс. м³/ч природного газа; потребляемая электрическая мощность составит 80,4 МВт (более подробно см. разд. 8.7—8.10).

Эти данные используются при выборе конкретной площадки предприятия в намеченном районе его строительства. При этом учитывается возможность кооперирования с другими предприятиями микрорайона по объектам водо-, паро- и электро-

снабжения, а в некоторых случаях и по сырью и полупродуктам (известь, кислород и др.).

8.5. Условия, предъявляемые требованиями охраны природы к составу предприятия и его размещению в выбранном микрорайоне

При выборе конкретной площадки строительства предприятия необходимо учитывать вопросы экологии — охраны воздушного бассейна предприятия и прилегающего к нему района, а также расположенного вблизи предприятия водоема.

8.5.1. Охрана воздушного бассейна

Санитарными нормами проектирования промышленных предприятий СН 245—71 [290] установлены предельно допустимые концентрации вредных веществ (ПДК) в приземном слое атмосферы населенных мест. В табл. 8,2 приведены ПДК

для вредных веществ, выбрасываемых в атмосферу производствами предприятий фосфорсодержащих удобрений.

Очистить выхлопные газы производств предприятия фосфорсодержащих удобрений до указанных значений ПДК существующими способами газо- и пылеочистки невозможно.

Таблица 8.1. Состав и мощности основных производств условного предприятия

Продукт	Мощность, тыс. т/год
Нитроаммофоска (марки 17 : 17 : 17)	800 (в натуре) ¹⁾
Серная кислота:	
всего	800 (на мнг) ²⁾
из элементарной серы	500 (на мнг)
из фосфогипса	300 (на мнг) ³⁾
Фосфорная кислота (54 % P_2O_5)	300 (на P_2O_5) ⁴⁾
Азотная кислота (56—60 % HNO_3)	240 (на мнг)
Суперфосфорная кислота (70—72 % P_2O_5)	150 (на P_2O_5) ²⁾
Жидкие комплексные удобрения (марки 10-34-0)	286 (в натуре)
Кремнефторид натрия (95 % Na_2SiF_6)	25 (в натуре)
Гипсовое вяжущее из фосфогипса ⁵⁾	360 (в натуре)
Гранулированный фосфогипс	180 (в натуре)

¹⁾ В том числе 20 тыс. т/год расфасованной в мелкую тару. ²⁾ В том числе 50 тыс. т/год товарной. ³⁾ С попутным получением 300 тыс. т/год портланд-цемента. ⁴⁾ В отходе: 1,275 тыс. т фосфогипса (считая на сухой дигидрат); 17,0 тыс. т фтора (считая на элементарный). ⁵⁾ β -модификация полугидрата сульфата кальция.

Таблица 8.2. ПДК для производств предприятий фосфорсодержащих удобрений

Вещества	Предельно допустимые концентрации, мг/м ³	
	максимальная разовая	среднесуточная
Азота диоксид	0,085	0,085
Аммиак	0,2	0,2
Серная кислота, триоксид серы	0,3	0,1
Диоксид серы	0,5	0,05
Фтористые соединения (в пересчете на F):		
газообразные (HF , SiF_4)	0,02	0,005
хорошо растворимые неорганические фториды (NaF , Na_2SiF_6)	0,03	0,01
плохо растворимые неорганические фториды (AlF_3 , Na_3AlF_6 , CaF_2)	0,2	0,03
совместно газообразный фтор и фтористые соли	0,3	0,01

Поэтому после достижения технической максимально возможной или экономически оправданной степени очистки снижение концентрации вредных примесей до требований ПДК обеспечивают методом их рассеивания в атмосфере.

Для того, чтобы концентрация вредных веществ в приземном слое атмосферы не превышала ПДК, установлены определенные зависимости концентраций вредных веществ в приземном слое от высоты и диаметров устьев выхлопных труб (т. е. скоростей выхода из них газового потока, что определяет высоту подъема газового факела), а значит (при всех прочих равных условиях) расстояние его приземления от точки выброса и степень рассеивания.

При этом учитывают также выбросы других сооружений данного предприятия (например, котельных,

ТЭЦ, использующих топливо, содержащее серу) или рядом расположенных предприятий, ТЭЦ и т. п. (так называемый фон), если выбрасываемые ими в атмосферу газы после рассеивания приземляются вместе с газами предприятия, производящего фосфорсодержащие удобрения, и содержащиеся в них вредные вещества обладают суммацией действия (суммирующим действием) с указанными выше.

В соответствии с СН 245—71 в проекте каждого предприятия следует определить ожидаемый уровень загрязнения атмосферы и на этой основе оценить эффективность мероприятий, обеспечивающих снижение концентраций вредных веществ до нормируемых значений.

Степень опасности загрязнения приземного слоя атмосферного воздуха выбросами вредных веществ определяется по величине приземной концентрации C_m в $\text{мг}/\text{м}^3$, которая может устанавливаться на некотором расстоянии от места выброса при наиболее неблагоприятных метеорологических условиях (когда скорость ветра достигает опасного значения, наблюдается интенсивный вертикальный турбулентный обмен и др.).

Наибольшая концентрация каждого вредного вещества в приземном слое воздуха не должна превышать максимальной разовой предельно допустимой концентрации данного вредного вещества в воздухе (ПДК), указанной в табл. 8.2: $C_m \leq C_{\text{пдк}}$.

При совместном присутствии в атмосферном воздухе нескольких веществ, обладающих суммацией действия (а действие всех указанных в таблице веществ этим обладает), сумма их концентраций не должна превышать единицы при расчете по формуле:

$$\frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} + \dots + \frac{C_n}{\text{ПДК}_n} \leq 1,$$

где $C_1, C_2, \dots, C_n$ — фактические концентрации вредных веществ в атмосферном воздухе; $\text{ПДК}_1, \text{ПДК}_2, \dots, \text{ПДК}_n$ — предельно допустимые концентрации вредных веществ в атмосферном воздухе.

Расчеты рассеивания промышленных выбросов выполняют на основе «Указаний по расчету рассеивания в атмосфере вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий, — СН 369—74» [292]. Основные положения этого документа* приведены ниже.

Нагретые выбросы. Величина максимальной приземной концентрации вредных веществ C_m для выброса нагретой газовой смеси из одиночного (точечного) источника при неблагоприятных метеорологических условиях должна определяться по формуле:

$$C_m = \frac{AMFmn}{H^2 \sqrt[3]{V_1 \Delta T}},$$

где A — коэффициент, зависящий от распределения температур воздуха по высоте атмосферы и определяющий условия вертикального и горизонтального рассеивания вредных веществ в атмосферном воздухе, $\text{с}^{2/3} \cdot \text{мг} \cdot \text{град}^{1/3} / \text{г}$ (его следует принимать для неблагоприятных метеорологических условий, при которых концентрации вредных веществ в атмосферном воздухе от источника выброса достигают максимального значения; для выбранного нами района расположения условного предприятия $A = 200$); M — количество вредного вещества, выбрасываемого в атмосферу, $\text{г}/\text{с}$; F — безразмерный коэффициент, учитывающий скорость оседания вредных веществ в атмосферном воздухе (для газообразных вредных веществ F принимают равным 1, для пыли при коэффициенте очистки не менее 90 % — 2); m и n — безразмерные коэффициенты, учитывающие условия выхода газовой смеси из устья источника выброса.

Безразмерный коэффициент m определяют в зависимости от значения параметра f , вычисляемого по формуле

$$f = 10^3 \cdot W_0 D / (H^2 \Delta T),$$

где D — диаметр устья источника выброса, м ; W_0 — средняя скорость выхода газовой смеси из устья источника выброса, $\text{м}/\text{с}$; H — высота источника выброса

* Этот документ предназначен для оценки уровня загрязнения приземного слоя воздуха выбросами высоких источников. Для оценки уровня загрязнения атмосферы выбросами низких источников используется «Руководство по расчету загрязнения воздуха на промышленных площадках», а также подготовленные ВЦНИИОТ ВЦСПС «Методические рекомендации по расчету уровня загрязнения атмосферы междокусовых пространств промышленных площадок».

над уровнем земли, м; ΔT — разность между температурой выбрасываемой газовой смеси T_r и температурой окружающего атмосферного воздуха T_b , °C.

Безразмерный коэффициент m определяют по формуле:

$$m = 1 / (0,67 + 0,1\sqrt{f} + 0,34\sqrt[3]{f}).$$

Безразмерный коэффициент n определяют в зависимости от значений параметра V_m , вычисляемого по формуле:

$$V_m = 0,65 \sqrt[3]{V_1 \Delta T / H},$$

где V_1 — объем газовой смеси, м³/с, определяемый по формуле:

$$V_1 = (\pi D^2 / 4) W_0.$$

При $V_m \leq 0,3$ $n = 3$; при $0,3 < V_m \leq 2$ $n = 3 - \sqrt{(V_m - 0,3)(4,36 - V_m)}$; при $V_m > 2$ $n = 1$.

Максимальная приземная концентрация вредных веществ C_m при неблагоприятных метеорологических условиях образуется на оси факела выброса на расстоянии X_m от источника выброса в м: $X_m = dH$, где d — безразмерная величина. При $V_m \leq 2$ $d = 4,95 V_m (1 + 0,28 \sqrt[3]{f})$; при $V_m > 2$ $d = 7 \sqrt[3]{V_m (1 + 0,28 \sqrt[3]{f})}$.

Холодные выбросы. Максимальную приземную концентрацию вредных веществ C_m для выброса холодной газовой смеси из одиночного источника при неблагоприятных метеорологических условиях определяют по формуле:

$$C_m = (AMFn / H^{4/3}) / K,$$

где n — безразмерный коэффициент, определяется в зависимости от параметра V_m , вычисляемого по формуле: $V_m = 1,3 W_0 D / H$; K — коэффициент (с/м²), определяемый по

Таблица 8.3. Примерная характеристика газовых выбросов производств условного предприятия фосфорсодержащих удобрений

Продукт	Вредное вещество	Выброс вредного вещества в атмосферу, г/с	Выброс газов, м ³ /ч м ³ /с	Средняя скорость выхода газовой смеси из трубы ¹⁾ , м/с	Диаметр устья трубы, м	Высота трубы, м	Температура газовой смеси, °C
Серная кислота из элементарной серы	Диоксид серы	34,5	167500	14,8	2,0	100	65
	Триоксид серы	5,03	46,5				
	Аэрозоль серной кислоты						
Серная кислота и цемент из фосфогипса:	Фтористые газы (здесь и ниже в пересчете на фтор)	0,37	158000	13,9	2,0	100	50
	Диоксид серы	45	43,9				
	Триоксид серы		35				
отходящие газы отделения сушки фосфогипса	Аэрозоль серной кислоты	8,25	126000	11,1	2,0	100	60
	Диоксид серы		35				
	Триоксид серы						
Фосфорная кислота	Фтористые газы	0,445	300000	11,8	3,0	100	60
Нитроаммофоска	Фтористые газы	0,918	83,5				
Гранулированный фосфогипс	Аммиак	3,34	331400	6	2,0	80	100
	Пыль фосфогипса	1,67	92				
	Диоксид серы	9,42	61500				
Гипсовое вяжущее из фосфогипса	Пыль фосфогипса	3,34	17,1	17	2,0	100	80
	Диоксид серы	31,1	191500				
	Аммиак	0,084 ²⁾	53,2				
Жидкие комплексные удобрения	Фтористые газы	0,01 ²⁾	90	—	0,5	25	40
	Оксиды азота	3,8	0,25				
	Оксиды азота		181000				
Азотная кислота	Оксиды азота	3,8	50,3	9,5	2,6	100	100
	Оксид углерода	53,4	82000				
	Пыль кремнефторида натрия	0,9	22,8				
Кремнефторид натрия	Пыль кремнефторида натрия	0,9	22,8	13	1,5	40	70

¹⁾ В каждом производстве установлено по одной трубе. ²⁾ Ввиду того, что выбросы фтора и аммиака в производстве жидких комплексных удобрений и выбросы в производстве суперфосфорной кислоты незначительны, загазованность ими атмосферы не учитываем.

формуле:

$$K = D/8V_1 = 1/7,1 \sqrt{W_0 V_1}.$$

Если разность температур ΔT близка к нулю или параметр $f \geq 100$, то для таких выбросов расчеты следует проводить как для холодных; в остальном расчет рассеивания вредных веществ для холодных выбросов производят как для нагретых.

Для примерной характеристики газовых выбросов производств условного предприятия фосфорсодержащих удобрений (см. табл. 8,1), приведенной в табл. 8,3, по указанным выше формулам в табл. 8,4 приведен поверочный расчет достаточности принятых размеров выхлопных труб, для того, чтобы при принятом расположении производств на территории предприятия (см. рис. 8-2) сумма отношений концентрации каждого вредного вещества к соответствующей ПДК в приземном слое воздуха не превышала единицы.

В расчете для упрощения не учитываются выбросы вредных газов и пыли непроемственных объектов, а также «фон», т. е. принимается, что в районе расположения рассматриваемого предприятия нет других объектов, имеющих выбросы вредных газов и пыли.

Произведенные расчеты показали, что максимальная загазованность атмосферы вредными веществами, обладающими эффектом суммации, по отношению к санитар-

ным нормам составит:

при сочетании диоксида серы, триоксида серы и аэрозоля серной кислоты — 49,7 %;

при сочетании диоксида серы и фтористых соединений — 55,3 %;

при загазованности аммиаком, диоксидом и триоксидом серы, оксидами азота — 57,8 %;

при загрязненности пылью — 7,3 %.

Загазованность атмосферы вредными выбросами других предприятий промышленного узла (фоновые выбросы), а также выбросами котельной и ТЭЦ предприятия, обладающими эффектом суммации (СН 245—71, п. 9.3) с выбросами производств рассматриваемого условного предприятия, не должна превышать 42,2 % ПДК. В противном случае либо следует выбрать другую площадку для строительства предприятия с данным составом производств (там, где фоновые загрязнения атмосферы будут меньшими), либо уменьшить мощности производств.

Таблица 8.4. Расчет степени использования предельного содержания вредных веществ в приземном слое воздушного бассейна, прилегающего к условному предприятию

Продукт	Вредное вещество	$f, \text{м/с}^2 \cdot \text{°C}$	m	$V_m, \text{°C/с}$	n	$C_m, \text{мг/м}^3$	$\frac{C_m \cdot 100}{C_{\text{ПДК}}}, \%$
Серная кислота из элементной серы	Диоксид серы	0,97	0,91	1,79	1,04	0,0556	11,2
	Триоксид серы	0,97	0,91	1,79	1,04	0,0075	2,5
	Аэрозоль серной кислоты						
Серная кислота и цемент из фосфогипса	Фтористые газы (здесь и ниже в пересчете на фтор)	1,29	0,87	1,54	1,13	0,0007	3,5
	Диоксид серы	0,61	0,97	1,57	1,12	0,0775	15,5
	Триоксид серы	0,61	0,97	1,57	1,12	0,016	5,9
	Аэрозоль серной кислоты						
Фосфорная кислота	Фтористые газы	1,39	0,94	1,9	1,47	0,0009	4,5
Нитроаммофоска	Фтористые газы	0,36	1,03	2,07	1	0,0012	6
	Аммиак	0,36	1,03	2,07	1	0,0046	2,1
Гранулированный фосфогипс	Пыль фосфогипса	0,14	1,16	1,68	1,08	0,012	2,4
	Диоксид серы	0,14	1,16	1,68	1,08	0,0332	6,6
Гипсовое вяжущее из фосфогипса	Пыль фосфогипса	0,965	0,95	2,05	1	0,0087	1,7
	Диоксид серы	0,965	0,95	2,05	1	0,04	8
Азотная кислота	Оксиды азота	0,29	1,06	2,23	1	0,00507	6
	Оксид углерода	0,29	1,06	2,23	1	0,0712	2,4
Кремнефторид натрия	Пыль кремнефторида натрия	3,17	0,74	1,99	1	0,0159	3,2

В соответствии с требованием СН 245—71 [290] предприятия с производствами, являющимися источниками выделения в окружающую среду вредных веществ, должны быть отделены от жилой застройки санитарно-защитными зонами. Для предприятий фосфорсодержащих удобрений размер санитарно-защитной зоны составляет 1000 м.

8.5.2. Охрана водного бассейна

На предприятиях фосфорсодержащих удобрений основными потребителями воды являются производства серной и фосфорной кислот.

В производстве серной кислоты воду используют для ее охлаждения. Нагретую воду охлаждают в градирнях оборотного цикла этого производства. В связи с испарением и выводом части воды из цикла (во избежание значительного повышения содержания в ней солей), цикл пополняют осветленными водами после нейтрализации стоков других производств и частично свежей водой. Для уменьшения расхода воды на охлаждение кислоты предусматривают установку интенсивных водяных — пластинчатых или спиральных — или воздушных холодильников *.

Сточные воды, загрязненные серной кислотой, в этом производстве могут появиться только в результате аварийной течи из холодильников. Предусматривают сбор этих вод в специальном хранилище, куда поток переключается автоматически, последующие их нейтрализацию и возврат в производство.

В производстве экстракционной фосфорной кислоты воду используют для охлаждения оборотных фторсодержащих вод, орошающих барометрические конденсаторы уста-

новок упарки кислоты (избыток этих вод выводят для промывки фосфогипса на вакуум-фильтрах). Эти воды также охлаждают в цикле оборотного водоснабжения.

Некоторое количество воды потребляется в производствах фосфорсодержащих удобрений и фтористых солей — в узлах абсорбции вредных примесей из выхлопных газов. Сточные воды этих производств нейтрализуют и после осветления повторно используют. Помимо указанного, некоторое количество воды потребляется в котлах-утилизаторах серной и азотнокислотных производств (производство пара энергетических параметров). Эту воду подвергают обессоливанию в установке химической водоочистки с использованием ионообменных смол. Сбрасываемые регенерационные растворы должны быть направлены в производства экстракционной фосфорной кислоты и сложных удобрений *.

Предусматривается также сбор и очистка (с возвратом в производство) загрязненных сточных вод объектов подсобного и обслуживающего назначения и поверхностных дождевых вод (последние собирают в течение некоторого времени ** после начала интенсивного выпадения осадков; в течение этого времени смываются скопившиеся на поверхности завода пыль удобрений и фтористых солей, проливы кислот).

Для сокращения использования водных ресурсов и защиты их от загрязнения потребление свежей воды должно быть сведено к минимуму и безусловно полностью ликвидированы сбросы в водоемы каких-либо сточных вод (даже нейтрализованных и осветленных, но содержащих растворенные продукты нейтрализации) [294].

* В пластинчатых и спиральных холодильниках кислоты, в которых коэффициент теплопередачи в несколько раз выше, чем, например, в оросительных холодильниках, температура выходящей воды может быть значительно повышена.

* Более перспективным является термический способ обессоливания с использованием тепла воды, охлаждающей кислоты в производстве серной кислоты.

** Должно устанавливаться экспериментально для каждого предприятия.

8.6. Размещение основных производств на площадке предприятия

Все объекты, составляющие комплекс предприятия фосфорсодержащих удобрений, должны быть рационально размещены на промышленной площадке для обеспечения минимальных затрат на сооружение и эксплуатацию предприятия, максимальных удобств и безопасности его обслуживания персоналом, возможности модернизации и расширения предприятия в будущем без ухудшения условий его эксплуатации.

В соответствии с указанным разработка схемы генерального плана предприятия производится на основе следующих принципов [291]: блочная схема организации территории; группирование объектов по функциональному назначению и зонирование территории предприятия; унификация и модульная координация элементов генерального плана; размещение зданий и сооружений с учетом условий аэрации промышленной площадки; размещение зданий и сооружений с учетом условий пожарной безопасности.

Блочная схема организации территории предусматривает совместное расположение всех производственных объектов, необходимых для одной очереди строительства предприятия. Таким образом, она обеспечивает строительство предприятия в несколько одинаковых очередей. В рассматриваемом нами примере условное предприятие сооружается в одну очередь, в данном случае в организации застройки территории предприятия отдельными блоками нет необходимости.

Как видно из схемы генерального плана (рис. 8-2) условного предприятия фосфорсодержащих удобрений, производственные объекты на нем размещены таким образом, чтобы связывающие их межцеховые коммуникации для твердых и жидких

веществ были кратчайшими. В этой же схеме предусмотрено зонирование территории.

Все производственные объекты сгруппированы в одной зоне. Складские объекты сгруппированы в две зоны, прилегающие к ж.-д. путям: для приема и хранения привозного сырья (сера, апатитовый концентрат, аммиак, хлорид калия, микро- и кондиционирующие добавки) и для хранения и отгрузки готовой продукции (нитроаммофоски, жидких комплексных удобрений, товарных серной и суперфосфорной кислот, кремнефторида натрия, портландцемента, гипсовых вяжущих, гранулированного фосфогипса, фосфогипса, отгружаемого сельскому хозяйству). В отдельной зоне размещены объекты ремонтной службы, энергохозяйства. Также в отдельную зону выделены объекты административно-хозяйственного назначения.

Здания и сооружения размещены с учетом условий аэрации промышленной площадки, т. е. с учетом направления господствующих ветров (см. розу ветров, помещенную на схеме генерального плана).

При соблюдении установленных минимальных расстояний между зданиями и сооружениями плотность застройки площадки предприятия составляет 30—35 %, степень использования территории (с учетом площади, занятой ж.-д. путями и автодорогами) — 60—65 %.

8.7. Водоснабжение и канализация предприятия

Правильная организация водопользования на предприятии предусматривает максимально возможное сокращение потребления свежей воды и сокращение или полное прекращение сброса в реки и другие водоемы загрязненных сточных вод.

8.7.1. Водоснабжение

На рассматриваемом в качестве примера условном предприятии предусмотрены следующие системы водоснабжения: хозяйственно-питьевого и противопожарного, производственного.

Система хозяйственно-питьевого и противопожарного водоснабжения предназначена, как видно из ее названия, для обеспечения питьевой водой (она же используется и для душей и умывальников) обслужи-

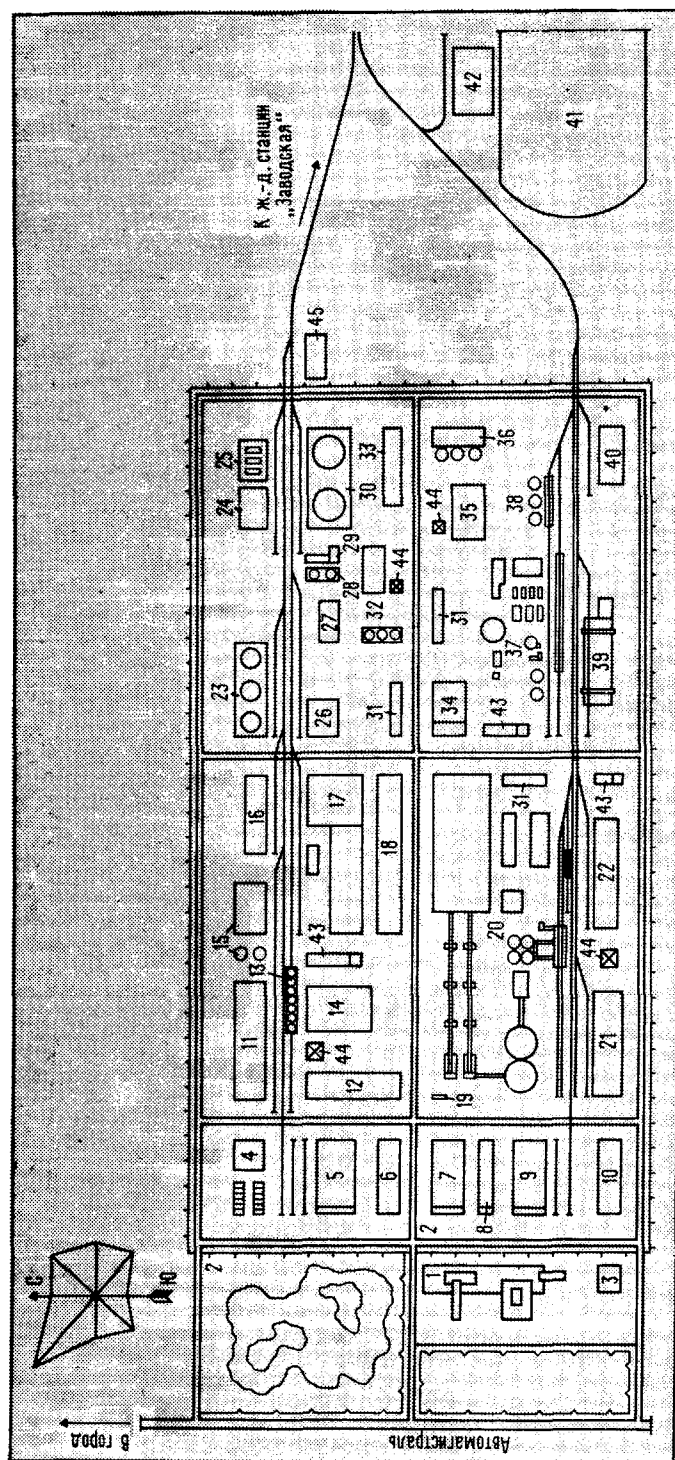


Рис. 8-2. Схема генерального плана условного предприятия фосфорсодержащих удобрений:

1 — административно-бытовой корпус, столовая, поликлиника, ПТУ; 2 — проходная; 3 — пожарное депо; резервуары хозяйственно-питьевой воды; 4 — гараж с открытой стоянкой автомашин; 5 — ремонтно-механический цех; 6 — электроремонтный цех; 7 — центральная заводская лаборатория и центральная лаборатория автоматики; 8 — цех ремонта приборов и средств автоматизации; 9 — ремонтно-строительный цех; 10 — главная понижающая подстанция № 2; 11 — склад оборудования; 12 — производство кремнефтористого натрия; 13 — силосный склад апатитового концентрата; 14 — цех ЭФК; 15 — склад кондиционирующих добавок для нитроаммофоски; 16 — отделение расфасовки и отгрузки нитроаммофоски; 17 — производство нитроаммофоски; 18 — цех специализированного ремонта оборудования; 19 —

газораспределительный пункт; 20 — производство серной кислоты и цемента из фосфогипса; 21 — производство гипсового вяжущего из фосфогипса; 22 — производство гранулированного фосфогипса; 23 — склад мазута; 24 — склад ГСМ; 25 — склад ЛВЖ; 26 — центральная компрессорная для воздуха; 27 — производство СФК; 28 — склад СФК; 29 — производство ЖКУ; 30 — склад ЖКУ; 31 — водооборотный узел; 32 — производство азотной кислоты; 33 — главная понижающая подстанция № 1; 34 — станция нейтрализации со складом извести; 35 — УТЭЦ; 36 — станция химической водоочистки; 37 — производство серной кислоты из серы; 38 — склад серной кислоты; 39 — склад серы; 40 — склад аммиака; 41 — отвал фосфогипса; 42 — узел отгрузки фосфогипса; 43 — бытовой корпус со столовой; 44 — высотная выхлопная труба; 45 — локомотивное депо

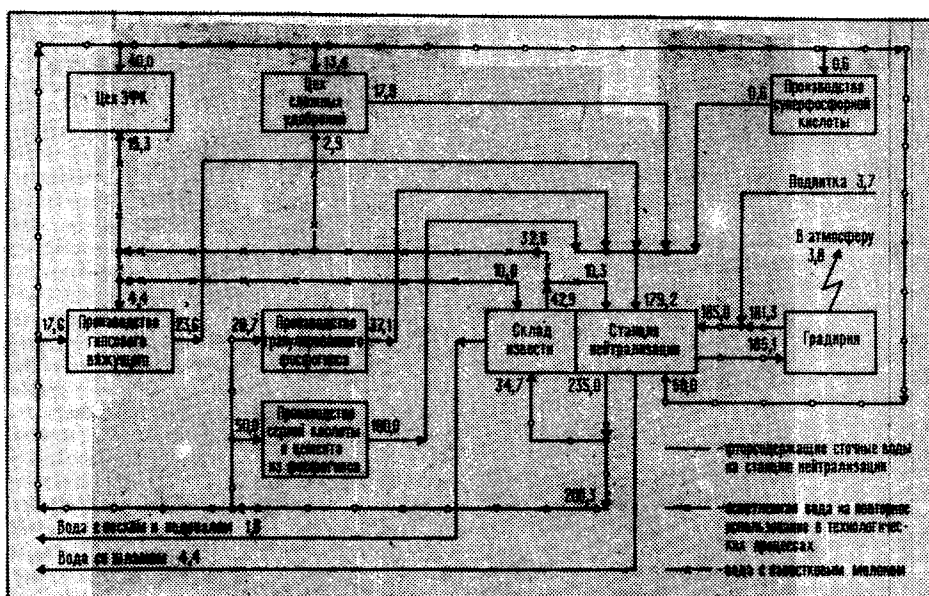


Рис. 8-3. Схема фторного водооборотного цикла условного предприятия фосфорсодержащих удобрений. Подпитка системы фторного водооборотного цикла осуществляется продувочными водами систем оборотного водоснабжения. Расходы указаны в т/ч

вающего персонала. Расход холодной и горячей воды на эти нужды составляет около 150 на 1 человека в смену. Общий расход определяют в расчете на максимальную — дневную смену. Из сети хозяйственно-питьевого и противопожарного водопровода снабжаются также лаборатории и некоторые другие объекты; ее используют и для полива зеленых насаждений.

Вода для внутреннего пожаротушения требуется только в производстве нитроаммофоски (2 пожарные струи по 5 л/с в цехе и 2 лафетных ствола по 30 л/с на складе готового продукта).

Источником хозяйственно-питьевого водоснабжения на данном условном предприятии являются артезианские скважины, расположенные в районе предприятия.

Из скважин воду центробежными скважинными насосами (насосная станция 1-го подъема) перекачивают на установку хлорирования, откуда она поступает в приемные резервуары насосной станции 2-го подъема, насосы которой перекачивают воду по двум

водоводам на площадку предприятия. На площадке предприятия размещают два резервуара для создания буферного объема и противопожарного запаса воды, насосную станцию 3-го подъема, которая подает воду во внутриплощадочную подземную сеть хозяйственно-питьевого и противопожарного водопровода. Сеть оборудована пожарными гидрантами, установленными в колодцах. Напор в сети — 0,35 МПа.

В качестве производственного на рассматриваемом предприятии принята система оборотного водоснабжения с повторным использованием очищенных сточных вод. Свежую речную воду в небольших количествах используют для технологических нужд, а также для восполнения потерь в системах оборотного водоснабжения и повторного использования. В охлаждающих системах оборотного водоснабжения испаряется и уносится ветром до 2 % воды. Кроме того, 1,0—1,5 % воды удаляется из систем (продувка) для предотвращения увеличения содержания солей в оборотных водах выше допустимого.

Расход производственной и хозяйственно-питьевой воды отдельными производствами и предприятием в целом показан в табл. 8,5. На рис. 8-3 приведена схема оборотного цикла фторсодержащих вод со станцией нейтрализации.

Как следует из табл. 8,5, доля оборотной и повторно используемой воды на предприятии составляет 93,8 % от общего суточного расхода:

$$\frac{749700 + 4600}{749700 + 48900 + 800 + 4600} 100 = 93,8 \%$$

Свежей речной и артезианской воды потребляется 49 700 м³/сут.

Система производственного водоснабжения питается из протекающей вблизи предприятия реки от расположенного на ней водозабора, который состоит из берегового водоприемного оголовка; двух самотечных железобетонных водоводов диаметром 800 мм; сетчатого рыбозаградителя; рыбоотвода — железобетонного трубопровода диаметром 500 мм; насосной станции 1-го подъема с 4-мя

насосами, совмещенной с водоприемным колодезем глубиной 12 м.

От водозабора воду по двум железобетонным водоводам диаметром 700 мм подают в узел водоочистных сооружений для осветления. Среднегодовое содержание взвешенных частиц — 350—400 мг/л, а в отдельные дни — 3500—4000 мг/л. В состав водоочистных сооружений входят шесть горизонтальных отстойников с камерой хлопьеобразования; реагентное хозяйство для обработки воды известью, сульфатом алюминия и полиакриламидом (коагулянт); вихревой смеситель; резервуары осветленной воды; насосная станция 2-го подъема с 4-мя насосами. Осветленную до содержания взвешенных веществ 25 мг/л воду по двум водоводам из железобетонных труб диаметром 700 мм подают на площадку предприятия.

На промышленной площадке действует кольцевая подземная сеть производственного водопровода свежей воды из железобетонных труб диаметром 600 мм. Напор в сети предприятия — 0,3 МПа. Рядом с объектами-потребителями сооружены колодцы, в которых установлена арматура.

На предприятии применены самостоятельные системы оборотного водоснабжения для производств серной кислоты из серы, серной кислоты и цемента из фосфогипса, азотной кислоты, нитроаммофоски, суперфосфорной кислоты, жидких комплексных удобрений, а также для склада жидкого аммиака, УТЭЦ, переработки фосфогипса (в гипсовое вяжущее и гранулированный продукт).

Трубопроводы охлажденной * и нагретой воды для большинства систем прокладывают из стальных труб на низких опорах и по эстакаде.

Из большинства технологических систем нагретую оборотную воду отводят под остаточным напором, при этом в насосных станциях оборотного водоснабжения предусматривают только одну группу насосов для охлажденной воды, что дает значительную экономию электрической энергии (150 тыс. кВт·ч/год при расходе нагретой воды 1000 м³/ч). Использование остаточного напора нагретой воды дает возможность также уменьшить заглубление и размеры насосной станции.

Применение вертикального блока (расположение градирни на крыше насосной станции) сокращает площадь застройки и уменьшает капитальные вложения.

Основные требования к качеству очищенной и охлажденной оборотной воды: температура — не более 28 °С (летом); она не должна выделять солей карбонатной жест-

Таблица 8,5. Баланс водопотребления и водоотведения условного предприятия фосфорсодержащих удобрений ¹⁾

Статья баланса	Расход, м ³ /сут
Водопотребление	
Хозяйственно-питьевая	800
Свежая речная	48900
Охлажденная оборотная	749700
Образуется в технологических процессах	1890
Повторно используемая	4600
Итого:	805890
Водоотведение	
Нагретая оборотная вода	742730
Вода, используемая безвозвратно и теряемая в технологических процессах и в водооборотных циклах ²⁾	35600
Производственно-дождевая канализация	22700
Бытовая канализация	210
Шламсодержащие воды	350
Фторсодержащие воды	4300
Итого:	805890

¹⁾ Показаны среднесуточные данные без учета поверхностных стоков. ²⁾ Потери нагретой воды в оборотных циклах с уносом и испарением — 2 %, расход на продувку водооборотных циклов — 1,1 %.

* В качестве охладителя оборотной воды применяют вентиляторные капельные и пленочные градирни, которые обеспечивают глубокое охлаждение оборотной воды при значительной плотности орошения.

кости, вызывать коррозии стенок труб, аппаратуры, сооружений, их обрастания биологическими отложениями; содержание взвешенных частиц в воде должно быть не более 25—50 мг/л. Для обеспечения этих требований применяют фосфатирование, подкисление, хлорирование, купоросирование, осветление оборотной воды.

Очищенные на станции нейтрализации сточные воды и воды из шламонакопителя (фторсодержащие воды, шламовые воды станции промывки ж.-д. цистерн) возвращают в производства для повторного использования. Для подачи повторно используемой воды предусматривают насосные установки и стальные трубопроводы, прокладываемые на эстакадах.

8.7.2. Канализация

На рассматриваемом условном предприятии предусмотрены следующие системы канализации: производственно-дождевая; фторсодержащих вод со станцией их нейтрализации и осветления; шламосодержащих стоков; бытовая.

Производственные сточные воды от цехов и от продувки оборотных систем водоснабжения и дождевые сточные воды с территории предприятия поступают в самотечную сеть производственно-дождевой канализации.

Сеть укладывают в основном из железобетонных труб диаметрами 400—1200 мм. Для верховых участков используют керамические трубы диаметрами 150—400 мм. В местах присоединений, изменения направлений, уклонов и на прямых участках через определенные (нормативно установленные) расстояния предусматривают смотровые колодцы. Расстановку дождеприемников производят с учетом вертикальной планировки промышленной площадки.

Первые, наиболее загрязненные порции дождевых сточных вод через распределительную камеру поступают в дождевую емкость для осветления в течение суток, откуда их затем выпускают в коллектор предприятия из железобетонных труб диаметром 2000 мм и направляют в водосток.

В настоящее время изучаются вопросы, связанные с очисткой поверхностных стоков для использования их для подпитки систем оборотного водоснабжения.

Фторсодержащие сточные воды поступают на станцию нейтрализации. Очищенные воды возвращают в цехи для повторного использования

(см. рис. 8-3). Система решена в замкнутом цикле без сброса в водоем.

На случай аварийной остановки насосов на станции нейтрализации шламовые стоки по двум напорным стальным трубопроводам, проложенным по эстакаде, подают в шламонакопитель для осветления. Для исключения фильтрации сточных вод дно накопителя покрывают глинистым экраном толщиной 1 м с защитным слоем песка толщиной 0,5 м.

Шламсодержащие сточные воды от станции промывки ж.-д. цистерн по двум напорным стальным трубопроводам, проложенным по эстакаде, подают в шламонакопитель для осветления. Очищенные воды возвращают на станцию промывки ж.-д. цистерн для повторного использования.

Бытовые сточные воды от цехов отводят самотечной подземной сетью бытовой канализации из керамических труб к насосной станции перекачки, которая подает стоки в главную насосную станцию промышленного района и города.

Все бытовые сточные воды главной насосной станцией подают на сооружения биологической очистки — на аэротенки, а затем на биологические пруды с искусственной аэрацией. Доочищенные стоки сбрасывают в водоток. Осадок и избыточный активный ил обрабатывают в стабилизаторах и обезвреживают на иловых площадках с отводом осветленной воды в голову очистных сооружений. Расход сточных вод приведен в табл. 8,5.

Станция нейтрализации фторсодержащих сточных вод. Назначение станции нейтрализации — очистка фторсодержащих сточных вод от загрязнений с целью повторного использования осветленной воды в производствах. Характеристика стоков, поступающих на станцию, дана в табл. 8,6.

Технологический процесс обезвреживания фторсодержащих сточных вод и получения осветленной воды состоит из следующих стадий: усреднения кислых стоков в баках-сборниках; нейтрализации стоков 10 %-ным раствором известкового молока в баках-нейтрализаторах (намечена замена половины извести

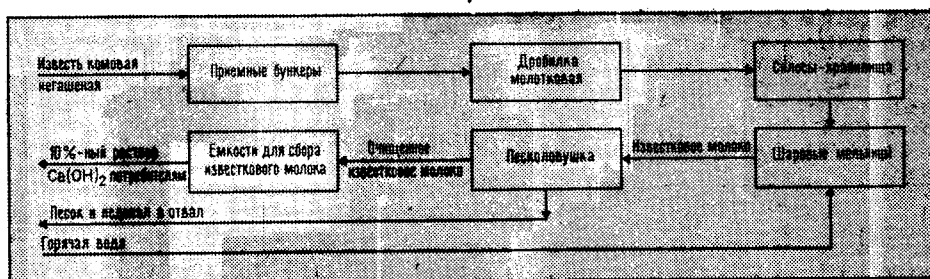
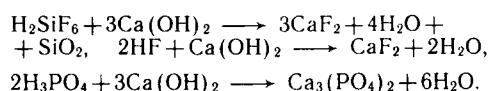


Рис. 8-4. Схема станции нейтрализации фторсодержащих сточных вод

карбонатом кальция); осветления нейтрализованной суспензии в отстойниках-сгустителях с получением осветленной воды; обезвоживания осадка из отстойников-сгустителей на барабанных вакуум-фильтрах.

Сущность очистки стоков сводится к нейтрализации общей кислотности и связыванию растворимых соединений фтора и фосфора в малорастворимые фторид и фосфат кальция с последующим отделением и обезвоживанием твердой фазы методом осаждения и фильтрации. Процесс нейтрализации кислых сточных вод может быть представлен следующими реакциями:



Количество сточных вод, поступающих на обезвреживание на станцию нейтрализации, составляет 179,2 м³/ч (рис. 8-4; см. табл. 8,6). С учетом неравномерности поступления стоков мощность станции ней-

трализации принята равной 200 м³/ч (по обрабатываемым стокам). Осветленная вода содержит до 30 мг/л F, 30—50 мг/л P₂O₅, 50 мг/л взвесей; pH воды находится в пределах 7—8. Шлам, отделяемый на вакуум-фильтрах, в состав которого входят Ca₃(PO₄)₂, CaO, CaF₂ и др., удаляют в отвал*.

Поступающие на станцию кислые фторсодержащие сточные воды от цехов направляют в бак-сборник, где состав их усредняется. Из бака сточные воды насосами направляют в нейтрализаторы, куда по показаниям pH-метров подают 10 %-ный раствор известкового молока. Время нейтрализации 15—20 мин. Для лучшего перемешивания нейтрализующих стоков с известковым молоком в баках установлены мешалки.

Из нейтрализаторов суспензию насосами подают в распределитель стоков, откуда она поступает в сгустители, где происходит отстаивание стоков и сгущение пульпы. Одновременно в трубопровод нейтрализованной суспензии дозируют 0,2 %-ный раствор полиакриламида (ПАА) для увеличения скорости осаждения осадка.

Пульпа из сгустителей самотеком поступает в приемники, из которых шлам насо-

* Намечается использование его в качестве вторичного сырья в производстве фосфорной кислоты.

Таблица 8,6. Характеристика фторсодержащих стоков

Продукт	Объем стоков, м³/ч	Состав стоков, г/л			Содержание загрязнений в стоках, кг/ч		
		F	P₂O₅	взвесь	F	P₂O₅	взвесь
Серная кислота из фосфогипса	100	2	—	—	200	—	—
Суперфосфорная кислота	0,6	5	50	2	3	30	1,2
Нитроаммофоска	17,9	—	—	33,5	—	—	600
Гипсовое вяжущее	23,6	—	—	36,4	—	—	850
Гранулированный фосфогипс	37,1	3	5	0,1	111	186	3,7
Итого:	179,2	—	—	—	314	216	1454,9

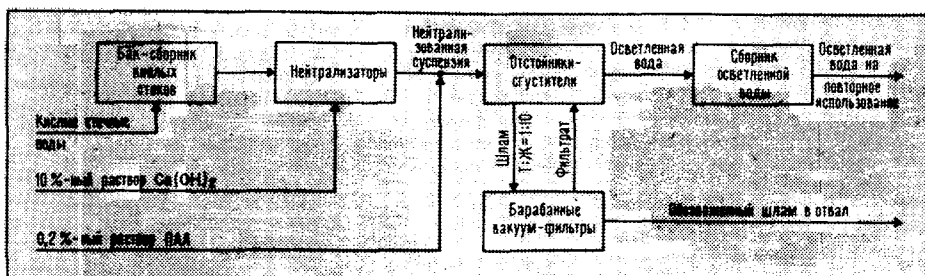


Рис. 8-5. Схема отделения приготовления известкового молока

сами подают в баки-сборники, а затем на барабанные вакуум-фильтры, где происходит фильтрация и обезвоживание шлама. Обезвоженный шлам ленточным конвейером подают в бункер, откуда автотранспортом удаляют в отвал. Фильтрат от барабанных вакуум-фильтров через ресиверы насосами откачивают на отстаивание в сгустители.

Осветленная вода из отстойников самотеком поступает в баки-сборники, откуда ее насосами подают на повторное использование в производства предприятия (см. рис. 8-3).

Основные данные для материального расчета: избыток $\text{Ca}(\text{OH})_2$ против стехиометрической нормы — 20 %; влажность отфильтрованного шлама — 60 %; расход ППА — 0,05 % от массы сухого шлама.

Основные данные для расчета и выбора оборудования:

емкость приемных баков-сборников — трехчасовая, исходя из максимального объема стоков (600 м^3);

время, необходимое для полной нейтрализации стоков — 20 мин;

в отстойниках-сгустителях пульпа сгущается до $\text{T:Ж}=1:4$;

скорость осаждения частиц — $0,2 \text{ м/ч}$;

высота отстойной зоны — $3,1 \text{ м}$;

высота нейтральной зоны — $0,5 \text{ м}$;

производительность барабанных вакуум-фильтров по сухому шламу — $80 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, по фильтрату — $300 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$;

расход воды для промывки полотен барабанных вакуум-фильтров — $0,5 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$;

емкость сборников осветленной воды — двухчасовая.

С учетом изложенного выше определены оборудование станции нейтрализации (табл. 8,7) и расходные коэффициенты на 1 м^3 сточных вод: известь комовая (70 % CaO) — $0,007 \text{ т}$; 10 %-ный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — $0,06 \text{ м}^3$; полиакриламид товарный (активность 6 %) — $0,135 \text{ кг}$; пар — $8,8 \text{ кг}$; сжатый воздух — $12,8 \text{ м}^3$; электроэнергия — $5,6 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$.

Производство серной кислоты из элементарной серы постоянных сточных вод не имеет. Закисленные стоки могут появиться только в результате аварии (например, при повреждении одного из холодильников для серной кислоты).

При появлении кислоты в охлаждающей воде холодильника рН-метры автоматически переключают сброс ее (самотеком) в заглубленный сборник закисленных стоков производства, где ее нейтрализуют, а затем используют в производстве как технологическую воду. То же относится и к производству азотной кислоты.

В производстве кремнефторида натрия загрязненных стоков нет. Маточник возвращают в производство ЭФК для орошения абсорбционных аппаратов.

Предусмотрены ловушки для очистки сточных вод объектов, на которых используют горючие и смазочные материалы, от нефтепродуктов.

Таблица 8.7. Характеристика основного оборудования станции нейтрализации фторсодержащих стоков условного предприятия

Оборудование	Число единиц	
	рабочих	резервных
Бак-сборник кислых стоков ($V_r=300 \text{ м}^3$)	2	—
Нейтрализатор для кислых стоков ($V_r=100 \text{ м}^3$)	1	1
Отстойник-сгуститель С18 ($D=18 \text{ м}$)	5	1
Барабанный вакуум-фильтр типа БсхОУ-40-3,4 ($S=40 \text{ м}^2$)	2	1
Сборник осветленной воды после отстойников-сгустителей ($V_r=300 \text{ м}^3$)	2	—

Отделение приготовления известкового молока (рис. 8-5). Известковое молоко используется для нейтрализации кислотных фторсодержащих сточных вод на станции нейтрализации, а также для абсорбции газов в производствах серной кислоты из фосфогипса и для гранулирования фосфогипса, для нейтрализации пульпы фосфогипса в производстве фосфорной кислоты. В состав отделения входят узлы гашения извести и приготовления известкового молока и силосный склад негашеной извести.

С целью получения известкового молока (водной суспензии гидроксида кальция) комовую негашеную известь подвергают гашению мокрым способом $[\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2]$. Осветленную воду, необходимую для гашения извести, подогревают паром.

Управление процессами гашения извести и доведения известкового молока до концентрации 10 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ осуществляются при помощи автоматических регулирующих приборов.

Мощность станции по перерабатываемой извести (70 % CaO)—4,0 т/ч. Объем производства известкового молока с содержанием 10 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ определяется потребностью в нем в целом по предприятию и составляет 36,5 т/ч (нейтрализация пульпы фосфогипса в производстве фосфорной кислоты — 17,0; нейтрализация стоков на станции нейтрализации — 11,4; абсорбция газов в производстве серной кислоты из фосфогипса — 3,2; абсорбция газов в производстве гранулирования фосфогипса — 4,9 т/ч).

В склад отделения приготовления известкового молока комовую негашеную известь доставляют в ж.-д. саморазгружающихся вагонах, которые разгружают в приемные бункеры, откуда комовую известь подают в молотковую дробилку. Измельченную известь из дробилки элеватором и скребковым конвейером подают в силосы-хранилища. Из силосов известь через шлюзовые питатели

поступает в шаровые мельницы, где гасится и одновременно измельчается до 2—2,5 мм с получением 10 %-ного раствора известкового молока.

Полученное известковое молоко, содержащее недопал, песок и другие твердые примеси, по желобам (с уклоном $i=0,03$) перетекает в песколоушки, где происходит его очистка от песка и недопала. Очищенное известковое молоко по желобу (с тем же уклоном) перетекает для хранения в подземные емкости, откуда его насосами через гидроциклоны подают на станцию нейтрализации.

Песок и недопал после песколоушек и осадок после гидроциклонов собирают в заглубленном приемке, который постоянно очищают грейферным краном, и периодически вывозят в отвал.

Основные данные для материального расчета (при использовании извести, содержащей 70 % активного CaO): содержание недопала и других нерастворимых примесей — 1,5 %; механические потери на складе — 2 %, в производстве — 1,5 %; влажность шлама — 60 %.

Данные об основном оборудовании приведены в табл. 8,8.

Расходные коэффициенты на 1 т 10 %-ного известкового молока приведены ниже: известь комовая (70 % активного CaO)—0,113 т; вода осветленная — 0,95 м³; электроэнергия — 2,5 кВт·ч; сжатый воздух для приборов КИП — 0,2 м³.

8.8. Теплоснабжение предприятия

Объекты условного предприятия используют в производстве пар различных параметров (210,5 т/ч) и перегретую воду (309,8 ГДж/ч) для отопления зданий и бытовых нужд. Расходы пара по отдельным

Таблица 8.8. Характеристика основного технологического оборудования отделения приготовления известкового молока

Оборудование	Число единиц	
	рабочего	резервного
Шаровая мельница (известегасильный аппарат производительностью 80 т/сут, $D=1,8$ м, $L=7$ м)	2	1
Бак известкового молока с лопастной мешалкой ($V_r=36$ м ³ , $D=3,2$ м, $H=4,5$ м)	2	1
Сборник «песков» ($V_r=10$ м ³ , $D=2,2$ м, $H=2,6$ м)	1	1
Сборник очищенного известкового молока ($V_r=50$ м ³ , $D=3,4$ м, $H=5,5$ м)	1	1

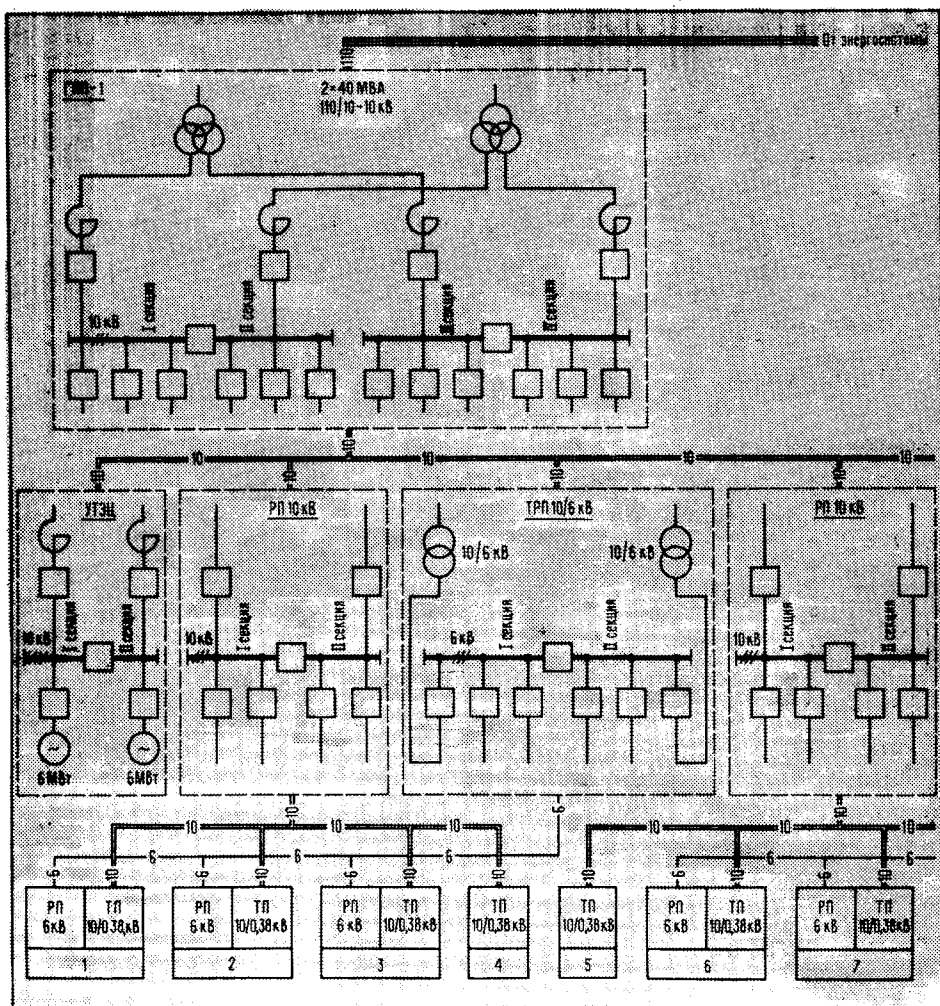


Рис. 8-7. Принципиальная схема электроснабжения предприятия фосфорсодержащих

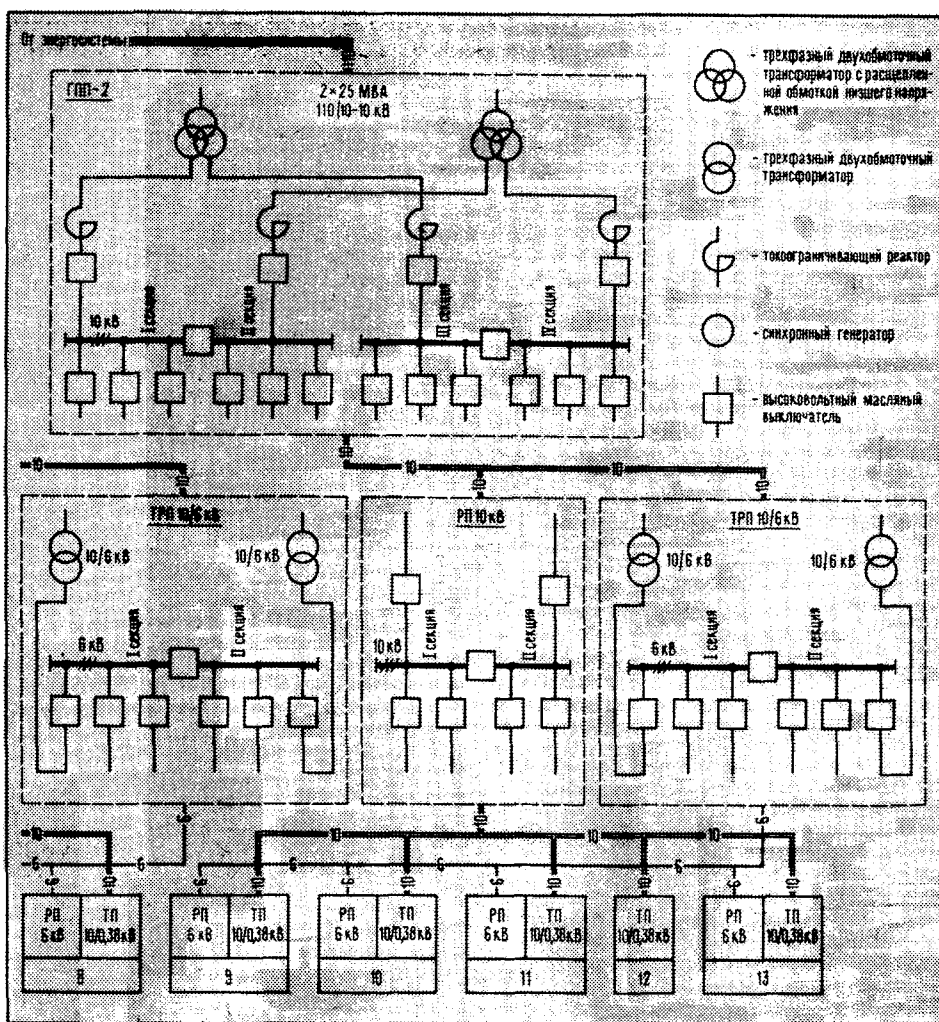
1 — производство серной кислоты из элементарной серы; 2 — производство азотной кислоты; 3 — производство экстракционной фосфорной кислоты; 4 — производство суперфосфорной кислоты; 5 — производство жидких комплексных удобрений; 6 — производство нитроаммофоски; 7 — производство кремнефторида натрия; 8, 13 — объекты общезаводского хозяйства; 9 — производство серной кислоты и цемента из фосфогипса; 10 — производство гипсового вяжущего из фосфогипса; 11 — производство гранулированного фосфогипса для цементной промышленности; 12 — отгрузка фосфогипса сельскому хозяйству из отвала.

производствам, приведенные в табл. 8,9, определены по расходным коэффициентам (см. табл. 8,14), которые рассчитаны по годовым расходам и являются, таким образом, средними величинами.

На принципиальной схеме теплоснабжения предприятия (рис. 8-6) расходы пара показаны по максимуму (учитывающему возможные

превышения средних расходов) — на 15 % выше средних значений расходов. С учетом этого, общий расход тепловой энергии по предприятию составит (без учета собственных нужд теплоисточников): 240,2 т/ч пара и 309,8 ГДж/ч перегретой воды.

Нагрузки по перегретой воде определены для районов с расчетной средней темпе-



(простых фосфорных и комплексных) удобрений:

ГПП — главная понизительная подстанция 110/10—10 кВ; УТЭЦ — утилизационная ТЭЦ; ТРП 10/6 кВ — трансформаторно-распределительная подстанция 10/6 кВ; РП 10 кВ — распределительная подстанция 10 кВ (питание электродвигателей большой мощности и цеховых трансформаторных подстанций); РП 6 кВ — распределительная подстанция 6 кВ (питание электродвигателей средней мощности); ТП 10/0,38—0,22 кВ — трансформаторная подстанция 10/0,38—0,22 кВ (питание электродвигателей малой мощности и электроосвещения напряжение 0,22 кВ на рисунке не показано); 110 — питающая линия электропередачи 110 кВ, — 10 — питающая кабельная линия 10 кВ; — 6 — то же, 6 кВ

ратурой отопительного периода $+1,7^{\circ}\text{C}$. Возврат конденсата принят в размере 70 % от паропотребления (в среднем).

Теплоснабжение предприятия осуществляется от утилизационной электростанции (УТЭЦ), оборудованной двумя турбогенераторами мощностью по 6 МВт, которая использует пар энергетических параметров, получаемый в котле-утилизаторе производства серной кислоты из элементной серы (с последующей выдачей пара на производство), от водогрейных котлов и котлов-утилизаторов производства азотной кислоты.

Котлы-утилизаторы производят пара 112,3 т/ч. Таким образом, необходимо дополнительно получить за счет сжигания топлива еще 127,9 т/ч пара. Для этого, с учетом собственных нужд УТЭЦ, устанавливают 3 паровых котла типа ГМ-50-14 производительностью по 50 т/ч пара давлением 1,4 МПа. Расход природного газа (суммарный) — 9960 м³/ч. Для приготовления перегретой воды, требуемой для отопления и горячего водоснабжения в объеме 309,8 ГДж/ч, устанавливают 2 водогрейных котла типа КВГМ-50 теплопроизводитель-

Таблица 8.10. Потребление природного газа

Продукт, объект	Потребление, тыс. м ³ /ч
Серная кислота:	
из элементарной серы (периодически)	2,7 (ср.)
из фосфогипса с попутным получением цемента	4,6
Нитроаммофоска	1,7
Кремнефторид натрия	0,9
Азотная кислота	4,0
Суперфосфорная кислота	1,9
Гипсовое вяжущее из фосфогипса	4,9
Гранулированный фосфогипс для цементной промышленности УТЭЦ	1,5
Объекты общезаводского хозяйства (лаборатории, РМЦ, столовые и др.)	19,6
	1,9
Итого ¹⁾ :	43,7

¹⁾ В пересчете на условное топливо 52,4 т/ч.

Таблица 8.11. Электрические нагрузки объектов предприятия

Продукт, объект	Потребляемая мощность, кВт
Серная кислота:	
из элементарной серы	9040
из фосфогипса (с одновременным получением цемента)	17000
Экстракционная фосфорная кислота	11200
Нитроаммофоска	9300
Кремнефторид натрия	2300
Азотная кислота	1870
Суперфосфорная кислота	1700
Жидкие комплексные удобрения	1060
Производство гипсового вяжущего из фосфогипса	6620
Производство гранулированного фосфогипса для цементной промышленности	2800
Узел отгрузки фосфогипса сельскому хозяйству	320
Объекты общезаводского хозяйства	31390
Итого ¹⁾ :	94600

¹⁾ С учетом коэффициента одновременности $K_0 = 0,85 - 80400$ кВт.

ностью по 210 ГДж/ч. Расход природного газа (суммарный) * — 9650 м³/ч.

Пар на площадку предприятия поступает двух параметров: 1,3 и 0,8 МПа. Пар давлением 1,3 МПа (от УТЭЦ и производства азотной кислоты) используют в производствах, где непосредственно у аппарата-потребителя требуется давление более 0,8 МПа (с понижением давления в редукционно-охладительных установках — РОУ); РОУ устанавливают также и на паропроводах в производствах, куда поступает пар давлением 0,8 МПа, если требуется более низкое давление.

Конденсат водяного пара возвращают в УТЭЦ или для питания котла-утилизатора производства серной кислоты и котлов-утилизаторов производства азотной кислоты.

Теплоснабжение осуществляется перегретой водой (150—70 °С). Система двухтрубная, тупиковая.

Использование ВЭР (вторичных энергетических ресурсов) обеспечивает покрытие 47 % потребности условного предприятия в паре. Степень утилизации ВЭР может быть увеличена за счет использования низкопотенциального тепла: охлаждения серной кислоты [295—297], возврата большего количества парового конденсата и др. Тепло охлаждения серной кислоты может быть использовано для термической подготовки питательной воды для парогенераторов (вместо химической водоочистки, при которой сточные воды дополнительно загрязняются реагентами, используемыми для регенерации ионообменных смол), для отопления, горячего водоснабжения и для других нужд.

8.9. Газоснабжение предприятия

Объем потребления (максимальный) природного газа (35,1 МДж/м³) условного предприятия фосфорсодержащих удобрений приведен в таблице 8.10.

Система газоснабжения предприятия включает газопровод от находящейся за пределами предприятия газораспределительной станции (ГРС), которая снижает давление магистрального газопровода до 1,3 МПа и распределяет газ для нужд предприятия.

* С учетом степени использования мощности.

строительной базы и города, возле которого расположено предприятие; газораспределительный пункт (ГРП), расположенный на площадке предприятия; межцеховые газопроводы среднего давления (0,3 МПа); газоборудование цехов и агрегатов. Газопроводы прокладывают на эстакадах вместе с материалопроводами.

8.10. Электроснабжение предприятия

Электрические нагрузки на объектах условного предприятия фосфорсодержащих удобрений приведены в табл. 8,11.

Мощность, вырабатываемая УТЭЦ (за вычетом расходуемой на нужды УТЭЦ), составляет 10 000 кВт. Таким образом, из районной энергосистемы должна быть получена мощность, равная 70400 кВт.

Для питания потребителей электрической энергией на площадке предприятия принимаются следующие номинальные напряжения:

10 кВ — для высоковольтных электродвигателей большой мощности и для первичной стороны силовых трансформаторов;

6 кВ — для высоковольтных электродвигателей средней мощности *;

0,38 кВ — для низковольтных электродвигателей;

0,38/0,22 кВ — для электроосвещения.

Учитывая, что производства предприятий в основном относятся ко 2-й категории по бесперебойности работы электроснабжения, на предприятии предусмотрены две главные понизительные подстанции (ГПП), на которых установлено по 2 силовых трансформатора номинальной мощностью 40 МВА (ГПП-1) и 25 МВА (ГПП-2) и номинальным напряжением 110/10—10 кВ (рис. 8-7). Питание от районной энергосистемы предусмотрено по двухцепным линиям электропередач на номинальном напряжении 110 кВ (ЛЭП-110). Связь с УТЭЦ, на которой установлены два генератора мощностью по 6 МВт, осуществляется через шины ГПП-1 по двум кабельным линиям.

С целью сокращения потерь электроэнергии ГПП максимально возможно приближены к центрам электрических нагрузок производств, которые они питают. С этой же целью предусмотрен подвод ко всем производствам высоковольтных линий (6 кВ) для питания электродвигателей большой мощности и для установки понизительных трансформаторов (6/0,38/0,22 кВ) возможно ближе

к низковольтным двигателям и к объектам электроосвещения.

От шин 10 кВ ГПП-1 и ГПП-2 по кабельным линиям питаются: промежуточные трансформаторно-распределительные подстанции (ТРП 1, 2, 3) 10/6 кВ, к которым подключены распределительные устройства 6 кВ (РУ-6 кВ), питающие высоковольтные электродвигатели средней мощности; распределительные устройства 10 кВ (РУ-10 кВ), питающие высоковольтные электродвигатели большой мощности и цеховые трансформаторные подстанции 10/0,38—0,22 кВ (ТП-10/0,38-0,22 кВ). Низковольтные электродвигатели и электроосвещение подключаются к шинам 0,38—0,22 кВ цеховых трансформаторных подстанций.

Расположение промежуточных трансформаторно-распределительных подстанций 10/6 кВ, распределительных подстанций 10 кВ и цеховых трансформаторных подстанций 10/0,38—0,22 кВ выбирают из условия максимально возможного приближения к центрам электрических нагрузок групп производств и потребителей, которых они питают.

Особенностью предприятий фосфорсодержащих удобрений является наличие агрессивных химических сред.

Для обеспечения надежности электроснабжения и эксплуатации подстанций в этих условиях применяют ряд специфических конструктивных решений:

предусматривают использование главных понизительных подстанций закрытого типа (с закрытой установкой силовых трансформаторов); на входных жалюзи приточной вентиляции устанавливают фильтры; в помещениях силовых трансформаторов 110/10—10 кВ и аппаратуры 110 кВ предусматривают подпорную вентиляцию;

распределительные устройства (РУ) и трансформаторные подстанции (ТП) размещают в отдельных помещениях, пристроенных к цехам. Уровень чистого пола в помещениях РУ и ТП устанавливают на отметке +1,2 (+1,0) для поднятия кабельных каналов выше планировочной отметки земли и уровня пола в цехе с целью исключения заливания каналов заисключенными почвенными водами и химически агрессивными жидкостями (в случае аварий); в случае размещения РУ и ТП в зонах значительной концентрации

* Промежуточное напряжение 6 кВ применяется в связи с тем, что двигатели таких мощностей на номинальное напряжение 10 кВ пока не выпускают.

химически агрессивных веществ в их помещениях предусматривают подпорную вентиляцию.

Для распределения энергии на напряжениях 6 и 10 кВ на предприятии используют шкафы комплектных распределительных устройств серии КРУ2-10-20 и К-XXVI. Трансформаторные подстанции используют также в комплектном исполнении. Наиболее распространены силовые трансформаторы мощностью 630, 1000 и 1600 кВА.

Электрические сети выполняют на площадке предприятия кабельными линиями. В связи с возможной агрессивностью почвы на территории предприятия прокладку кабельных линий в земле практически не ведут. Межцеховые кабельные сети прокладывают по кабельным эстакадам, галереям, подвесным кабельным конструкциям, в основном совмещенным с эстакадами тепломатериалопроводов. Для выполнения кабельных сетей используют кабели следующих марок: АСБГ, АСБ, АВВБГ, АВВБ, АВВБШв.

8.11. Ремонтная служба предприятия

Возможны различные системы организации ремонтной службы: децентрализованная, при которой техническое обслуживание и все виды ремонтов оборудования проводят силами ремонтных подразделений производственных цехов; централизованная, когда эти работы выполняют подразделения, входящие в состав ремонтно-механической базы предприятия; смешанная, когда техническое обслуживание и текущий ремонт проводят силами ремонтных подразделений основных производств, а капитальный — ремонтно-механическим цехом [298—300].

Ремонт приборов и средств КИПиА, электрооборудования, а также энергетических трасс, сетей водопровода и канализации, подвижного состава железных дорог и автотранспорта, зданий и других строительных сооружений осуществляется, как правило, централизованно соответственно в мастерской КИПиА, подчиненной главному прибористу предприятия; в электроремонтном цехе, подчиненном главному энергетiku предприятия; специализированными подразделениями, подчиненными заместителю директора предприятия по транспорту; ремонтно-строительным

цехом, подчиненным главному архитектору предприятия.

Ремонт специализированного тяжелого и крупногабаритного оборудования передается специализированным ремонтным организациям.

Для рассматриваемого в качестве примера вновь сооружаемого условного предприятия фосфорсодержащих удобрений принята наиболее прогрессивная централизованная система ремонта оборудования, принципиальная схема структуры которой показана на рис. 8-8. Эта система обеспечивает наиболее полное использование ремонтного оборудования, значительно более высокую производительность труда ($\approx 9,0$ тыс. руб. в год на 1 чел.) и более высокое качество ремонтов, так как при такой системе возможно осуществить специализацию оборудования и ремонтного персонала по видам оборудования и работ.

Годовой объем ремонтных работ предприятия в рублях определяют по доле расходов в % от стоимости основных фондов, в нашем случае на: капитальный ремонт 3,3 %, текущий ремонт 2,2 %. На прочие ремонтные работы предусмотрено 5 % от суммы затрат на капитальный и текущий ремонт.

В соответствии со стоимостями соответствующих основных фондов, затратами на капитальные и текущие ремонты и распределением работ между предприятием и подрядными ремонтными организациями в рассматриваемом условном предприятии общая сумма стоимости ремонтов распределяется следующим образом: рабочие машины и оборудование — 60 %; здания и сооружения — 30 %; силовые машины и оборудование — 7 %; КИПиА — 2 %; транспорт и прочее — 1 %.

8.12. Другие объекты и службы предприятия

Помимо производственных объектов (со складами сырья и с узлами его разгрузки, полупродуктов и готовой продукции с узлами ее погрузки) и указанных выше основных общезаводских объектов и служб при проектировании разрабатывают (или привязывают типовые проекты) техническую документацию по объектам внутризаводского же-

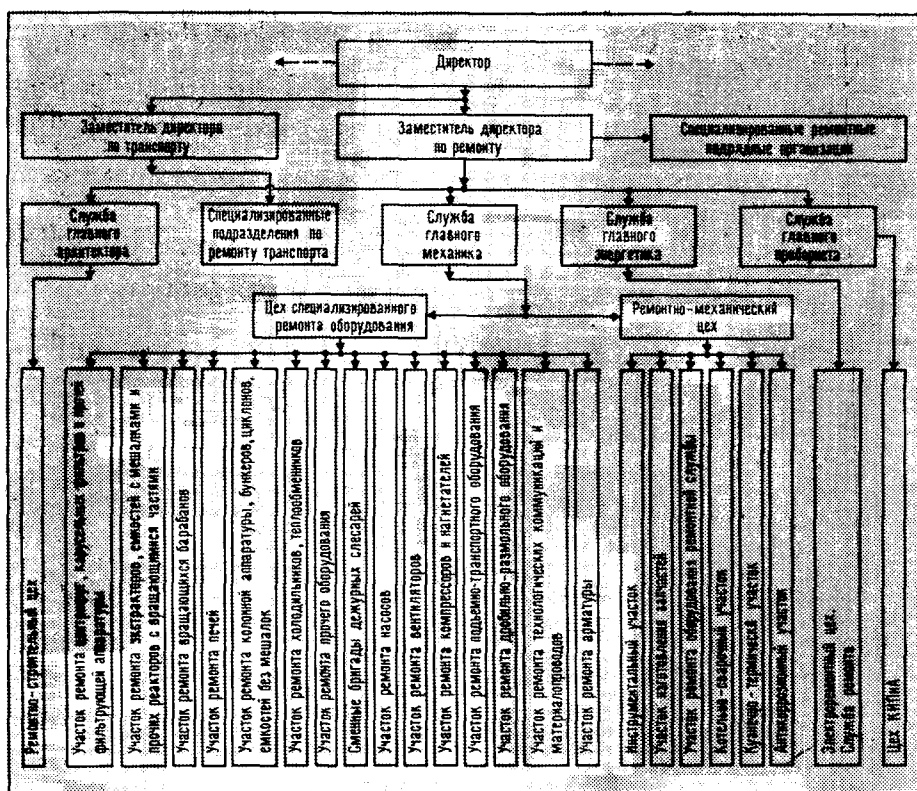


Рис. 8-8. Принципиальная схема структуры ремонтной службы условного предприятия фосфор-содержащих удобрений

лезнодорожного и автомобильного транспорта (локомотивное депо, гараж, пожарное депо, станция промывки ж.-д. цистерн); по объектам связи (телефонизация, радиофикация, часофикация, пожарная и охранная сигнализация, заводская АТС, телетайп); по центральной компрессорной станции сжатого воздуха с установкой осушки воздуха (для КИПиА); по общезаводскому складскому и тарному хозяйству (склады оборудования, материалов, изготовление тары и др.); по объектам общественного питания (столовые — заготовочные и доготовочные); по межцеховым и газоматериалопроводам; по центральной заводской лаборатории; по газоспасательной станции; по высотным выхлопным трубам; по складам горюче-смазочных материалов (ГСМ)

с установкой регенерации масел и легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ), с бензораздаточной колонкой, баллонами с газами; по ломоперерабатывающей установке; по объектам административного и подсобного назначения (административный корпус; бытовые корпуса для обслуживания основных производств, объектов подсобно-производственного и обслуживающего назначения; ПТУ; центральная и периферийная проходные с караульным помещением; поликлиника; прачечная спецодежды; открытые стоянки велосипедов, мотоциклов и автомашин личного пользования; стоянка под навесом специальных машин — автопогрузчиков, уборочных, поливочных и т. п.; автобусная, троллейбусная или трамвайная станция, пассажирская железнодорожная

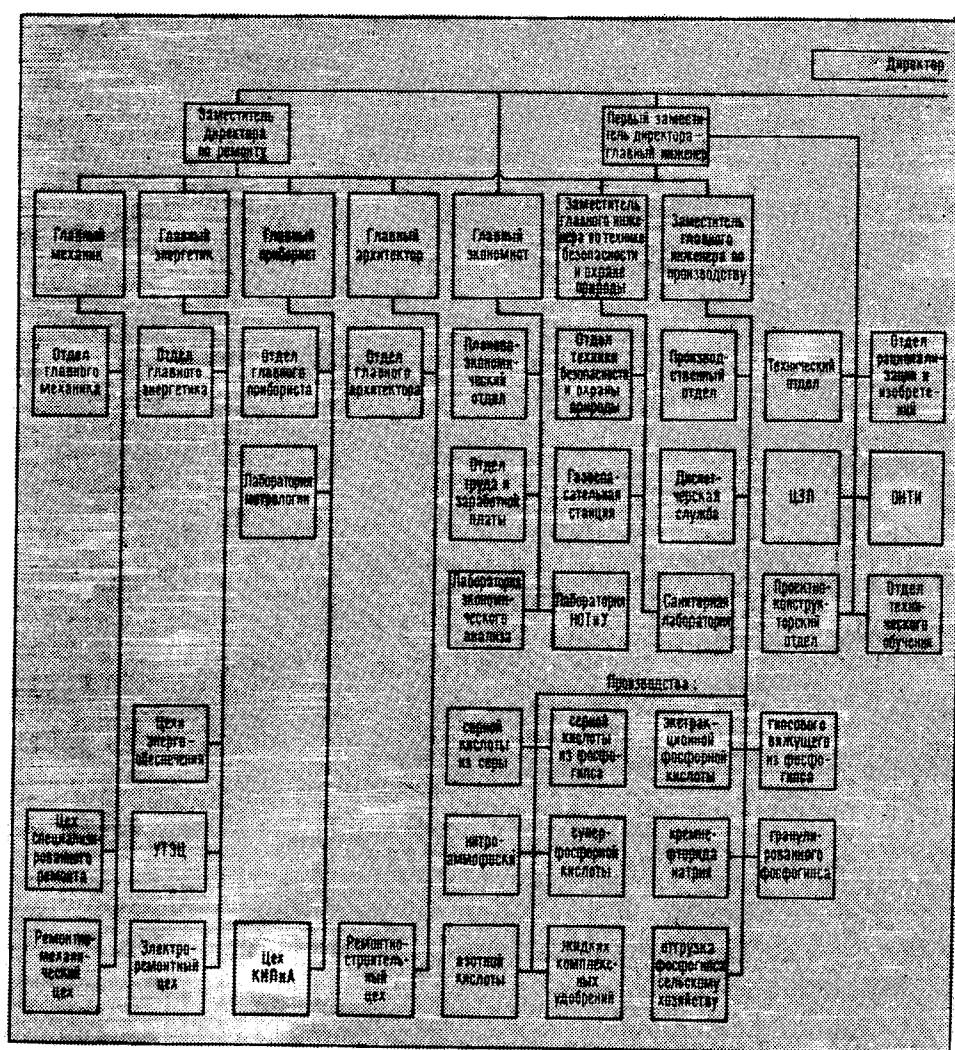


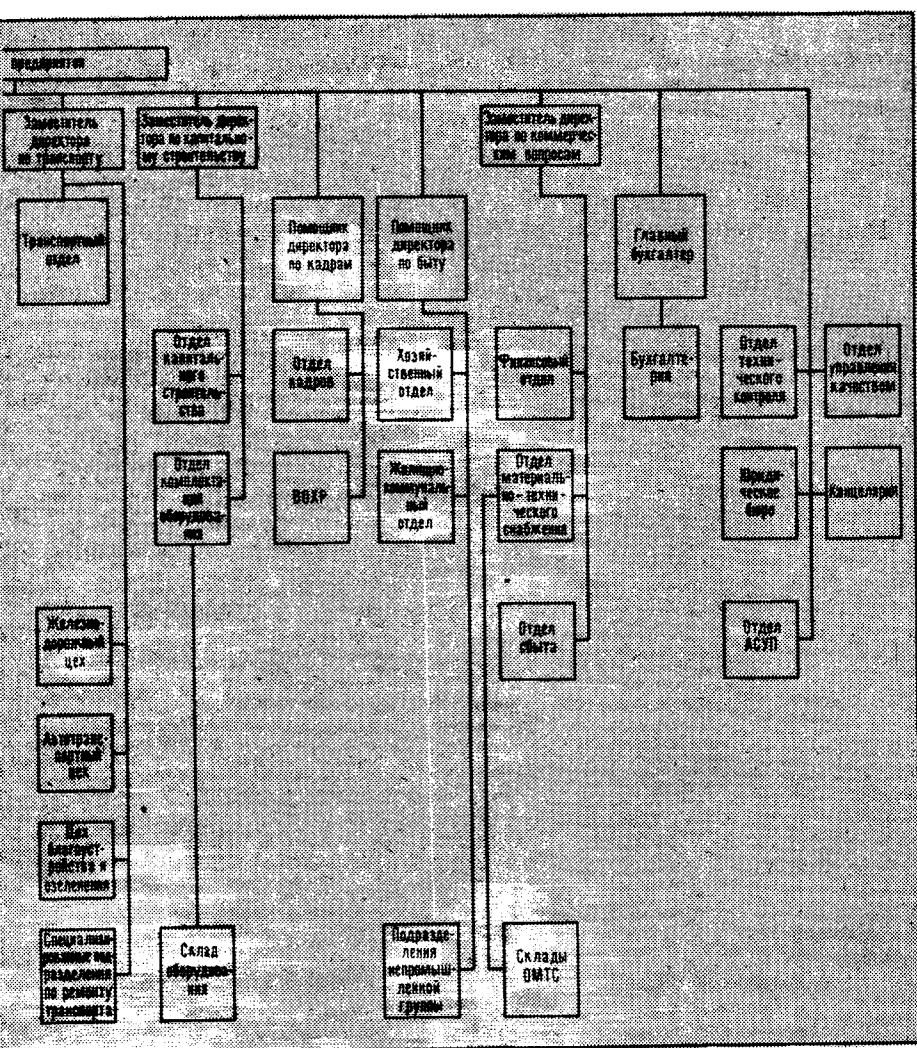
Рис. 8-9. Организационная структура управления условным предприятием фосфорсодержащих

станция), а также документация по так называемому дворовому цеху, ограждению промплощадки; по общезаводскому отвалу отходов, временным сооружениям (возводимым на период строительства) и по стройбазе. Разрабатывается также проект организации строительства.

Так как рассматриваемое в качестве примера вновь сооружаемое условное предприятие находится вблизи небольшого населенного

пункта, разрабатывают также техническую документацию на строительство жилого поселка с объектами бытового и социально-культурного назначения и коммунального хозяйства.

Объем строительства определяется штатом предприятия, установленной нормой обеспечения жилой площадью (в м² на 1 человека), определенными в задании на проектирование (процентом обеспеченности и коэффициентом семейности).



простых фосфорных и комплексных) удобрений

8.13. Управление предприятием

Организационная структура управления условным предприятием фосфорсодержащих удобрений приведена на рис. 8-9. С относительно небольшими изменениями, учитывающими особенности конкретного предприятия, она характерна и для других предприятий фосфорсодержащих удобрений, и для предприятий других отраслей химической промышленности [299].

Предприятие фосфорсодержащих

удобрений представляет собой сложный динамический комплекс, на управляемые параметры которого воздействует большое число факторов, отклоняющих их от заданных значений. Принятие оптимальных решений по управлению предприятием связано с переработкой огромного количества информации, которая должна быть произведена с большой скоростью. Это становится возможным только при использовании экономико-математических методов и ЭВМ. Поэтому на дей-

ствующих предприятиях организуется (с учетом их возможностей), а на проектируемых предусматривается (в оптимальном объеме) автоматизированная система управления предприятием (АСУП).

Принципиальная схема функционирования автоматизированной системы управления условным предприятием фосфорсодержащих удобрений показана на рис. 8-10.

Под автоматизированной системой управления предприятием понимается управление, основанное на широком использовании в планировании, учете, технико-экономическом анализе и оперативном руководстве комплекса экономико-математических моделей, современных средств вычислительной техники и методов организации сбора, обработки и передачи информации, обеспечивающих повышение эффективности производственно-хозяйственной деятельности предприятия [299].

АСУП представляет собой сочетание отдельных подсистем, выделяемых по признакам, отвечающим конкретным целям и задачам управления: по организационному, функциональному, по составу элементов управления [300].

По организационному принципу подсистемы формируются в соответствии с организационно-административным делением (в качестве подсистем могут быть выделены цехи, службы, отделы и т. п.). Система управления отдельными подсистемами, выделенными по организационному признаку, выражается в основном в форме административной подчиненности и информационной взаимосвязи.

Основными функциональными подсистемами являются: управление технической подготовкой производства (проектно-конструкторская, технологическая, материальная); технико-экономическое управление (в том числе технико-экономическое планирование и бухгалтерский учет); управление материально-техническим снабжением; оперативное управление основными производствами; управление вспомогательным производством; управление сбытом; управление кадрами; управление качеством; управление финансами; нормативное хозяйство.

Подсистемы взаимозависимы и четко взаимосвязаны. Так, в основном выходная информация одной подсистемы является входной для другой. По составу элементов управления в качестве подсистем могут быть выделены персонал, информация, математическое обеспечение, технические средства. Управление предприятием осуществляется при комплексном взаимодействии подсистем.

8.14. Экономика строительства и производства

Стоимость сооружения предприятия.

Стоимость сооружения предприятия в целом и отдельных объектов, входящих в его состав, определяется при составлении сметной документации, являющейся составной частью проекта (рабочего проекта) [289, 293, 303]. На основе сметной документации определяются как экономические показатели строительства предприятия (производства), так и экономическая эффективность будущего промышленного производства. Сметная документация является основой для планирования и финансирования капитального строительства и для расчетов за выполненные строительно-монтажные работы.

В соответствии с [289] в составе проекта (при двухстадийном проектировании) разрабатывается следующая сметная документация: сводный сметный расчет; сводка затрат; объектные и локальные сметные расчеты; сметы на проектные и изыскательские работы.

В составе рабочей документации разрабатываются объектные и локальные сметы. В составе рабочего проекта (при одностадийном проектировании) разрабатываются: сводный сметный расчет; сводка затрат; объектные и локальные сметы (объектные и локальные расчеты — для объектов с продолжительностью строительства более двух лет, а на объем работ первого года строительства — объектные и локальные сметы).

Локальные сметные расчеты на отдельные виды работ и затрат составляются с использованием укрупненных показателей стоимости строительства (УПСС), укрупненных сметных норм (УСН), прейскурантов и других укрупненных нормативов на основании технологических и архитектурно-строительных решений проекта, а при отсутствии указанных укрупненных сметных нормативов — с использованием стоимостных показателей объектов-аналогов (с учетом различий между проектируемым объектом и объектом-аналогом). Локальные сметы составляются по рабочим чертежам, по прейскурантам или укрупненным сметным нормам, предназначенным для использования при составлении смет по рабочим чертежам.

Объектные сметные расчеты и сметы составляются на основании локальных смет, объединения, таким образом, затраты на все виды работ и приобретений для каждого объекта строительства.

Сводный сметный расчет определяет объем капитальных вложений и является основным документом, по которому после утверждения проекта (рабочего проекта) осуществляется финансирование строительства предприятия. Он составляется на основе смет или сметных расчетов на отдельные объекты строительства и отдельные виды работ. В него включаются сметы и сметные расчеты, определяющие затраты на строительные и монтажные работы, приобретение оборудования, приспособлений, производственного инвентаря и проч.

Сводный сметный расчет на строительство предприятия состоит из 12 глав и составляется по форме, приведенной в табл. 8.12. Ввиду условности состава предприятия и того, что оно не привязано к конкретным условиям, абсолютные размеры стоимости строительства не приводим.

В главе 1 — «Подготовка строительства» — приводятся затраты на отвод площадки под строительство, снос существующих строений и возмещение их балансовой стоимости, стоимость освоения новых земель взамен изымаемых, создание санитарной защитной зоны*.

В главе 2 — «Объекты основного производственного назначения» приводятся затраты на сооружение производств: серной кислоты из элементной серы со складами сырья и готовой продукции; серной кислоты и цемента из фосфогипса со складами сырья и готовой продукции; экстракционной фосфорной кислоты со складами сырья и готовой продукции, удалением и отвалом фосфогипса; нитроаммофоски со складами сырья и готовой продукции; кремнефторида натрия

со складами сырья и готовой продукции; азотной кислоты со складом готовой продукции; суперфосфорной кислоты со складами исходной кислоты и готовой продукции; жидких комплексных удобрений со складами сырья и готовой продукции, а также производств гипсового вяжущего и гранулированного фосфогипса со складами, узла отгрузки фосфогипса из отвала сельскому хозяйству и склад аммиака.

В главе 3 — «Объекты подсобного и обслуживающего назначения» — приводятся затраты на сооружение: административного корпуса; ремонтно-механического цеха и цеха специализированного ремонта оборудования; ремонтно-строительного цеха; электроремонтного цеха, мастерской ремонта приборов и других средств; склада оборудования, склада мазута; бытовых корпусов; поликлиники; пионерского лагеря; ЛПУ; объектов подсобного хозяйства, проходных, транспортных объектов по доставке работающих от места жительства до предприятия и обратно.

В главе 4 — «Объекты энергетического хозяйства» — приводятся затраты на сооружение: ЛЭП-110 кВ от энергосистемы до ГПП предприятия; ГПП-1 и ГПП-2; кабельных сетей; УТЭЦ.

В главе 5 — «Объекты транспортного хозяйства и связи» — приводятся затраты на сооружение: подъездного и внутризаводских ж.-д. путей с обустройством, подъездных и внутризаводских автодорог; гаражей и открытых стоянок автотранспорта (в том числе специальных машин); локомотивного депо; склада ЛВЖ с бензоколонкой, склада ГСМ; объектов связи (в том числе АТС, телефонизация, селекторная связь, сигнализация, диспетчерская, радиофикация, часофикация).

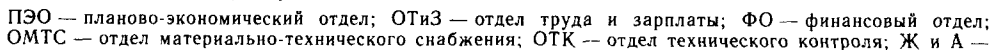
В главе 6 — «Наружные сети и сооружения водоснабжения, канализации, теплоснабжения и газоснабжения» — приводятся затраты на сооружение: внеплощадочных сетей водоснабжения с сооружениями; внеплощадочных сетей канализации с очистными сооружениями; внутриплощадочных сетей водоснабжения с сооружениями (в том числе водоборотных систем); внутриплощадочных сетей канализации (в том числе станция нейтрализации фторсодержащих сточных вод); сетей теплоснабжения, ГРП и сетей газоснабжения.

В главе 7 — «Благоустройство территории предприятия» — приводятся затраты на верти-

* Перечень объектов, работ и затрат здесь и далее приводится для условного предприятия и максимального перечня работ.

Таблица 8.12. Форма сводного сметного расчета на строительство предприятия

№ п.п.	№ смет и сметных расчетов	Наименование глав, объектов, работ и затрат	Сметная стоимость, тыс. руб.				Общая сметная стоимость, тыс. руб.
			строительных работ	монтажных работ	оборудования, приспособлений и производственного инвентаря	прочих затрат	



кальную планировку территории предприятия; сооружение тротуаров и дорожек; озеленение; электроосвещение территории предприятия.

В главе 8 — «Временные здания и сооружения» — приводятся затраты на временные здания и сооружения, возводимые на период строительства предприятия.

В главе 9 — «Прочие работы и затраты» — приводятся затраты, связанные с удорожанием работ, производимых в зимний период; на вывоз с территории строительного мусора; на научно-исследовательские работы, предусмотренные в проекте (рабочем проекте).

В главе 10 приводятся затраты на содержание дирекции строящегося предприятия и авторский надзор проектных организаций за строительством, в главе 11 — на подготовку эксплуатационных кадров, в главе 12 — на проектные и изыскательские работы.

К сумме «Итого» по сводной смете добавляется резерв средств на непредвиденные работы и затраты в размере 7 % от суммы затрат по главам 1—12.

Капитальные затраты на строительство предприятия в денежном выражении определяют размер его основных фондов.

В проектах новых предприятий фосфорсодержащих удобрений типа рассмотренного выше доля производственных фондов в основных фондах составляет 91—93 %; доля активной части (машины и оборудование, измерительные и регулирующие приборы и устройства, инструменты) в производственных основных фондах составляет 25—30 %. Повышению доли активной части производственных фондов способствует повышение мощности технологических линий, вынос оборудования на открытые площадки.

Отношение капитальных затрат по главе 2 сводной сметы, потребных для сооружения объектов основного производственного назначения, к сумме затрат на сооружение объектов общезаводского хозяйства и общезаводских затрат (т. е. к сумме затрат по главам 1,3—12 сводной сметы) при сооружении нового предприятия (типа рассматриваемого нами в качестве примера) составляет обычно 1:1.

Проектная себестоимость продукции. Проектная себестоимость продукции (и полупродуктов) пред-

приятия фосфорсодержащих удобрений определяется калькуляцией.

В статье 1 — «Сырье и материалы» — указываются все используемое сырье и материалы или полупродукты, производимые на данном предприятии (например, в производстве нитроаммофоски — экстракционная фосфорная кислота, азотная кислота, серная кислота).

Удельные расходы сырья и материалов (проектные) определяются в технологических расчетах соответствующих производств. Для условного предприятия фосфорсодержащих удобрений, рассматриваемого нами в качестве примера, они приведены в таблице 8,13.

Стоимость привозных видов сырья и материалов принимается по так называемым заготовительным ценам, включающим оптовые цены по соответствующим прейскурантам и стоимость доставки сырья и материалов на предприятие (транспортирование, погрузо-разгрузочные работы), стоимость полупродуктов, производимых на предприятии, — по заводской себестоимости.

Отходы, получаемые при производстве готовых продуктов и полупродуктов, если эти отходы используются на предприятии фосфорсодержащих удобрений (например, кремнефтористоводородная кислота, получаемая в производстве экстракционной фосфорной кислоты, пар, получаемый в производстве серной кислоты), оцениваются по заводской себестоимости или принимаются без цены.

В статье 2 — «Топливо» — удельный расход природного газа, определенный при проектировании в технологических расчетах, принимается по табл. 8,14 с пересчетом в условное топливо (29,3 МДж/кг). Стоимость природного газа принимается по тарифу.

Удельные расходы энергетических средств в статье 4 — «Энергетические затраты», определенные в технологических расчетах, также принимаются по табл. 8,14, цены — по заводской себестоимости.

«Зарплата основная и дополнительная» в статье 4 определяется в соответствии со штатным расписанием производства и утвержденными тарифно-квалификационными справочниками нормативами на 1 т готовой продукции.

В статье 5 — «Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования» — расходы определяются в % от удельных капитальных затрат на оборудование в следующих размерах (приняты в проектах Гипрохима):

амортизация оборудования и транспортных средств для следующих производств условного предприятия: серной кислоты из элементной серы — 14,8; серной кислоты и цемента из фосфогипса — 14,0; экстракционной фосфорной кислоты — 16,5; нитроаммофоски — 16,0; кремнефторид натрия — 14,4; азотной кислоты — 11,2; суперфосфорной кислоты — 16,5; жидких комплексных удобрений — 16,0; гипсового вяжущего из фосфогипса (β-модификация полугидрата сульфата каль-

Таблица 8,13. Расходные коэффициенты сырья и материалов (проектные)

Продукт, сырье, материалы	Расход
Серная кислота из элементарной серы (на 1 т мнг):	
сера (100 % S), т	0,337
контактная масса, кг	0,16
инфузорная земля ¹⁾ , кг	0,135
тринатрийфосфат ²⁾ , кг	0,024
сода кальцинированная ²⁾ , кг	0,26
Серная кислота и цемент из фосфогипса (на 1 т мнг с одновременным получением 1 т цемента):	
фосфогипс ³⁾ , т (сухого дигидрата)	2,08 ³⁾
летучая зола (32,6 % Al_2O_3 , 48,9 % SiO_2) ⁴⁾ , т (сухого)	0,11
боксит (53,3 % Al_2O_3), т (сухого)	0,033
песок (93 % SiO_2), т (сухого)	0,15
коксик (88,0 % C), т (сухого)	0,12
контактная масса, кг	0,16
известь (70 % CaO), кг	43
Отход — фторид кальция (~44 % CaF_2), т	0,047
Экстракционная фосфорная кислота (на 1 т P_2O_5):	
апатитовый концентрат (39,4 % P_2O_5), т	2,67
серная кислота, т (мнг)	2,46
Отходы:	
фосфогипс, т (сухого дигидрата)	4,27
кремнефтористоводородная кислота (20 % H_2SiF_6), кг F	56
Нитроаммофоска (на 1 т натуры марки 17 : 17 : 17):	
экстракционная фосфорная кислота, т P_2O_5	0,174
аммиак, т NH_3	0,127
азотная кислота (58—60 % HNO_3), т HNO_3	0,30
хлорид калия (95 % KCl), т K_2O	0,172
серная кислота, кг (мнг)	15
диатомит, кг	15
индустриальное масло, кг	4
октадециламин, кг	1
известь (70 % CaO), кг	3
Кремнефторид натрия (на 1 т натуры — 95 % Na_2SiF_6):	
кремнефтористоводородная кислота (20 % H_2SiF_6), т 100 % H_2SiF_6	0,86
сода кальцинированная (90 % Na_2CO_3), т Na_2CO_3	0,633
Азотная кислота (на 1 т мнг):	
аммиак, т NH_3	0,293
платиноидный катализатор, г	0,16
палладированный катализатор, г	0,845
оксид алюминия, г	26
Суперфосфорная кислота (на 1 т мнг):	
экстракционная фосфорная кислота, т P_2O_5	1,06
Жидкие комплексные удобрения (на 1 т натуры марки 10-34-0):	
суперфосфорная кислота, т P_2O_5	0,35
аммиак, т NH_3	0,125
Гипсовое вяжущее (на 1 т β -модификации полугидрата сульфата кальция):	
фосфогипс, т (сухого дигидрата)	1,3
известь (70 % CaO), кг CaO	36
Гранулированный фосфогипс (на 1 т натуры):	
фосфогипс, т (сухого дигидрата)	1,02
известь (70 % CaO), кг	15

¹⁾ Для фильтрования расплавленной серы. ²⁾ Для химической очистки питательной воды для котла-утилизатора. ³⁾ Включая добавку к клинкеру при помоле. ⁴⁾ Улавливается в электрофильтрах ТЭС, работающих на бурых углях.

ция) — 12,0; гранулированного фосфогипса для цементной промышленности — 16,0; эксплуатация оборудования — 0,85; текущий ремонт оборудования и транспортных средств — 5,0; внутризаводское перемещение грузов — 0,5;

износ малоценных и быстроизнашивающихся инструментов и приспособлений — 0,025;

прочие расходы — 0,4 % от суммы расходов по 5-й статье.

«Цеховые расходы» в статье 6 определяются:

содержание цехового персонала ИТР и служащих — делением затрат на мощность производства;

амортизация зданий и сооружений — 3,1 %, их содержание — 2 % и текущий ремонт — 1 % от удельных капитальных затрат на здания и сооружения;

испытания, опыты, исследования, рационализация и изобретения — 0,16 руб. (условно);

охрана труда — 20 % частного от деления общего годового фонда заработной платы трудящихся производства на его мощность;

износ малоценного и быстроизнашивающегося инвентаря — 0,01 руб. (условно);

прочие расходы — 1,25 от суммы по 6-й статье.

Сумма расходов по статьям 1—6 определяет цеховую себестоимость. Заводская себестоимость определяется добавлением к цеховой себестоимости общезаводских расходов в размере 15 % от цеховой себестоимости без расходов по 1-й статье.

Полная себестоимость определяется добавлением 3 % к заводской себестоимости, учитывающим расходы предприятия, связанные с реализацией продукции, и некоторые другие внепроизводственные расходы.

Штаты предприятия. Штаты каждого производства определяются в соответствии с утвержденными нормами трудозатрат.

Численность трудящихся условного предприятия фосфорсодержащих удобрений, рассматриваемого нами в качестве примера, распределяется по категориям следующим образом: основные рабочие — 20 %; вспомогательные рабочие — 59 % (итого рабочие — 79 %); ИТР — 15,5 %; служащие — 2,5 %; МОП — 3,0.

По производствам и службам численность трудящихся предприятия составляет: аппарат управления — 4,2 %; основные производства — 32,4 %; вспомогательные службы — 63,4 % (в том числе ремонтная служба — 26,8 %).

Таблица 8,14. Расходные коэффициенты энергетических средств (проектные)

Продукт	Расходные коэффициенты			
	Пар, т (МПа)	Вода ¹⁾ , м ³	Электро- энергия, кВт·ч	Газ (35,1 МДж/м ³), м ³
Серная кислота (на 1 т мнг):				
из элементной серы	0,29 ²⁾ (0,8)	62 2,9 ³⁾	94,5	3
из фосфогипса (на 1 т мнг с одновременным получением 1 т цемента)	0,24 (0,8 и 1,3)	120 2,5	350	97 ⁴⁾
Экстракционная фосфорная кислота (на 1 т P ₂ O ₅)	2,35 (0,8 и 1,3)	242,3 ⁵⁾ 1,8	248,9 ⁵⁾	—
Нитроаммофоска (на 1 т натуры марки 17 : 17 : 17)	0,365 (1,3)	0,9 0,2	54	15,7
Кремнефторид натрия (на 1 т натуры — 95 % Na ₂ SiF ₆)	0,29 (1,3)	14,4 2,7	450	242,3
Азотная кислота (на 1 т мнг)	0,33 ⁶⁾ (1,3)	180,9 2 ³⁾	40	120
Суперфосфорная кислота (на 1 т P ₂ O ₅)	0,17 (0,8)	48,8	56	75,8
Жидкие комплексные удобрения (на 1 т натуры)	0,41 (0,8)	20 0,5	18,2	—
Гипсовое вяжущее из фосфогипса (β-модификации сульфата кальция; на 1 т натуры)	—	2,43	98,4	98
Гранулированный фосфогипс для цементной промышленности (на 1 т натуры)	0,004 (0,8)	4,9	64,5	61

¹⁾ В числителе — оборотная и осветленная, в знаменателе — свежая речная. ²⁾ На 1 т мнг получается 1,05 т пара (4 МПа, 440 °С). ³⁾ Химическая очищенная (для питания котлов-утилизаторов). ⁴⁾ Плюс 0,169 т мазута (39,7 МДж/кг). ⁵⁾ Включая гидротранспорт фосфогипса в отвал. ⁶⁾ На 1 т мнг получается 1,39 т пара (1,3 МПа, 250 °С).

Экономическая эффективность.

Экономическая эффективность сооружения и эксплуатации данного предприятия (производства) фосфорсодержащих удобрений на основе данных, полученных в соответствии с изложенным выше, определяется как и для всех других предприятий (производств).

Отдельные стороны получаемого эффекта характеризуются следующими показателями: прибыль в руб. предприятия (производства), являющаяся разностью между стоимостью товарной продукции в оптовых ценах и ее себестоимостью;

рентабельность фондов, выражаемая процентным отношением прибыли предприятия к стоимости производственных фондов;

фондоотдача, выражаемая отношением стоимости товарной продукции в оптовых ценах к стоимости основных производственных фондов;

окупаемость капитальных затрат (число лет), определяемая делением сметной стоимости строительства на годовую прибыль (нормальный срок окупаемости не должен превышать 8 лет);

затраты производства в рублях на 1 рубль товарной продукции, т. е. отношение стоимости товарной продукции к ее себестоимости;

производительность труда, в денежном выражении (тыс. руб. на 1 человека в год), получаемая делением стоимости годового выпуска товарной продукции в оптовых ценах на полную численность трудящихся.

Чем выше прибыль, рентабельность фондов, фондоотдача, производительность труда, чем меньше срок окупаемости капитальных вложений и затраты производства на 1 рубль товарной продукции, по сравнению с объектами-аналогами, тем выше эффективность сооружения и эксплуатации нового предприятия (производства).

Обоснование строительства. При составлении материалов по обоснованию строительства предприятия фосфорсодержащих удобрений или отдельных его производств рассматривают различные варианты географического размещения предприятия, ассортимента готовой продукции и соответственно полупродуктов, производимых на предприятии, и привозных видов сырья.

Для сопоставления вариантов определяют народнохозяйственную

эффективность сооружения предприятия (производства) каждого варианта, а затем, сравнивая показатели ее для отдельных вариантов, определяют оптимальный [301, 302], который и рекомендуют для проектирования и строительства.

Оценку народнохозяйственной эффективности производят по приведенным затратам, определяемым для отдельного производства по формуле:

$$Z = C + 0,15K,$$

где Z — приведенные затраты на 1 т готовой продукции, руб.; C — себестоимость готовой продукции, руб.; K — удельные капитальные затраты, включая сопряженные.

Для предприятия в целом определение проводят по той же формуле, но для C принимаются годовые эксплуатационные расходы, а для K — полные капитальные вложения, необходимые для сооружения предприятия, включая сопряженные. Сопряженные затраты включают капитальные затраты в сырьевую, топливную и энергетическую базы, в транспорт и т. п.

При сравнении вариантов учитываются также загрузка транспорта, абсолютные показатели производительности труда, материалоемкости и расхода энергетических средств, степень загрязнения окружающей среды, фактор времени, т. е. возможность сооружения предприятия (производства) в возможно более короткий срок (что зависит от наличия строительной организации и ее мощности, возможности кооперирования с соседними предприятиями — производственному и по объектам общезаводского хозяйства, обеспечения кадрами и жильем для них и т. п.).

Выбор оптимального варианта производится с учетом всех показателей.

Для выбранного варианта предприятия (производства) определяют показатели экономической эффективности строительства и эксплуатации, указанные выше.

8.15. Общие вопросы проектирования предприятий

* *
*

1. Проектирование предприятия ведется комплексно при взаимной увязке всех частей проекта (рабочего проекта) и рабочей документации между собой.

2. Общетеchnические части технической документации производственных и подсобно-производственных объектов и сооружений разрабатываются по заданиям авторов технологической части, т. е. соответствующих подразделений комплексной проектной организации (генеральный проектировщик строящегося или действующего предприятия) или привлеченных специализированных организаций (субподрядчики).

Однако авторы всех частей, стремясь принять наиболее прогрессивные функциональные решения, должны обеспечить оптимальные технические решения каждого объекта и сооружения в целом.

3. Все части технической документации должны поступать на согласование к авторам технологической части этой документации.

4. При проектировании предприятий фосфорсодержащих удобрений в соответствии с указанным в п. 1.3 СНиП 1.02.01—85 [289] в первую очередь следует руководствоваться правилами и нормами, приведенными в приложении IV.

В проектной работе требуется не только точность и тщательность выполнения расчетов и чертежей, но и максимальное проявление творческой инициативы. От принятия наиболее правильных (из возможных) вариантов технических решений по технологической схеме, разработке новых или выбору типовых аппаратов и машин, выбору конструкционных материалов, расположению оборудования в отдельных производствах, а последних на генеральном плане и т. д.— от всего этого в большой степени зависят объем капиталовложений в строительство, себестоимость продукции, условия труда обслуживающего персонала, предотвращение загрязнения прилегающих к площадке предприятия воздушного и водного бассейнов.

Проектирование нового предприятия в целом и составляющих его производств, а также объектов общезаводского хозяйства должно вестись таким образом, чтобы их технический уровень был выше, чем у лучших предприятий и производств-аналогов, с учетом последних достижений науки и техники.

Ко времени ввода в эксплуатацию предприятие и составляющие его производства должны быть наиболее передовыми в отрасли.

Экономика производства фосфорсодержащих удобрений

Проблемы развития производства минеральных удобрений, как и любой другой сферы материального производства, не ограничиваются научно-техническими аспектами. Развитие отраслей, их интенсификация служат основным средством повышения народнохозяйственной эффективности. Как и другие экономические категории, народнохозяйственная эффективность имеет определенное количественное выражение. Поскольку интенсивное развитие отрасли предопределяет повышение эффективности общественного производства, следует изучить воздействие технических факторов на экономические показатели.

9.1. Основные положения

Экономика производства минеральных удобрений рассматривается с учетом влияния качества исходного сырья и методов переработки на элементы капитальных и эксплуатационных затрат по всем стадиям производства и потребления.

Практика функционирования отрасли показывает, что в качестве альтернативы часто выступают не только удобрения одного вида (односторонние или многосторонние), но и продукты, относящиеся к разным видам. Это обстоятельство обусловлено различными причинами: необходимостью рационального использования сырьевых ресурсов, дефицитностью некоторых из них, конъюнктурными соображениями.

Фосфорсодержащие удобрения, рассматриваемые как средства производства сельскохозяйственной продукции, обладают потребительской стоимостью, которая не может

быть заменена никакими другими потребительскими стоимостями, как это имеет место, например, с топливом [305]. Они также не могут быть использованы для удовлетворения других общественных потребностей, кроме как в растениеводстве и животноводстве.

Технологические свойства, которыми обладают минеральные удобрения, оказывают влияние на технико-экономические показатели их применения. Эти свойства характеризуются комплексом показателей качества продукции: концентрацией питательных веществ, соотношением питательных веществ, слеживаемостью, рассеиваемостью.

Последние два показателя характерны для твердых удобрений, для жидких удобрений вместо них приняты высаливаемость и равновесное давление паров (последнее существенно для форм удобрений, содержащих свободный аммиак). Указанные свойства обычно нормируются при установлении качества удобрений.

Основным показателем является концентрация питательных веществ. Она определяется прежде всего видом исходного сырья и, во-вторых, способом его переработки. Последний может послужить причиной получения продуктов с разным соотношением питательных веществ. С этой точки зрения минеральные удобрения и подкормки для животноводства разделяются на две группы. Одна группа — это удобрения, качество которых не зависит от качества используемого исходного сырья. К ним относятся: азотные удобрения, основой которых является аммиак (качество его не зависит от вида используемого носителя

водорода: природного газа, угля, нефти, воды); фосфорсодержащие продукты, полученные на базе элементного фосфора и его производных — пентоксида фосфора и термической фосфорной кислоты.

Другая большая группа минеральных удобрений и подкормок — это та, качество которой зависит от вида используемых сырьевых ресурсов. К ним относятся все виды фосфорсодержащих минеральных удобрений, полученных сернокислотным и азотнокислотным разложением фосфатного сырья, а также минеральных подкормок, полученных гидротермической переработкой фосфатов. К этой же группе относятся калийные удобрения.

Критерием для определения рационального развития отрасли является минимум капитальных и эксплуатационных затрат на всех стадиях: добычи, подготовки и обогащения сырья, доставки его производителю удобрений, производства полупродуктов и готовых удобрений, транспортирования, хранения, внесения удобрений в почву.

Методология определения эффективности производства и применения минеральных удобрений более подробно изложена в работе [14]. Цель приведенных ниже примеров расчетов экономической эффективности заключается в определении правильного подхода к выбору рациональных технических решений, и уже описанных, и новых, которые могут быть вызваны к жизни.

Структура главы соответствует структуре предыдущих глав книги, однако экономической оценке подвергнуты лишь те технические варианты, которые нашли широкое применение в промышленности, постоянно привлекают внимание исследователей, характерны для большой группы производств и могут послужить примером подхода к оценке других решений.

9.2. Производство фосфорной кислоты

Технико-экономические показатели производства фосфорной кислоты рассматриваются с учетом качества фосфатного сырья и особенностей методов его переработки.

9.2.1. Экстракционная фосфорная кислота

Установлено, что на процесс сернокислотной экстракции оказывают влияние природа фосфата, концентрация исходной серной кислоты, размер зерна фосфата и режим процесса (температура, число оборотов мешалки в экстракторе и т. д.).

Природа фосфата, его минералогический и химический состав, очевидно, являются доминирующими факторами.

Концентрация серной кислоты, тонина помола фосфатного сырья, технологический режим процесса устанавливаются эмпирически, поэтому выявить закономерности влияния этих факторов на технико-экономические показатели переработки фосфатного сырья нет возможности.

Рассмотрим влияние отдельных примесей (MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO) на технико-экономические показатели производства экстракционной фосфорной кислоты: нормы расхода серной кислоты и фосфатного сырья, мощность технологической линии, затраты на переработку сырья, а также качество получаемой фосфорной кислоты [12, 14, 29, 308].

Расход серной кислоты в условиях сернокислотной экстракции определяется в основном соотношением $CaO : P_2O_5$ в исходном фосфатном сырье. Кальций обычно входит в состав фосфатных минералов: апатита, подолита, штаффелита, курскита. Помимо трикальцийфосфата эти минералы содержат кальций в виде CaF_2 либо $CaCO_3$. Линейная зависимость расхода

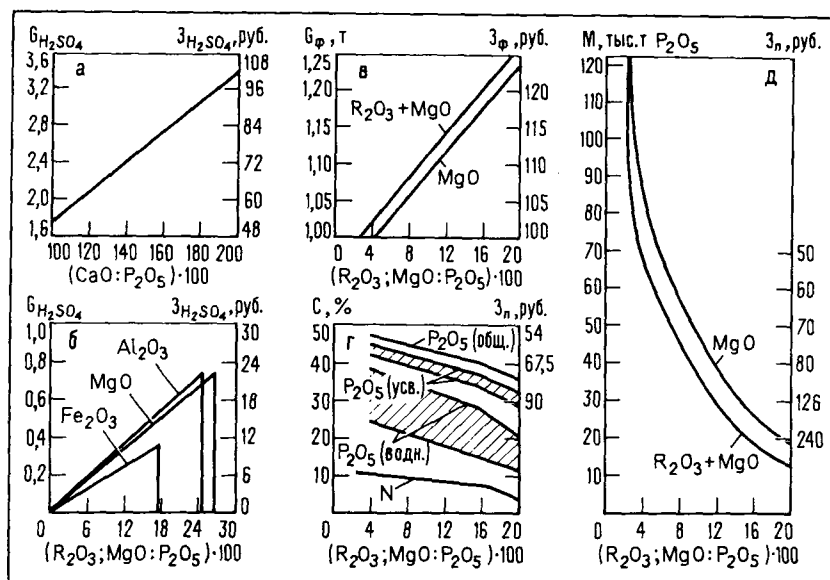


Рис. 9-1. Система изменения технико-экономических показателей производства экстракционной фосфорной кислоты и аммофоса (в расчете на 1 т P_2O_5) в зависимости от соотношения в фосфатном сырье $CaO:P_2O_5$, $R_2O_3:P_2O_5$, $MgO:P_2O_5$:

а, б — расхода ($G_{H_2SO_4}$) и приведенных затрат на производство ($З_{H_2SO_4}$) серной кислоты; а — расхода ($G_ф$) и приведенных затрат на производство ($З_ф$) фосфатного сырья; г — состава аммофоса (С) и приведенных затрат на переработку сырья и полупродуктов ($З_n$); д — мощности (М) экстракционной системы и приведенных затрат на переработку сырья ($З_n$)

серной кислоты от соотношения $CaO:P_2O_5$ в фосфатном сырье (рис. 9-1, а) может лишь нарушаться величиной $K_{вых}$, который зависит главным образом от отношения MgO , полторных оксидов железа и алюминия к P_2O_5 .

Серная кислота непосредственно или опосредствованно, через фосфорную кислоту, расходуется на разложение соединений магния, железа и алюминия. Содержание этих примесей отражается на расходе серной кислоты, так как при различном содержании примесей меняются степень разложения сырья, степень отмывки осадка от фосфорной кислоты и концентрация самой кислоты. Расход серной кислоты на разложение указанных компонентов может быть определен, исходя из данных рис. 9-1, б.

Каждая лишняя единица ($CaO:P_2O_5$) · 100 в фосфорите приводит к перерасходу серной кислоты примерно на 0,02 т/т P_2O_5 .

С изменением выхода P_2O_5 из фосфатного сырья, который колеблется от 96 до 82 % при увеличении соотношения $(MgO:P_2O_5) \cdot 100$ от 6 до 19 %, расход серной кислоты и затраты на нее могут возрасти в зависимости от качества исходного фосфатного сырья на 4—18 %.

Расход фосфатного сырья в зависимости от его качества приведен на рис. 9-1, в. Рост в фосфатном сырье соотношения $(MgO:P_2O_5) \cdot 100$ на 1 % приводит к увеличению его расхода на 0,015 т P_2O_5 сырья на 1 т P_2O_5 кислоты. При стоимости сырья 50 руб/т P_2O_5 стоимость фосфорной экстракционной кислоты возрастет на 0,75 руб/т P_2O_5 , а при 100 руб/т P_2O_5 в сырье — на 1,5 руб/т P_2O_5 .

При выборе направления переработки фосфатного сырья с достаточной степенью точности может быть использована зависимость мощности экстракционной системы от соотношения в фосфатном сырье

примесей, представленная на рис. 9-1, д. Для расчета эксплуатационных и капитальных затрат на переработку различного сырья принята одна экстракционная система, оснащенная вакуум-фильтром рабочей поверхностью 80 м².

Капитальные и эксплуатационные затраты на переработку исходного сырья зависят от мощности системы (М), которая определяется следующей зависимостью:

$$M = \frac{C_{P_2O_5(\text{фосф.})} K_{\text{вых}} q F_{\phi} \tau}{\Gamma \cdot 100},$$

где $C_{P_2O_5(\text{фосф.})}$ — содержание P_2O_5 в фосфатном сырье, %; $K_{\text{вых}}$ — коэффициент выхода P_2O_5 , %; q — съем осадка, т/(м²·ч); F_{ϕ} — рабочая поверхность фильтра, м²; τ — время работы оборудования, ч/год; Γ — гипсовое число (выход гипса), т/т фосфорита.

Величины q , Γ , $K_{\text{вых}}$ зависят от качества сырья и режима проведения процесса и определяются только эмпирически. На данном оборудовании при работе на кольском апатитовом концентрате в дигидратном режиме проектная мощность составляет 110 тыс. т P_2O_5 в год. При работе на фосфатном сырье худшего качества происходит снижение мощности, одновременно возрастают эксплуатационные и капитальные затраты на переработку фосфатного сырья различного качества (табл. 9,1).

Состав фосфорной кислоты зависит от качества фосфатного сырья (содержания P_2O_5 и других компонентов). Увеличение содержания примесей в фосфатном сырье, особенно переходящих в жидкую фазу (соединения MgO — полностью, частично — соединения полуторных оксидов железа и алюминия и частично — от 35 до 40 % — соединения фтора в виде кремнефторидов), приводит к увеличению вязкости жидкой фазы. Это вызывает необходимость подавать больше воды на промывку фосфогипса.

Количество воды, вводимой в систему, определяется не только степенью оводнения выделяющегося сульфата кальция, но и необходимостью отмывки фосфорной кислоты от осадка и создания определенной текучести пульпы и концентрации кислоты. Поэтому концентрация фосфорной кислоты зависит не от абсолютного содержания P_2O_5 в фосфатном сырье, а от относительного содержания (к P_2O_5) примесей в ней.

Концентрирование фосфорной кислоты возможно в процессе ее упаривания; вода может быть также удалена при упаривании нейтрализованной пульпы при производстве удобрений. Затраты, связанные с удалением воды, зависят от ее количества, интенсивности выпарных и сушильных установок, вида исполь-

Таблица 9,1. Изменение капитальных и эксплуатационных затрат (в руб/т P_2O_5) на переработку фосфатного сырья разного качества в экстракционную фосфорную кислоту

Соотношение ($MgO:P_2O_5$) · 100 в фосфатном сырье, %	Мощность эк- стракционной системы		Затраты на пе- реработку сырья С	Удельные капи- тальные вложе- ния К	Приведенные затраты С+0,15К
	тыс. т P_2O_5	%			
<5	110	100	20	80	32
5,5	70	63	31,5	127	50
6	67	61	32,9	133	53
8	57	52	38,7	155	62
10	50	45	44,0	178	71
11	45	41	49,0	197	78
13,5	31	28	71,0	287	114
14	28	25	79,0	318	127
17	20	18	110,5	445	177

зуюемого теплоносителя. Для идентификации условий переработки экстракционной фосфорной кислоты различной концентрации в удобрения принимаем размер затрат на упаривание ее до концентрации 30 % P_2O_5 (табл. 9,2).

Традиционными в промышленном производстве стали схемы производства экстракционной фосфорной кислоты с кристаллизацией сульфата кальция в виде дигидрата.

Особенностью ангидритного и полугидратного процессов, а также комбинирования их с дигидратным является тот факт, что получаемая фосфорная кислота содержит 36—48 % P_2O_5 (против 28—30 % P_2O_5 в дигидратном процессе). Это позволяет сократить приведенные затраты на удаление воды (1,2—1,4 т/т P_2O_5) при упаривании кислоты или нейтрализованных пульп фосфорсодержащих удобрений на 12—15 руб/т P_2O_5 . Эта экономия, как правило, перекрывает дополнительные издержки на интенсификацию процесса экстракции фосфорной кислоты.

Примеси, переходящие из фосфатного сырья в экстракционную фосфорную кислоту, оказывают влияние на качество готового удобрения и на затраты, связанные с его производством (с. 423). В качестве примера на рис. 9-1, 2 показана

зависимость состава аммофоса и затрат на его производство от качества исходного сырья. Показатели, приведенные на рис. 9-1, будут обобщены при сопоставлении экстракционной и термической переработки фосфатного сырья (с. 405).

9.2.2. Очистка экстракционной фосфорной кислоты

Рост производства фосфорной кислоты связан с двумя факторами. Во-первых, для расширения производства фосфорной кислоты привлекаются новые виды фосфатного сырья, содержащие значительные количества примесей солей магния, полуторных оксидов железа и алюминия и др. Часто такое фосфатное сырье трудно или невозможно обогатить.

Во-вторых, расширяется сфера применения фосфорной кислоты, причем требуется кислота высокой степени чистоты. В этом случае, как правило, используют термическую фосфорную кислоту, производство которой дороже, чем экстракционной. Поэтому совершенно естественны исследования, связанные с очисткой фосфорной кислоты от нежелательных примесей с помощью органических экстрагентов. В результате очистки почти полностью извлекаются из кислоты соединения кальция, магния, большая часть полуторных оксидов железа, алюминия и фтора. Уже после первой ступени экстрагирования относительное содержание в кислоте примесей (к P_2O_5) не влияло на качество минеральных фосфорсодержащих удобрений.

Процесс жидкостной экстракции включает следующие производственные стадии: экстракцию, разделение фаз и регенерацию экстрагента.

Расчеты свидетельствуют о том, что стоимость очистной установки равна стоимости сернокислотной экстракционной системы. Очевидно, и эксплуатационные затраты, включающие зарплату, амортизационные отчисления, цеховые и общезавод-

Таблица 9.2. Приведенные затраты на упаривание экстракционной фосфорной кислоты до содержания 30 % P_2O_5

Соотношение (MgO: P_2O_5) · 100 в фосфатном сырье, %	Содержание P_2O_5 в экстракционной фосфорной кислоте, %	Количество упариваемой воды, т	Приведенные затраты на упаривание, руб/т P_2O_5
< 5	30	—	—
6	22	1,17	11,7
8	21	1,32	13,2
10	20	1,67	16,7
12	19	1,92	19,2
14	18	2,22	22,2
16	17	2,57	25,7
18	16	2,92	29,2
20	15	3,32	33,2

ские расходы, будут находиться на уровне затрат на кислотную переработку сырья.

Для переработки кислоты в минеральные удобрения вполне можно ограничиться одной ступенью экстрагирования, что сократит в 2 раза капитальные вложения и затраты на переработку. Для других потребителей необходима кислота более тонкой очистки, чем даже после второй ступени. В этом случае на капитальные и эксплуатационные затраты будут влиять продолжительность контакта экстрагента с фосфорной кислотой и их соотношение.

Эффективность очистки может сравниваться с электротермической переработкой фосфатного сырья и с вариантами кислотной переработки фосфатного сырья. Сравнивая затраты на очистку кислоты методом жидкостной экстракции и на экстракционную переработку обогащенного фосфатного сырья, следует отметить, что приведенные затраты на экстрагирование 1 т P_2O_5 фосфорной кислоты составляют примерно столько же, сколько и затраты на обогащение 1 т P_2O_5 фосфатного сырья. При использовании обогащенного сырья в производстве фосфорной кислоты происходит снижение затрат на проведение процесса экстракции за счет увеличения производительности технологического оборудования, а также снижения расхода фосфатного сырья и серной кислоты. Жидкостная экстракция позволяет лишь сократить затраты на переработку экстракционной кислоты в готовые удобрения и улучшить их качество. Но эти обстоятельства не компенсируют дополнительных издержек на экстрагирование.

Широкое промышленное внедрение процесса жидкостной экстракции для очистки многотоннажных продуктов возможно в случае, если он наряду с извлечением примесей будет способствовать сокращению затрат на процесс кислотного разложения фосфатного сырья. Поэтому целесообразно стремиться к извлече-

нию фосфорной кислоты из пульпы, образующихся при разложении фосфатного сырья минеральными кислотами.

9.2.3. Фосфор и термическая фосфорная кислота

Фосфор. Для электротермической возгонки фосфора могут быть использованы фосфориты с любым содержанием P_2O_5 . Однако это утверждение часто трактуется буквально и, естественно, приводит к некорректным выводам. Правильнее сказать, что содержание P_2O_5 в исходном фосфатном сырье не является исчерпывающим показателем его пригодности к электротермической переработке на фосфор. Установление зависимости технико-экономических показателей производства фосфора от качества фосфатного сырья является сложной задачей, так как элементы себестоимости в данном случае зависят от совокупности качественных характеристик сырья. Так как ни один из известных фосфоритов не является природно-шихтованным, требуется соответствующая подготовка сырья перед загрузкой в печь [14].

В процессе электротермической возгонки фосфора из фосфатного сырья происходит восстановление коксом следующих компонентов: P_4O_{10} до P_4 ; F_2O_3 до FeP и CO_2 до CO . Расход кокса в зависимости от содержания указанных компонентов колеблется в пределах 1,4—2 т/т P_4 . При стоимости кокса 30 руб/т его стоимость в затратах на производство фосфора составит 42—60 руб/т P_4 . Содержание в сырье оксидов также отразится и на количестве образующегося CO , т. е. на выходе печного газа.

Количество образующегося шлака определяется содержанием CaO , MgO , CaF_2 и SiO_2 в шихте. В зависимости от относительного содержания этих компонентов выход шлака на 1 т P_4 колеблется от 7,5 до 15 т. Причем интервал колебаний

выхода при одном и том же содержании P_2O_5 в сырье уменьшается. Так, при содержании в сырье 16 % P_2O_5 выход шлака составит от 12 до 15 т/т P_4 , при 22 % P_2O_5 — 9,5—11,5 т/т P_4 , а при 28 % P_2O_5 — 7,5—10 т/т P_4 .

Выход феррофосфора зависит от соотношения $(Fe_2O_3:P_2O_5) \cdot 100$ в фосфатном сырье. При изменении относительного содержания Fe_2O_3 в сырье от 5 до 25 % выход феррофосфора возрастает от 0,1 до 0,5 т/т P_4 , при этом теряется фосфора от 0,025 до 0,125 т/т P_4 . Поскольку фосфор частично уходит со шлаком и феррофосфором, именно это оказывает влияние на степень извлечения фосфора из исходного фосфатного сырья, значение которой колеблется в пределах 80—90 %.

Совершенно естественно, что расход сырья снижается с увеличением содержания в нем P_2O_5 . Но при одной и той же концентрации P_2O_5 в сырье разница в расходе может колебаться в пределах 1—2 т на 1 т P_4 в зависимости от относительного содержания в нем других компонентов.

Если приведенные затраты на производство фосфатного сырья для электротермической возгонки фосфора составляют примерно 6 руб/т природы, то в зависимости от его качества затраты на фосфатно-сырьевую слагаемую в производстве фосфора будут колебаться от 55 до 100 руб/т P_4 .

Таблица 9.3. Техничко-экономические показатели переработки фосфатного сырья в элементный фосфор (в руб/т P_4)

Содержание P_2O_5 в сырье, %	Производительность		Приведенные затраты, руб/т P_4
	тыс. т P_4	%	
28	240	100	305
22	230	96	320
20	220	92	330
18	210	87	351
17	200	83	360

Зависимость расхода кварцита на приготовление шихты от соотношения $(SiO_2:P_2O_5) \cdot 100$ в исходном фосфатном сырье не является строгой, так как она зависит от содержания других компонентов (в частности, CaO , MgO , Al_2O_3), которые характеризуют сырьевой модуль. При относительном содержании SiO_2 от 40 до 180 % расход кварцита будет колебаться от 4,5 до 1 т/т P_4 . При стоимости кварцита 6 руб/т в приведенных затратах на фосфор эта величина будет соответственно колебаться от 27 до 6 руб/т P_4 .

Практически все элементы, входящие в шихту, оказывают влияние на расход технологической электроэнергии. Но это влияние тем меньше, чем больше относительное содержание P_2O_5 в сырье. Зависимость расхода электроэнергии от содержания P_2O_5 в сырье будет изменяться следующим образом:

Содержание P_2O_5 в сырье, %	16	22	28
Расход электроэнергии, МВт·ч/т P_4	15—20	14—15	13—15

При стоимости электроэнергии 0,01 руб/(кВт·ч) затраты на нее составят от 130 до 200 руб/т P_4 .

В табл. 9.3 показаны изменения приведенных затрат на переработку сырья в элементный фосфор в зависимости от качества фосфатного сырья. Используя приведенные выше данные о расходе и стоимости сырья, электроэнергии, а также о затратах на переработку, получаем следующую зависимость сводных приведенных затрат на производство 1 т P_4 от качества фосфатного сырья:

Содержание P_2O_5 в сырье, %	16	22	28
Приведенные затраты, руб/т P_4	710	590	530

Экономические показатели производства фосфора зависят от предварительной подготовки сырья, в том

числе от термической обработки фосфоритов с большим содержанием карбонатов. При прокаливании таких фосфоритов удаляются CO_2 , органические примеси, гигроскопическая и кристаллизационная влага. Удаление каждого относительного (к P_2O_5) процента CO_2 позволяет снизить расход кокса на 0,006 т/т P_4 , или на 0,18 руб/т P_4 ; электроэнергии на 60 кВт·ч, или на 0,6 руб/т P_4 . Так как соотношение $(\text{CO}_2:\text{P}_2\text{O}_5) \cdot 100$ в фосфатном сырье колеблется от 9 до 60 %, экономия на коксе может составить от 1,62 до 10,8 руб/т P_4 , а электроэнергии от 5,4 до 36 руб/т P_4 .

При уменьшении содержания кокса в шихте на 4—15 % увеличивается ее электрическое сопротивление, что дает возможность работать при более высоком напряжении и, следовательно, позволяет повысить мощность печи. Хотя термообработка фосфатов связана с дополнительными капитальными и эксплуатационными затратами, они компенсируются экономией, достигаемой в печном отделении.

Термическая фосфорная кислота. Производство термической фосфорной кислоты включает следующие технологические процессы: сжигание желтого фосфора; охлаждение газов; гидратацию и абсорбцию оксидов фосфора; конденсацию фосфорной кислоты и улавливание туманообразной фосфорной кислоты. Экономичность той или иной системы зависит от целого ряда факторов. Суммарная стоимость энергоресурсов для разных условий колеблется в пределах 4—6 руб/т P_2O_5 .

Размер заработной платы с начислениями, амортизационных отчислений, цеховых и общезаводских расходов составляет 6—8 руб. Таким образом, затраты на переработку фосфора в термическую фосфорную кислоту не превышают 10—15 руб/т.

В зависимости от стоимости фосфора и транспортных издержек (в случае его доставки с другого предприятия) эти затраты составля-

ют 4—7 % от полной себестоимости конечного продукта — фосфорной кислоты.

Расход фосфора на производство 1 т P_2O_5 термической фосфорной кислоты, расход термической кислоты на производство 1 т фосфатов аммония, а также затраты, связанные с производством термической кислоты и удобрений на ее основе, естественно, уже не зависят от качества исходного фосфатного сырья. Расход фосфора на производство 1 т P_2O_5 в фосфате аммония составляет 0,45 т P_4 .

Приведенные затраты $\text{П}_{\text{ф. а}}$ (в руб.) на производство фосфата аммония составят:

$$\begin{aligned}\text{П}_{\text{ф. а}} &= 0,45\text{П}_{\text{P}_4} + 50 \cdot 1,01 + 60 = \\ &= 0,45\text{П}_{\text{P}_4} + 110,5,\end{aligned}$$

где 50 — приведенные затраты на производство 1 т P_2O_5 термической фосфорной кислоты, руб.; П_{P_4} — приведенные затраты на производство 1 т P_4 , руб.; 60 — приведенные затраты на производство 1 т P_2O_5 фосфата аммония, руб.

Таким образом, приведенные затраты на производство фосфата аммония будут колебаться в зависимости от качества исходного фосфатного сырья от 345 до 425 руб/т P_2O_5 . Эти колебания столь же значительны, что и при кислотной переработке фосфатного сырья разного качества.

В дальнейшем полученные показатели производства фосфатов аммония на базе термической фосфорной кислоты будут сопоставлены с показателями получения фосфата аммония из экстракционной фосфорной кислоты на основе фосфатного сырья разного качества.

9.2.4. Сравнение кислотной и термической переработки фосфатного сырья

Сравнение технико-экономических показателей кислотной и термической переработки фосфатного сырья проводилось как в проектных, так и в предпроектных проработках при различных оценках сырьевых и энер-

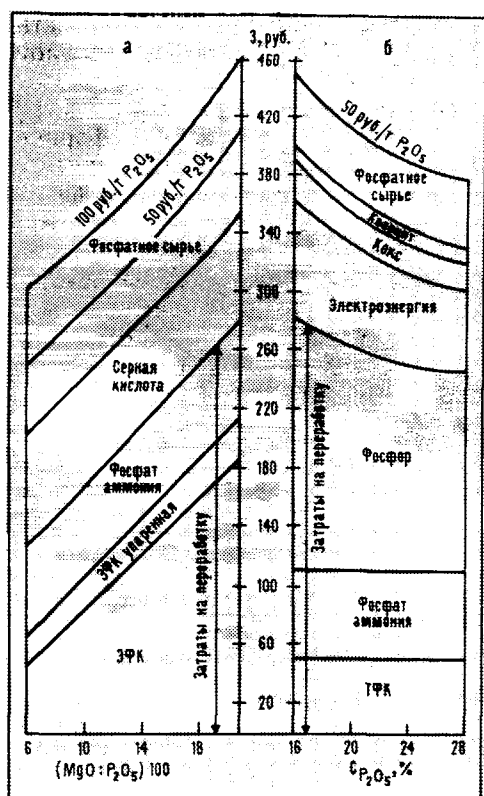


Рис. 9-2. Структура приведенных затрат (на 1 т P_2O_5 в готовом удобрении) в производствах фосфатов аммония на основе экстракционного (а) и термической (б) фосфорных кислот из фосфатного сырья различного качества

гетических ресурсов. Как правило, результаты таких сопоставлений приводят к выводам об экономическом преимуществе кислотной переработки фосфатного сырья. Тем не менее существуют границы эффективности применения того или иного метода. Такой границей некоторые исследователи считают фосфатное сырье, содержащее 22—23 % P_2O_5 , полагая, что при этом технико-экономические показатели производства из него полупродуктов и готовых удобрений термическим и экстракционным методами находятся на одном уровне. Снижение содержания P_2O_5 приводит к преимуществу термического метода, при более высоких значениях преимуществами обладает кислотный метод.

Для сравнения методов производства удобрений из разных видов фосфатного сырья необходимо использовать сырье с одинаковым содержанием не только P_2O_5 , но и других компонентов. Проведение таких сопоставлений требует выполнения громоздких расчетов материальных и тепловых балансов для каждого вида фосфатного сырья.

На рис. 9-2 показана структура приведенных затрат на производство фосфатов аммония, полученных из кислот на основе экстракционной и термической переработки фосфатного сырья разного качества. Все приведенные затраты при кислотной переработке сырья определены в зависимости от изменения отношения $(MgO:P_2O_5) \cdot 100$ в исходном фосфате; приведенные затраты на производство фосфора, термической фосфорной кислоты и фосфатов аммония даны в зависимости от содержания P_2O_5 в фосфатном сырье. Выше говорилось о влиянии других компонентов на технико-экономические показатели, но для данного сопоставления приняты их средние значения, что соответствует реальным условиям.

Производство фосфатов аммония термическим методом на базе фосфатного сырья, содержащего от 22 до 28 % P_2O_5 , будет конкурировать с производством фосфатов аммония, полученных из кислоты при кислотной переработке фосфатного сырья с соотношением $(MgO:P_2O_5) \cdot 100$ в пределах 14—16. Практически требования к качеству фосфатного сырья для кислотной переработки более жесткие и соответствуют нижнему пределу указанного отношения. Для производства фосфорсодержащих удобрений кислотная переработка (сернокислотная и азотнокислотная) фосфатного сырья имеет экономические преимущества по сравнению с термической. Термическая переработка экономически оправдана в тех случаях, когда необходимо выпускать чистые соединения (кормовые фосфаты для жи-

вотноводства, реактивы и др.), технически невозможно переработать сырье кислотными методами (даже при принятом в наших расчетах соотношении $MgO:P_2O_5$ в сырье) или при отсутствии эффективных методов подготовки сырья до требуемых кондиций (по относительно содержанию основного вещества и примесей).

Определение функциональных зависимостей между качественными характеристиками (например, состав исходного сырья) и технологическими параметрами дает возможность установить их влияние на себестоимость готового продукта и ее элементов, а также на капитальные вложения. С помощью этих зависимостей можно экономически обосновать степень подготовленности и обогащения сырья, а также выбрать рациональные пути переработки сырья в готовые удобрения. При необходимости в расчеты могут быть внесены корректировки в отношении оценки как сырьевых и энергетических источников, так и затрат на переработку сырья.

9.2.5. Экстракционно-термическая фосфорная кислота

В производстве термической фосфорной кислоты при сжигании фосфора образуется избыток тепла, для отвода которого необходимо затрачивать дополнительное количество энергии с целью сохранения работоспособности технологических аппаратов. Количество тепла, выделяемое при сжигании 1 кг фосфора, равно 24,3 МДж, что составляет 36 % от количества тепла, затраченного на его получение. При производстве 1 т экстракционной фосфорной кислоты (54 % P_2O_5) требуется затратить ≈ 4 ГДж. При объединении этих способов можно резко сократить энергетические затраты на получение товарной экстракционно-термической фосфорной кислоты и на 75 % использовать тепло продуктов сгорания фосфора.

Выделяющееся при сжигании фосфора тепло можно использовать на удаление воды из так называемой слабой экстракционной кислоты, что приведет к снижению ее себестоимости. Получаемая этим способом кислота может быть с успехом переработана на кормовые средства и концентрированные удобрения.

Производительность системы получения экстракционно-термической фосфорной кислоты зависит от количества сжигаемого фосфора, исходной концентрации экстракционной фосфорной кислоты и содержания P_2O_5 в продукционной кислоте.

Применение исходной фосфорной кислоты, содержащей от 19 до 22 % P_2O_5 , позволяет увеличить производительность системы на 15 %. Если принять за 100 % производительность системы, выпускающей экстракционно-термическую фосфорную кислоту концентрацией 45 % P_2O_5 , то при получении экстракционно-термической фосфорной кислоты с содержанием 54 % P_2O_5 производительность снижается на 11—13 %, а при выпуске 72 %-ной кислоты — на 22—26 %.

Изменение производительности системы обусловлено концентрацией указанных выше образцов исходной экстракционной кислоты (табл. 9,4).

Приведенные затраты на получение экстракционно-термической фосфорной кислоты, естественно, занимают промежуточное положение между затратами на отдельно полученные экстракционную и термическую кислоты. Эти затраты на 10—25 % выше затрат на 1 т P_2O_5 экстракционной фосфорной кислоты (в зависимости от концентрации исходной экстракционной кислоты и вида фосфатного сырья, из которого она получена) и на 15—30 % ниже приведенных затрат на производство 1 т P_2O_5 термической фосфорной кислоты.

При смешении экстракционной кислоты (19—22 % P_2O_5) с термической фосфорной кислотой (54 % P_2O_5) до концентрации соответст-

вующей экстракционно-термической фосфорной кислоты (45—54 % P_2O_5) доля P_2O_5 , вводимая с термической кислотой, увеличивается в 2—2,5 раза. Это, естественно, отражается и на приведенных затратах на 1 т P_2O_5 , которые в этом случае будут на 20 % выше, чем для экстракционно-термической фосфорной кислоты, полученной барботажно-испарительным способом.

При смешении экстракционной кислоты, содержащей 22 % P_2O_5 , с термической кислотой (54 % P_2O_5) в соотношении (по P_2O_5), эквивалентном соотношению P_2O_5 , вводимого с фосфором и экстракционной кислотой, концентрация образующейся смеси составит около 27 % P_2O_5 . Для доведения концентрации этой смеси кислот до величины, соответствующей содержанию 40—72 % P_2O_5 в экстракционно-термической фосфорной кислоте, необходима дополнительная упарка смеси. Приведенные затраты на приготовление кислот и упаривание их смеси до концентрации экстракционно-термической кислоты (40—72 % P_2O_5)

на 7 % превышают приведенные затраты на производство экстракционно-термической кислоты.

Таким образом, указанные примеры свидетельствуют о целесообразности организации производства экстракционно-термической фосфорной кислоты барботажно-испарительным методом.

9.2.6. Суперфосфорная кислота и продукты на ее основе

В последние годы концентрация питательных веществ в фосфорных удобрениях увеличивается главным образом в результате использования для их производства фосфорной кислоты. Повышение концентрации кислоты путем перевода P_2O_5 в менее гидратированные формы (в суперфосфорной кислоте 51 % P_2O_5 находится в виде пирофосфорной, триполифосфорной и тетраполифосфорной кислот) позволяет увеличить содержание питательных веществ в удобрениях в еще большей степени. Однако это экономически целесообразно лишь в том случае,

Таблица 9.4. Зависимость доли P_2O_5 (в масс. ч.), вводимого с экстракционной кислотой и с фосфором для получения 1 масс. ч. P_2O_5 экстракционно-термической фосфорной кислоты, от исходной и конечной концентраций кислоты

Конечная концентрация, % P_2O_5	Доля P_2O_5 (масс. ч.), вводимая с					
	ЭФК 19 % P_2O_5	фосфором	ЭФК 22 % P_2O_5	фосфором	ЭФК 30 % P_2O_5	фосфором
40	0,645	0,355	0,700	0,300	0,780	0,220
45	0,626	0,374	0,681	0,319	0,760	0,240
54	0,582	0,418	0,615	0,385	0,730	0,270
72	0,520	0,480	0,571	0,429	0,655	0,345

Таблица 9.5. Влажостем в выпарной установке барботажного типа при получении фосфорных кислот различной концентрации

Кислота	Концентрация кислоты, % P_2O_5		Масса кислоты, содержащей 1 т P_2O_5 , т		Количество удаленной воды на 1 т P_2O_5	
	начальная	конечная	начальная	конечная	т	%
Ортофосфорная	28	54	3,57	1,85	1,72	77
Суперфосфорная	54	75	1,85	1,34	0,51	23

если дополнительные расходы на производство удобрений окупаются экономией затрат в сфере их потребления, которые изменяются обратно пропорционально концентрации питательных веществ.

Суперфосфорная кислота может быть получена дегидратацией (упариванием) экстракционной фосфорной кислоты с выделением примесей, содержащихся в кислоте, или гидратацией P_2O_5 — продукта сжигания фосфора — на тех же установках, на которых вырабатывается термическая ортофосфорная кислота. Для получения экстракционной суперфосфорной кислоты 28 %-ную кислоту упаривают до содержания 54 % P_2O_5 и очищают от осадков, а затем упаривают до концентрации 70—75 % P_2O_5 .

В табл. 9,5 приведены данные о производительности установки и количестве воды, которую необходимо удалить на обеих стадиях упаривания кислоты.

Объем выпарного аппарата на второй стадии упаривания по сравнению с объемом на первой стадии изменяется пропорционально количеству удаляемой воды и интенсивности влагосъема с единицы объема аппарата в единицу времени.

Так, объем выпарного аппарата на стадии упаривания 54 %-ной кислоты до суперфосфорной (например, до 75 % P_2O_5) уменьшится в три раза $[(1,72 \cdot 0,18) : (0,51 \cdot 0,2) = 3]$. Размеры оборудования узла абсорбции фторсодержащих газов на обеих стадиях одинаковы. Общие капитальные затраты на второй стадии на 30 % меньше, чем на первой. Объем дополнительных эксплуатационных расходов, необходимых для организации данного производства, составит примерно 50 % соответствующих расходов на первой стадии упаривания. При этом не учитывается заработная плата инженерно-технических работников, служащих, младшего обслуживающего персонала, численность которых может не увеличиваться.

Ниже приведены технико-экономические показатели производства экстракционной фосфорной и суперфосфорной кислот (в %):

Содержание P_2O_5 , %	28	54	75
Заводская себестоимость:	100	111	119
в том числе затраты на переработку	100	200	260
Удельные капитальные вложения	100	145	180

Таким образом, затраты на переработку первичного сырья в производстве суперфосфорной кислоты на 30 % выше, чем в производстве упаренной ортофосфорной кислоты. Это вызывает увеличение себестоимости суперфосфорной кислоты на 6—7 % по сравнению с себестоимостью 54 %-ной кислоты. Расходы на первой стадии упаривания приводят к росту себестоимости ортофосфорной кислоты примерно на 10 %.

Двойной суперфосфат может быть получен на основе экстракционной (48 % P_2O_5) и термической суперфосфорной кислоты (70 % P_2O_5) камерным методом с применением во второй фазе местных фосфоритов. Готовое удобрение содержит в среднем на 5 % больше усвояемого P_2O_5 , чем при использовании 48 %-ной ортофосфорной кислоты. При получении двойного суперфосфата на основе суперфосфорной кислоты устраняется стадия сушки продукта, так как влага, обычно вводимая с кислотой, удаляется в процессе ее производства. Это позволяет снизить эксплуатационные расходы на топливо и обслуживание сушильного агрегата. В результате удельные капитальные вложения в производство суперфосфата из суперфосфорной кислоты уменьшаются на 23 % по сравнению с тем же показателем в случае использования ортофосфорной кислоты.

Сравнительные технико-экономические показатели производства двойного суперфосфата из ортофосфорной кислоты (48 % P_2O_5) и из

суперфосфорной кислоты (70 % P_2O_5) приведены в табл. 9,6.

Повышение на 7—9 % капиталоемкости и себестоимости двойного суперфосфата на основе суперфосфорной кислоты обусловлено увели-

Таблица 9,6. Техничко-экономические показатели производства двойного суперфосфата

Показатель	Из ор- тофос- форной кислоты	Из су- перфос- форной кислоты
Содержание P_2O_5 в продук- те, %	45	50
Затраты, руб/т P_2O_5 :		
на сырье	216	236
на переработку	45	50
Заводская себестоимость, руб.	261	286
Затраты на доставку до поля, руб/т P_2O_5	55	50
Себестоимость франко-поч- ва, руб/т P_2O_5	316	336
Удельные капитальные вло- жения, руб/т P_2O_5	265	286
в том числе:		
в производство кис- лоты	150	186
в цех суперфосфата	115	100

Таблица 9,7. Техничко-экономические показатели производства аммофоса и полифосфатов аммония

Показатель	Аммо- фос	Поли- фосфат аммо- ния
Содержание, %:		
P_2O_5	48	60
N	12	15
Затраты, руб/т P_2O_5 :		
на сырье	275	300
на переработку	45	50
Заводская себестоимость:		
руб/т P_2O_5	320	350
%	100	109
Затраты на доставку до поля:		
руб/т P_2O_5	52	42
%	100	80
Себестоимость франко-почва:		
руб/т P_2O_5	372	392
%	100	105
Удельные капитальные вло- жения:		
руб/т P_2O_5	300	310
%	100	103
в том числе:		
в производство кислоты	150	160
в цех сложных удобрений	150	150

чением расходов на дополнительное упаривание экстракционной кислоты. С учетом затрат на транспортирование, хранение и внесение продукта, которые на 1 т P_2O_5 в суперфосфате из суперфосфорной кислоты на 10 % ниже, себестоимость франко-почва для обычного двойного суперфосфата все же на 6 % меньше.

Некоторые особенности производства двойного суперфосфата на основе суперфосфорной кислоты, которые можно учесть только после составления проекта цеха, приведут к дополнительному увеличению эксплуатационных и капитальных затрат. К таким особенностям относятся необходимость подогрева суперфосфорной кислоты для снижения ее вязкости, поддержание на складе созревания суперфосфата температуры около 100—130 °С, более тонкий размол фосфоритов, используемых в процессе производства двойного суперфосфата, добавление при смешении поверхностно-активного вещества (0,5—1,0 кг/т P_2O_5).

При получении сложных удобрений с использованием суперфосфорной кислоты также не требуется дополнительной сушки продукта. Однако возникают технические трудности при работе с суперфосфорной кислотой и раствором полифосфата аммония, обусловленные высокой вязкостью этих продуктов и необходимостью поддержания их в горячем состоянии. Это приводит к росту капитальных и эксплуатационных затрат на производство полифосфатов аммония (табл. 9,7) по сравнению с производством аммофоса (в обоих продуктах соотношение $N : P_2O_5 = 1 : 4$).

Поскольку эксплуатационные затраты в сфере потребления (транспортирование, хранение, внесение) снижаются на 20 % при использовании полифосфата, себестоимость франко-почва обоих продуктов сближается, но для аммофоса она все же на 5 % меньше. Капиталоемкость производства полифосфата аммония с учетом получения экстракционной

фосфорной кислоты и двухстадийного ее упаривания до суперфосфорной на 3 % выше капиталоемкости производства аммофоса.

Эксплуатационные и капитальные затраты, связанные с организацией производства высококонцентрированных удобрений на базе экстракционной суперфосфорной кислоты, не окупаются экономией в сфере потребления.

Термическую суперфосфорную кислоту можно вырабатывать на том же оборудовании, что и термическую ортофосфорную. Однако в первом случае нужно изменить температуру кислоты, подаваемой на абсорбцию, что ухудшает условия теплопередачи. Для компенсации этого необходимо увеличить поверхность охлаждения путем установки дополнительных теплообменников. Кроме того, из-за повышенной вязкости кислоты требуются более мощные насосы. Вследствие этого капитальные вложения в цех термической суперфосфорной кислоты увеличиваются на 10—13 %. К тому же необходимо футеровать башню гидратации углеграфитовыми блоками или применять спецстали. При этом стоимость оборудования значительно возрастает. Капиталоемкость производства термической суперфосфорной кислоты (с учетом капитальных вложений в цех фосфора) на 1—2 % выше, чем капиталоемкость производства ортофосфорной кислоты.

Дополнительные эксплуатационные затраты в производстве термической суперфосфорной кислоты связаны с увеличением расхода электроэнергии и амортизационных отчислений. Себестоимость 1 т P_2O_5 в такой кислоте на 1—3 % выше, чем в ортофосфорной. Использование термической суперфосфорной кислоты для производства двойного суперфосфата и полифосфатов аммония может оказаться более эффективным, так как не вызовет резкого увеличения себестоимости P_2O_5 в готовом продукте.

Производство кормовых фосфатов на основе суперфосфорной кислоты возможно, но связано со значительными затратами. Для получения кормового преципитата или монокальцийфосфата требуется кислота, содержащая не выше 50 % P_2O_5 . Более глубокое упаривание экстракционной кислоты (до 70—75 % P_2O_5) позволяет полнее удалить из нее фтор, что делает ее пригодной для производства кормовых продуктов. Однако проще и экономичнее обесфторивать фосфорную кислоту в процессе экстракции, осажая фтор солями в последней зоне. Образующиеся фторсодержащие соли отделяют одновременно с фосфогипсом при фильтрации, что не влияет на производительность экстракционной установки.

Расходы по обесфториванию кислоты содой составляют 2—2,5 руб. на 1 т P_2O_5 . Это значительно меньше затрат на более глубокое упаривание фосфорной кислоты и ее последующее разбавление. Кроме того, отпадает необходимость в дополнительных капитальных вложениях. Несмотря на то что фтор из фосфатного сырья не утилизируется с целью получения фторсодержащих продуктов (как при упаривании кислоты или получении обесфторенных фосфатов), это не оказывает существенного влияния, так как объем переработки фосфатного сырья в кормовые фосфаты невелик по сравнению с переработкой его в удобрения.

Для обоснования экономической эффективности производства суперфосфорной кислоты часто выдвигается тезис, что с повышением концентрации кислоты снижаются расходы на доставку ее к месту потребления. Следует отметить, что многотоннажное производство фосфорсодержащих удобрений всегда комбинируют с производством фосфорной кислоты и территориальное разделение их экономически нецелесообразно. Это относится и к производству серной кислоты, используемой для

переработки фосфатов. Несмотря на развитие производства олеума и технической серной кислоты, территориального разделения производств серной кислоты и фосфорных удобрений не произошло также по экономическим соображениям.

Производство фосфора всегда размещают вблизи источников фосфатного сырья. Поскольку перевозка фосфора экономически оправдана, производство удобрений на его основе целесообразно размещать в районах потребления минеральных туков. Затраты на транспортирование фосфора примерно в два раза ниже затрат на перевозку суперфосфорной кислоты. Экономия эксплуатационных и капитальных затрат на производство суперфосфорной кислоты за счет укрупнения его мощности на одном заводе не перекрывает увеличения транспортных расходов по сравнению с затратами на перевозку элементарного фосфора в пункты его переработки. Перспективы дальнейшего развития производства суперфосфорной кислоты зависят от спроса, который, в свою очередь, будет определяться затратами на получение кислоты и продуктов ее переработки.

9.3. Производство фосфорных удобрений

Наряду с технико-экономическими показателями производства фосфорных удобрений здесь рассматриваются показатели производства фосфорсодержащих кормовых средств, для которых используется фосфатное сырье тех же месторождений.

9.3.1. Суперфосфат простой и двойной

Многие годы существовало мнение, что простой суперфосфат эффективнее двойного суперфосфата в сфере производства и, может быть, даже в сфере применения, если используется на территории, не удаленной

от выпускающего его предприятия. Такое положение подтверждалось сравнением порошковидного простого суперфосфата (15—20 % P_2O_5) с двойным гранулированным суперфосфатом (45—50 % P_2O_5).

С развитием производства гранулированного простого суперфосфата экономика его несколько изменилась. Производство его еще было связано с меньшими капитальными и эксплуатационными затратами, чем производство более концентрированного удобрения — двойного суперфосфата. Но эта экономика перекрывалась дополнительными затратами на транспортирование, хранение и внесение, которые в случае применения низкоконтрированного продукта были в 2—2,5 раза выше, чем при использовании концентрированного двойного суперфосфата.

Приведенные затраты франко-поле на производство и применение двойного суперфосфата на 15—20 % ниже, чем на производство и применение простого удобрения. Это и послужило основанием для широкого развития производства двойного суперфосфата и отказа от развития производства простого суперфосфата.

В настоящее время производство суперфосфата камерным методом считается нетехнологичным из-за неорганизованного выброса фтористых газов. Требования охраны окружающей среды обуславливают применение технологии без выбросов вредных соединений. Индустриализация технологии простого суперфосфата ставит его в несколько иной экономический ряд сравниваемых продуктов.

При современном техническом оформлении процессов капитальные и эксплуатационные затраты на производство 1 т натуре простого и двойного суперфосфата находятся на одном уровне (табл. 9,8). На единицу содержания P_2O_5 эти затраты изменяются обратно пропорционально изменению концентрации

питательных веществ. С учетом расхода сырьевых компонентов (фосфатного сырья и серной кислоты) и дополнительной стадии производства экстракционной фосфорной кислоты затраты на производство 1 т P_2O_5 двойного и простого суперфосфата практически равны. С учетом затрат на применение двойного суперфосфата, которые в 2,5 раза ниже на единицу P_2O_5 по сравнению с простым суперфосфатом, возрастает его эффективность. На 20 % снижаются также суммарные приведенные затраты франко-поле.

Данные табл. 9,8 приведены для производства простого и двойного суперфосфата из хибинского апатитового концентрата. В случае использования фосфоритов во второй фазе получения двойного суперфосфата данные табл. 9,8 могут измениться за счет более высокой их стоимости. В этом случае задача несколько расширяется, требуется определить рациональные пути переработки раз-

личных видов фосфатного сырья с учетом обеспечения сельского хозяйства удобрениями требуемого ассортимента.

Фосфатное сырье, применяемое для производства суперфосфата, должно содержать больше P_2O_5 , а соединений кальция, магния, полуторных оксидов железа и алюминия, возможно, меньше. Последнее связано с тем, что они вызывают повышенный расход серной кислоты, снижают содержание усвояемой растениями формы P_2O_5 в продукте.

Особенно нежелательно повышенное содержание соединений магния, что ухудшает физические свойства продукта. Поэтому для производства суперфосфата может быть использовано фосфатное сырье, в котором отношение $(MgO:P_2O_5) \cdot 100$ не превышает 7—8 %, а содержание CO_2 в фосфоритах находится в пределах 6—8 %. Особенно значительное влияние оказывает содержание P_2O_5 и примесей в фосфатном сырье

Таблица 9,8. Приведенные затраты на производство и применение простого и двойного суперфосфата из апатитового концентрата

Показатель	На 1 т суперфосфата в натуре		На 1 т P_2O_5 в суперфосфате	
	простом	двойном	простом	двойном
Содержание P_2O_5 , %	20	46	20	46
Затраты на сырье, руб.:				
фосфатное	14	33	70	72
серную кислоту	20	48	100	105
Итого на сырье	34	81	170	177
Затраты на переработку, руб.	20	38	101	85
в том числе по стадиям:				
на производство экстракционной фосфорной кислоты	—	18	—	40
на производство суперфосфата	18	18	90	40
на гранулирование суперфосфата	2	2	11	5
Итого на производство:				
руб.	54	119	271	262
%	—	—	100	96
Затраты на транспортирование, хранение, внесение удобрений	25	25	125	55
Итого затраты франко-поле:				
руб.	79	144	396	317
%	—	—	100	80

на качество простого суперфосфата. Так, из фосфатного сырья, содержащего 28 % P_2O_5 (Каратау), простой суперфосфат может быть получен концентрацией не более 16 % P_2O_5 , а при использовании чилисайских фосфоритов (24 % P_2O_5) — не выше 15 %. Это обстоятельство подтверждает целесообразность получения из указанных видов сырья концентрированных фосфорсодержащих удобрений.

Содержание в простом суперфосфате 8—12 % серы в составе гипса ценно для районов с недостатком серы в почве. Правда, в этом случае потребность во вносимой сере в 6 и более раз меньше, чем потребность в фосфоре. Кроме того, есть и другие источники серы, которые доступны и используются в растениеводстве (табл. 9,9).

Поступление в почву серы с осадками, особенно в условиях Центральной Европы, составляет 38—100 кг/га в год в зависимости от удаленности промышленных предприятий — источников SO_3 [317].

Примерно 20 % кальция, содержащегося в простом, и 15 % — в двойном суперфосфате, не обладают свойствами оснований, так как кальций в них связан в виде кислой соли.

9.3.2. Сравнение производства двойного суперфосфата и аммофоса

Развитие производства двойного суперфосфата может быть обусловлено ростом потребности в односторонних фосфорсодержащих удоб-

рениях. В данном случае сравнение эффективности аммофоса — двойного суперфосфата может быть корректным, если производство двойного суперфосфата обеспечено сырьем для второй фазы и имеется избыточное количество дешевого аммиака, потерями которого в случае замены односторонних удобрений аммофосом можно было бы пренебречь.

Сравнение следует производить с учетом наличия в аммофосе азотного компонента. В таком случае сравнение будет правомочным и соответствовать требованиям методики расчета сравнительной народнохозяйственной эффективности новой техники [14, 306]. Основное требование методики сравнения заключается в том, что оба варианта сопоставляются при условии равного конечного эффекта, в данном случае при равном приросте урожая, получаемом за счет удобрений. Поэтому если двойной суперфосфат рассматривать без введения азотного компонента, то сопоставимость двух вариантов по конечному результату будет некорректна. Об этом свидетельствуют опытные данные, показывающие, что благодаря наличию азота аммофос обеспечивает более высокую прибавку урожая по сравнению с двойным суперфосфатом, не уравновешенным азотным компонентом.

В табл. 9,10 дано сравнение производств аммофоса из апатита и двойного суперфосфата, полученного по камерной схеме (из апатита в обеих фазах) и по поточной схеме (из апатита ЭФК и кингисеппского

Таблица 9.9. Содержание серы в удобрениях [317]

Удобрение		Содержание серы, %	Растворимость в воде
Сульфат аммония	$(NH_4)_2SO_4$	24	Хорошая
Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	19	Умеренная
Простой суперфосфат	$CaSO_4, CaSO_4 \cdot 2H_2O$	12	»
Сульфат калия	K_2SO_4	17	Хорошая
Эмгекали, камекс	$MgSO_4$	3—5	»
Реформкалий	$MgSO_4, K_2SO_4$	14	»
Кизерит	$MgSO_4 \cdot H_2O$	22	»
Сера	S	100	Нерастворима

фосфорита во второй фазе). Последнее обстоятельство обусловило необходимость двух дополнительных условий вариантов расчета: производства аммофоса из ЭФК на базе кингисеппской фосфоритной муки и производства аммофоса из смеси ЭФК на основе апатита и фосфоритной муки в пропорции, соответствующей поточному суперфосфату. Как указывалось выше, сравнение аммофоса правомерно с эквивалентной по питательным веществам смесью двойного суперфосфата и аммиачной селитры. Таким образом, рассмотренные в табл. 9,10 варианты показывают, что приведенные затраты на производство и применение

двойного суперфосфата камерного и поточного ниже, чем на производство и применение аммофоса. Приведенные затраты франко-поле на смесь суперфосфата с аммиачной селитрой на 10—15 % выше, чем соответствующие затраты на аммофос.

Для поточного суперфосфата, в котором во второй фазе используется кингисеппский фосфорит, совокупные затраты на смесь будут выше на 15 %. При сравнении аммофоса из смеси кислот, полученной из апатита и кингисеппского фосфорита, с соответствующей смесью суперфосфата (поточного) и аммиачной селитры было установлено, что приве-

Таблица 9,10. Затраты на производство 1 т P_2O_5 аммофоса, двойного суперфосфата и смеси двойного суперфосфата с аммиачной селитрой

Показатель	Аммофос на базе ЭФК из			Двойной суперфосфат		Смесь селитры и двойного суперфосфата	
	хибинского апатитового концентрата	кингисеппского концентрата	смеси 70 % апатита и 30 % фосфоритного концентрата	камерный	поточный	камерного	поточного
Содержание в продукте P_2O_5 , %	51	46	49	45	43	34	33,6
Затраты на сырье, руб.	198	327	238	164	181	210	227
в том числе:							
на апатитовый концентрат	71	—	50	71	50	71	50
на кингисеппский концентрат	—	184	55	—	55	—	55
на серную кислоту	104	120	109	88	72	88	72
на аммиак	23	23	23	—	—	—	—
на аммиачную селитру	—	—	—	—	—	46	46
на кондиционирующие добавки	—	—	—	4	4	4	4
Затраты на переработку, руб.	63	88	69	66	66	66	66
в том числе на производство:							
ЭФК	23	42	31	21	19	21	19
аммофоса	35	46	38	—	—	—	—
двойного суперфосфата	—	—	—	45	47	45	47
Заводская себестоимость, руб.	261	415	306	230	247	276	293
Удельные капиталовложения, руб.	275	400	312	255	255	255	255
в том числе на производство:							
ЭФК	105	210	136	85	75	85	75
аммофоса	170	190	176	—	—	—	—
двойного суперфосфата	—	—	—	170	180	170	180
Приведенные затраты, руб.	303	475	353	268	286	314	332
Затраты в сфере обращения и применения, руб.	49	54	51	55	58	73	74
Совокупные приведенные затраты франко-поле:							
руб.	352	529	404	323	344	387	406
%	100	150	115	92	97	110	115
Затраты без стоимости фосфатного сырья:							
руб.	280	345	299	251	239	315	300
%	100	123	106	89	85	112	107

денные затраты находятся на одном уровне. Такой же вывод получен при сравнении затрат без учета стоимости фосфатного сырья.

9.3.3. Преципитат

Для производства преципитата могут быть использованы растворы (содержащие свободную фосфорную кислоту), полученные при разложении природных фосфатов минеральными кислотами или термическим методом, а также отходы производства желатины, образующиеся при обработке костей соляной кислотой.

Эксплуатационные и капитальные затраты на производство преципитата на основе экстракционной и термической фосфорной кислоты примерно на 20—30 % больше, чем на производство двойного суперфосфата. Это обусловлено тем, что при получении преципитата весь P_2O_5 вводится с фосфорной кислотой, а при получении двойного суперфосфата лишь 75—85 %, остальное количество P_2O_5 вводят с первичным фосфатным сырьем. Это обстоятель-

ство приводит к сокращению расхода серной кислоты (в случае использования экстракционной фосфорной кислоты) и фосфора (при применении термической фосфорной кислоты).

Интерес к переработке фосфатного сырья соляной кислотой объясняется двумя причинами: во-первых, возможностью перерабатывать бедные фосфориты без предварительного их обогащения флотацией; во-вторых, для разложения могут быть использованы отходы соляной кислоты без особых требований к ее качеству.

Затраты на переработку сырья и капиталовложения в производстве преципитата солянокислотным разложением апатитового концентрата примерно в 2 раза больше, чем при производстве двойного суперфосфата из такого же фосфатного сырья с использованием экстракционной фосфорной кислоты. В табл. 9,11 приведены технико-экономические показатели производства 1 т P_2O_5 в виде преципитата и двойного суперфосфата [12].

Различие в затратах объясняется тем, что процесс получения преципитата является многостадийным (разложение фосфатного сырья соляной кислотой, осаждение дикальцийфосфата — преципитирование, отстаивание, фильтрование, сушка готового продукта). При двухступенчатом преципитировании число стадий соответственно увеличивается.

На производство 1 т P_2O_5 в виде преципитата расходуется 2—3 т 100 %-ной HCl в зависимости от исходного фосфатного сырья. Поэтому себестоимость преципитата в значительной степени зависит от источника соляной кислоты, ее стоимости и дальности перевозок до заводов, производящих удобрения.

В качестве товарной соляной кислоты обычно используют абгазную кислоту (отход хлорорганических производств и синтетическую кислоту. Применение товарной соляной кислоты для организации производ-

Таблица 9,11. Технико-экономические показатели производства 1 т P_2O_5 в виде удобрений

Показатель	Преципитат (40,7 % P_2O_5)	Двойной суперфосфат (48 % P_2O_5)
Расходные коэффициенты:		
апатитовый концентрат (39,4 % P_2O_5), т	2,9	2,82
соляная кислота (100 % HCl), т	1,95	—
серная кислота (100 % H_2SO_4), т	—	1,92
известняк (90 % $CaCO_3$), т	2,38	0,22
топливо (условное), т	0,49	1,32
пар, т	3,6	1,87
вода, м ³	58,9	174,5
электроэнергия, кВт·ч	552	206
сжатый воздух, м ³	—	305,3
Затраты на переработку, %	100	60
в том числе на энергию	100	107
Удельные капиталовложения в основное производство, %	100	55

ства удобрений нерационально, так как ее ресурсы рассредоточены по многим предприятиям, расположенным почти во всех экономических районах страны. Для организации крупного производства фосфорсодержащих удобрений (100 тыс. т/год P_2O_5 и более) потребовалась бы перевозка этой кислоты с нескольких предприятий.

Вследствие малой транспортной способности соляной кислоты (абгазная кислота содержит 27,5 % HCl , синтетическая 31 % HCl) и необходимости ее перевозки в специальных цистернах (что связано с их порожним пробегом) организация производства преципитата на привозной соляной кислоте экономически нецелесообразна. Более эффективно кооперирование производства преципитата солянокислотным разложением фосфатного сырья с крупным производством синтетической соляной кислоты из электролитического хлора.

Сопоставление себестоимости преципитата, полученного солянокислотным разложением фосфатного сырья, и двойного суперфосфата, полученного в таких же условиях сернокислотным разложением, подтверждает, что эти два вида удобрений могут быть равноценными только в том случае, если производство преципитата будет иметь источник бесплатной соляной кислоты. Такое условие практически нереально, поскольку в комплексных процессах расходы распределяются между всеми образующимися продуктами (например, соляной кислотой и каустической содой при электрохимическом методе производства хлора).

Источником HCl для производства преципитата могла бы стать соляная кислота, образующаяся при получении метафосфата калия — продукта взаимодействия фосфорной кислоты с хлоридом калия. Но, как показали расчеты, сочетание этих двух производств приводит к удорожанию обоих удобрений по сравнению с эквивалентным количеством фосфорных удобрений, полученных

разложением фосфатного сырья серной кислотой.

Существенным недостатком солянокислотного метода переработки фосфатного сырья является также большое количество отбросных растворов хлорида кальция. Так, на 1 т P_2O_5 в преципитате из апатитового концентрата получают более 15 м³ раствора хлорида кальция (10—17 % $CaCl_2$).

Опыт переработки отбросных растворов $CaCl_2$ в вяжущие материалы и соляную кислоту не дал пока положительных результатов. Не подтвердилась также экономическая целесообразность внедрения производства удобрительного преципитата в промышленность.

9.3.4. Фосфоритная мука

Развитие производства фосфоритной муки определяется возможностями сырьевой базы, системой внесения удобрений, экономическими и организационными особенностями. В 70-е — 80-е годы в мире ежегодно потребляется около 1,2 млн. т P_2O_5 в виде фосфоритной муки, что составляет примерно 5 % от всех используемых в сельском хозяйстве фосфорсодержащих удобрений. Около 75 % потребляемой фосфоритной муки приходится на долю нашей страны [307].

Фосфориты разных типов существенно различаются по минералогическому и химическому составу, а также по структуре фосфатного вещества, отсюда и неодинаковая эффективность их при непосредственном использовании в качестве удобрения. Сильное пыление фосфоритной муки увеличивает ее потери и вредное воздействие на людей. Поэтому применять ее нужно по индустриальной технологии с использованием специальных пневмомашин для транспортирования, разгрузки, загрузки и внесения в почву.

Агрохимическая эффективность фосфоритной муки обычно зависит от минералогического состава фос-

фатной части, тонины помола (в определенных пределах), типа и состояния почв и вида растений, под которые она используется [318].

В табл. 9,12 приведена эффективность фосфоритной муки различной тонины помола (в диапазоне от 0,16 до 0,063 мм).

Определение экономической эффективности производства и применения фосфоритной муки также должно проводиться в сопоставлении с производством водорастворимых форм удобрений (табл. 9,13). Из этой таблицы следует, что затраты на производство фосфоритной муки примерно на 60—70 % ниже, чем на производство водорастворимых форм удобрений. Стоимость фосфатного сырья влияет на соотношение совокупных затрат в производстве сравниваемых продуктов. Различие в затратах сохраняется, но несколько сближается от 45 до 52 % при стоимости сырья 100 руб/т P_2O_5 и до 56—60 % при стоимости 300 руб/т P_2O_5 .

Таблица 9,12. Эффективность фосфоритной муки (в % от эффективности двойного суперфосфата, принятой за 100 %) [318]

Фосфоритная мука (месторождение)	Содержание ¹⁾ P_2O_5 , %	Эффективность, %
Егорьевская (стандартный помол)	20	44
Егорьевская	19,5—21,3	28—84
Полпинская	17,9—19,6	42—92
Вятско-Камская	19—21,3	45—92
Чилисайская	13,6—17,1	50—95
Кингисеппская	24—28	34—48
Маардуская	19—24	55
Телекская	—	45
Белкинская	—	35
Джерой-сардаринская	18—21,2	50—94
Сирийская («Восточное» и «Кнейфис»)	25,2—30	30—72
Марокканская («Курибга»)	—	40—74
Западносахарская («Букраа»)	—	15
Тунисская («Гафса»)	—	56—95
Со дна Тихого океана и Японского моря	—	30—98

¹⁾ В испытанных образцах.

Прирост урожая от использования различных форм удобрений будет, безусловно, различным. В табл. 9,14 приведены результаты расчета эффективности удобрений для трех уровней их оплаты урожаем зерновых культур, полученным от внесения фосфоритной муки, при сравнении с применением водорастворимых форм P_2O_5 , составляющих 100, 70, 50 % P_2O_5 .

С уменьшением прироста урожая при использовании фосфоритной муки условно-чистый доход соответственно снижается. Но во всех случаях он находится на более высоком уровне, чем при использовании более дорогостоящих водорастворимых удобрений.

Данный пример иллюстрирует также то, что условия окупаемости затрат на удобрения прибавками урожая в значительной степени зависят от стоимости фосфатного и других видов сырья, уровня затрат на переработку сырья в тот или иной готовый продукт.

9.3.5. Кормовые фосфаты

Повышение продуктивности животноводства связано с использованием в качестве минеральной подкормки кормовых фосфатов. Основная масса подкормок (70 %) требуется в виде фосфорнокальциевых, остальное — в виде бескальциевых солей. Различие видов вскармливаемых животных и птиц, а также разное содержание фосфора и кальция в растительных кормах по районам страны обусловили необходимость выпуска химической промышленностью кормовых средств с различным отношением CaO и P_2O_5 .

Так, в трикальцийфосфате отношение CaO и P_2O_5 составляет 1,18, в дикальцийфосфате (преципитате) — 0,79 и в монокальцийфосфате — 0,394. В зависимости от вида исходного фосфатного сырья и метода его переработки в обесфторенных фосфатах соотношение CaO и P_2O_5 колеблется в пределах от 0,9 до 1,57.

При использовании экстракционной фосфорной кислоты для производства кормовых фосфатов возникает необходимость очистки ее от нежелательных примесей, главным образом фтора, что связано с дополнительными эксплуатационными и капитальными затратами, которые отсутствуют при производстве удобрений.

При использовании термической фосфорной кислоты можно исключить дополнительные затраты, например обусловленные очисткой ЭФК при ее применении в производстве кормовых продуктов.

Основная доля затрат при получении рассматриваемой группы продуктов приходится на стадию производства фосфора и термической фосфорной кислоты (табл. 9,15). Соотношение приведенных затрат на 1 т P_2O_5 в кормовых продуктах на базе термической фосфорной кислоты следующее (в %):

Термическая фосфорная кислота	100
Монокальцийфосфат	88
Преципитат	109
Диаммонийфосфат	111
Динатрийфосфат	116

Таблица 9.13. Затраты на производство и применение фосфоритной муки и водорастворимых удобрений

Показатель	Аммофос	Простой суперфосфат	Фосфоритная мука
Содержание, %:			
P_2O_5 (общ.)	46	17,0	30
P_2O_5 (усв.)	46	16,8	—
P_2O_5 (вод.)	45	16,0	—
N	11	1,6	—
Расходные коэффициенты, т/т P_2O_5 :			
на фосфатное сырье (100 % P_2O_5)	1,15	1,14	1,017
на серную кислоту (мнг)	3,0	2,60	—
на аммиак (100 % NH_3)	0,31	0,2	—
Приведенные затраты на сырье, руб/т P_2O_5 :			
на серную кислоту	150	130	—
на аммиак	25	16	—
Итого на сырье:	175	146	—
Затраты на переработку, руб/т P_2O_5	147	130	13
в том числе на производство:			
ЭФК	72	—	—
удобрений	75	130	13
Итого приведенных затрат (без стоимости фосфатного сырья):	322	276	13
Затраты в сфере применения, руб/т P_2O_5	55	158	84
Итого затрат без стоимости фосфатного сырья:	377	434	97
Затраты на уравнивающие азотные компоненты, руб/т P_2O_5	—	18	50
Итого затраты, уравнишенные по N и P_2O_5 удобрения, руб/т P_2O_5 :	377	452	147
Приведенные затраты на производство и применение удобрений при стоимости фосфатного сырья:			
100 руб/т P_2O_5	492	566	249
200 руб/т P_2O_5	607	680	351
300 руб/т P_2O_5	722	800	452

9.3.6. Обесфторенные фосфаты

Из всех источников фосфатного сырья, пригодных для гидротермической переработки, наиболее эффективным является ковдорский апатитовый концентрат. Многолетний опыт эксплуатации предприятий, выпускающих обесфторенные фосфаты

на этом и других видах фосфатного сырья, показывает, что существенное влияние на технико-экономические показатели производства оказывает качество фосфатного сырья: содержание P_2O_5 и относительное содержание таких примесей, как CaO , MgO . Изменение содержания указанных компонентов приво-

Таблица 9.14. Экономическая эффективность 1 т P_2O_5 фосфоритной муки в сравнении с другими формами удобрений

Показатель	Аммофос	Простой суперфосфат	Фосфоритная мука при разной оплате 1 т удобрений урожаем		
Прибавка урожая зерна:					
т	4,9	4,9	4,9	3,5	2,5
%	100	100	100	70	50
Стоимость прибавки урожая, руб.	490	490	490	350	250
То же, без затрат на уборку урожая, руб.	465	465	465	333	238
Приведенные затраты на производство и применение удобрений при стоимости фосфатного сырья:					
100 руб.	492	566	249	249	249
200 руб.	607	680	351	351	351
300 руб.	722	800	452	452	452
Условно-чистый доход при стоимости фосфатного сырья:					
100 руб.	-27	-101	216	84	-11
200 руб.	-142	-215	114	18	-13
300 руб.	-257	-335	13	-119	-214

Таблица 9.15. Структура себестоимости и удельных капиталовложений производства кормовых фосфатов (в %)

Показатель	Монокальцийфосфат	Преципитат	Диаммонийфосфат	Динатрийфосфат
Заводская себестоимость	100	100	100	100
Первичное сырье за вычетом отходов (без оценки отходящего пара)	32	29	32,6	33,5
Топливо и другие энергозатраты	32,0	34,0	32,0	32,0
в том числе на производство:				
фосфора	30,0	31,2	29,6	28,7
фосфорной кислоты	1,74	1,8	1,9	1,9
кормовых фосфатов	0,26	1,0	0,5	1,4
Накладные расходы	36,0	37,0	35,4	34,5
в том числе на производство:				
фосфора	30,0	31,0	30,0	28,8
фосфорной кислоты	3,0	3,6	3,3	3,4
кормовых фосфатов	3,0	2,4	2,1	2,3
Удельные капиталовложения	100	100	100	100
в том числе на производство:				
фосфора	72,3	75,8	80,6	76,8
фосфорной кислоты	10,8	11,2	12,0	11,5
кормовых фосфатов	16,9	13,0	7,4	11,7

дит к изменению соотношения P_2O_5 , вводимого с фосфатным сырьем и фосфорной кислотой, и соответственно к изменению затрат на сырье; при этом изменяется также производительность системы, что влечет за собой изменение затрат на переработку сырья:

Расчет расхода сырьевых компонентов на получение тукосмесей с заданным соотношением N, P_2O_5 и K_2O в виде односторонних удобрений не представляет особых трудностей. Так, 1 т питательных веществ в тукосмеси с отношением $N:P_2O_5:K_2O=1:1,5:1$ содержит

Содержание в фосфатном сырье P_2O_5 , %	36	34
Расход фосфатного сырья, т P_2O_5 /т P_2O_5	0,93	0,88
Расход фосфорной кислоты (т P_2O_5 /т P_2O_5), содержащей:		
50 % P_2O_5	0,168	—
60 % P_2O_5	—	0,25
Затраты на сырье, %	100	116
Производительность системы, %	100	95
Затраты на переработку сырья, %	100	105
Приведенные затраты на производство, %	100	125

С увеличением доли потребляемой фосфорной кислоты возрастает на 10 % ее концентрация, что потребует удаления дополнительного количества воды. Под влиянием перечисленных факторов приведенные затраты на производство готового продукта могут возрасти на 25 %. Важным условием стабильной работы современного многотоннажного производства фосфорсодержащих продуктов является также постоянство качества фосфатного сырья, поступающего на переработку.

9.4. Производство комплексных удобрений

Производство комплексных удобрений является материалоемким, поэтому расхождения в информации о нормах расхода сырья, которые в разных литературных источниках составляют $\pm 5-10$ %, искажают истинное соотношение затрат, необходимых на осуществление рассматриваемых процессов. В связи с этим предлагается система расчетов, позволяющая определить нормы расхода различных сырьевых компонентов — носителей питательных веществ. Эти нормы определяются в первую очередь вещественным составом готового продукта.

$1/3,5=0,286$ т N, $1,5/3,5=0,428$ т P_2O_5 и $1/3,5=0,286$ т K_2O . Указанные количества питательных веществ вводятся с односторонними удобрениями.

При расчете норм расхода следует учитывать механические потери, которые возможны при смешении компонентов, однако на практике следует стремиться к их сокращению до минимума. Принимая нормы потерь в размере 1 %, получим следующий расход сырьевых компонентов: 0,288 т N, 0,432 т P_2O_5 , 0,288 т K_2O .

В случае приготовления смеси из сульфата аммония (20,5 % N), двойного суперфосфата (45 % P_2O_5) и хлорида калия (60 % K_2O) расход указанных односторонних удобрений (в натуре) на 1 т питательного вещества составит:

сульфата аммония $0,288:0,205=$
 $=1,4$ т;

двойного суперфосфата $0,432:$
 $:0,45=0,96$ т;

хлорида калия $0,288:0,60=0,480$ т.

Концентрация тукосмеси с принятым соотношением питательных веществ из данных компонентов составляет 35,6 %, в том числе 10,15 % N, 15,3 % P_2O_5 и 10,15 % K_2O .

При расчетах расходных норм в производстве сложных и сложно-смешанных удобрений нужно учитывать некоторые особенности. Напри-

мер, азот в сложных и сложно-смешанных удобрениях содержится как в виде аммиака, связанного с фосфорной кислотой, так и уравнивающего азотного компонента. Количество азота в виде аммиака (N_{NH_3}), содержащегося в этих удобрениях, можно выразить в виде линейной зависимости:

$$N_{NH_3} = mP,$$

где P — количество P_2O_5 в единице питательного вещества сложного и сложно-смешанного удобрений; m — степень нейтрализации фосфорной кислоты (количество N в виде аммиака, связанного с единицей P_2O_5 фосфорной кислоты).

Обычно при производстве сложных удобрений нейтрализацию фосфорной кислоты ведут до моноаммонийфосфата либо частично нейтрализуют и второй H^+ -ион, но, как правило, не более чем на 80 %. Степень нейтрализации определяют с учетом условий дальнейшей переработки и физико-механических свойств получаемого удобрения.

Следует помнить, что на соотношение N и P_2O_5 в исходном фосфате аммония влияет качество исходного фосфатного сырья и, как следствие, количество примесей в фосфорной кислоте. При использовании экстракционной фосфорной кислоты аммиак связывается также с содержащимися в ней серной, фтористоводородной и кремнефтористоводородной кислотами. Так, например, в аммофосе, полученном из разных видов фосфатного сырья, соотношение N и P_2O_5 в продукте колеблется от 0,3 до 0,22.

При производстве сложных удобрений азотнокислотным разложением типа нитрофосфатов и сложно-смешанных удобрений на базе простого и двойного суперфосфата аммиак связывается с образующейся в процессе фосфорной кислотой в виде моноаммонийфосфата. Остальная часть P_2O_5 содержится в виде дикальцийфосфата. Поэтому количество азота в виде аммиака, связанного с фосфорной кислотой, отнесенное ко всему P_2O_5 усвояемому, содержащемуся в продукте, про-

порционально отношению P_2O_5 в водорастворимой форме к усвояемому P_2O_5 (β):

$$N_{NH_3} = m\beta P.$$

Количество уравнивающего азотсодержащего продукта N_y определяют по разности между общим количеством азота, содержащимся в сложных удобрениях $N_{общ}$, и азотом, введенным с аммиаком N_{NH_3} ,

$$N_y = N_{общ} - N_{NH_3}$$

и также имеет линейную зависимость по отношению к содержащемуся в сложном удобрении P_2O_5 . Эта зависимость выражается уравнением прямой в отрезке:

$$N_y = b(P_{ф.а} - P) / P_{ф.а},$$

где b — количество азота в единице одностороннего (простого) уравнивающего азотного компонента ($b=1$); $P_{ф.а}$ — количество P_2O_5 в единице питательного вещества фосфата аммония.

Чем выше степень нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком, тем меньше азотного компонента требуется для достижения заданного соотношения питательных веществ в готовом удобрении. Но, как было указано, степень нейтрализации ограничена из-за необходимости дальнейшей обработки продукта, главным образом сушки, с целью придания ему товарного вида.

Ниже приводится расчет значений m — количества аммиака, расходуемого на нейтрализацию единицы P_2O_5 в сложных и сложно-смешанных удобрениях, полученных на базе кольского апатитового концентрата.

Для производства диаммофоса и его производных

$$m = 17 \cdot 1,8 \cdot 0,82 / 71 = 0,356;$$

для производства аммофоса

$$m = 17 \cdot 1,15 \cdot 0,82 / 71 = 0,226;$$

для производства моноаммонийфосфата

$$m = 17 \cdot 0,82 / 71 = 0,197,$$

где 17 и 71 — масса 1 моль аммиака и 0,5 моль P_2O_5 соответственно; 1,8 и 1,15 — степень нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком; 0,82 — содержание азота в 1 масс. ч. аммиака

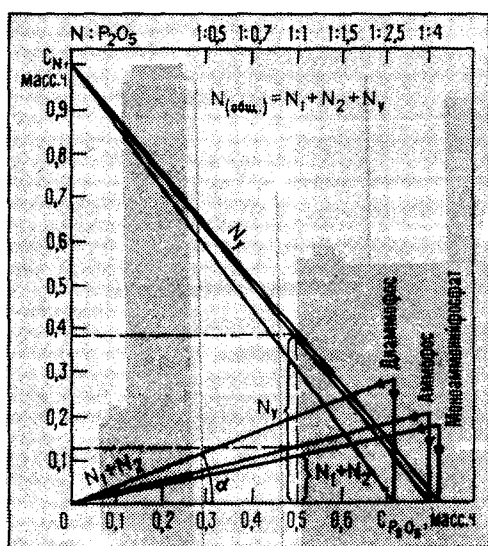


Рис. 9-3. Номограмма для определения содержания азотных и фосфорных компонентов в сложных удобрениях типа фосфатов аммония:

N_1 — азот в виде NH_3 на нейтрализацию H_3PO_4 ; N_2 — то же, на нейтрализацию H_2SO_4 , вводимой с фосфорной кислотой; N_3 — азот, вводимый с уравнивающим азотным компонентом

Количество азота в виде аммиака, связанного с серной кислотой, которая вводится с фосфорной кислотой при производстве сложных удобрений (основой их являются фосфаты аммония), также пропорционально количеству P_2O_5 , содержащемуся в продукте:

$$m' = 0,07 \cdot 17 \cdot 2 \cdot 0,82 / 80 = 0,024,$$

где 0,07 — отношение SO_3/P_2O_5 в фосфорной кислоте; 80 — масса 1 моль SO_3 ; 17 — масса 1 моль NH_3 .

В сложно-смешанных удобрениях, полученных на основе простого и двойного суперфосфата, азот в виде аммиака связан с фосфорной кислотой, присутствующей в свободном состоянии в суперфосфате и образующейся при введении в шихту серной кислоты. Серная или фосфорная кислота вводятся для того, чтобы отношение водорастворимого P_2O_5 к усвояемому в готовом продукте было не ниже 85 %. Вычисленные показатели представлены в табл. 9,16.

Коэффициенты m и m' представляют собой тангенс угла наклона прямой (рис. 9-3), характеризующей количество аммиака, связанного с фосфорной и серной кислотой, к оси абсцисс, соответствующей содержанию P_2O_5 в продукте. Тангенс угла α зависит от степени нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком ($\lg \alpha = m + m'$).

Представленная номограмма (см. рис. 9-3) позволяет определить состав сложных удобрений типа фосфатов аммония и нитрофосфатов при различном соотношении питательных веществ, а также рассчитать натуральное количество (массу) и концентрацию питательных веществ в готовом продукте.

Аналогичный вид имеют номограммы для сложно-смешанных удобрений. Угол наклона α будет меняться в них в зависимости от соотношения водорастворимого и усвояемого P_2O_5 .

Калийсодержащий компонент вводится в сложные и сложно-смешанные удобрения в виде соли независимо от форм других компонентов, и количество его может быть определено так же, как и при расчете расходных норм для смешанных удобрений.

Для обеспечения хороших физических свойств некоторых видов комплексных удобрений готовые гранулы кондиционируют. Используемые при этом опудривающие материалы (кизельгур, тальк и др.) составляют 2 %, омасливающие материалы (парафинистый мазут, масла и пр.) — 0,5 % от массы готового продукта (см. гл. 4).

Натуральная масса комплексного удобрения, содержащего 1 т питательного вещества (A), определяется по следующей формуле:

$$A = \frac{N_{NH_3}}{n'} + \frac{N_y}{n''} + \frac{P}{p} + \frac{K}{k} + R + L,$$

где n' и n'' — содержание азота в 1 масс. ч. соответственно аммиака (0,82), нитрата аммония (0,35), сульфата аммония (0,212) или карбамида (0,46); p — содержание P_2O_5 в 1 масс. ч. фосфорсодержащего компонен-

та; k — содержание K_2O в 1 масс. ч. хлорида (0,62) или сульфата калия (0,50); R — содержание инертных наполнителей (опудривающего материала и индустриального масла), масс. ч.; L — содержание влаги и нерастворимых примесей в готовом продукте, масс. ч.

Расчет концентрации C каждого вида питательного вещества в многостороннем удобрении (в %) ведут по следующим формулам:

$$C_N = (N_{NH_3} + N_y) \cdot 100/A;$$
$$C_P = P \cdot 100/A, \quad C_K = K \cdot 100/A.$$

9.4.1. Аммофос

Основой любого сложного удобрения, полученного из фосфорной кислоты, являются фосфаты аммония. Для изучения влияния качества фосфатного сырья на фосфорсодержащие удобрения выбран аммофос. Качество полученного аммофоса определяется составом кислоты и химическими превращениями, происходящими в процессе аммонизации. Примеси оказывают влияние на содержание общей, усвояемой (лимоннорастворимой) и водорастворимой

комплексные соли), содержащиеся в фосфатах аммония. Это имеет важное значение, так как разное количество P_2O_5 будет связано с железом и алюминием. Одновременно в литературе приводятся разноречивые данные об усвояемости P_2O_5 этих соединений. Большое влияние на достоверность сведений оказывает время проведения анализа. Так, свежесозрелые фосфаты железа и алюминия содержат лишь 50 % усвояемого P_2O_5 , однако после длительного хранения они полностью теряют усвояемость.

Степень перехода MgO в сульфат магния зависит от количества свободного SO_3 в растворе. Сульфат магния растворяется в воде. Кроме этого соединения при аммонизации магния образуется тригидрат димгнийфосфата $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, который практически нерастворим в воде. Вследствие этого происходит частичная ретроградация водорастворимой формы P_2O_5 , причем с увеличением содержания магния в продукте растет и степень ретроградации:

$(MgO:P_2O_5) \cdot 100$ в кислоте	7,5	11,0	15,0
$[P_2O_5(вод.):P_2O_5(общ.)] \cdot 100$ в продукте	88	77	75

форм P_2O_5 в готовом фосфорсодержащем удобрении.

В литературе приводятся различные соединения железа и алюминия с фосфором (средние и кислые

При этом с увеличением степени нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком возрастает также содержание водонерастворимой формы MgO и P_2O_5 в готовом удобрении.

Таблица 9.16. Содержание азотсодержащих продуктов в 1 масс. ч. питательных веществ многосторонних удобрений (в масс. ч. N)

Многостороннее удобрение	m	m'	$m + m'$	N_y
Диаммофос	0,356	0,024	0,380	N — 0,380 P
Аммофос	0,226	0,024	0,250	N — 0,250 P
Нитроаммофос	0,197	0,024	0,221	N — 0,221 P
Нитрофосфаты при $\frac{P_2O_5(вод.)}{P_2O_5(усв.)} = 50\%$	0,098	—	0,098	N — 0,098 P
Сложно-смешанные удобрения на основе суперфосфата при $\frac{P_2O_5(вод.)}{P_2O_5(усв.)} = 85\%$	0,164	0,002	0,166	N — 0,166 P

Примечание. Значения m , m' и N_y см. выше.

Таким образом, на основании вышеизложенного рассчитано, что изменение отношения $(\text{MgO}:\text{P}_2\text{O}_5) \times 100$ на 1 % приводит к изменению суммарных приведенных затрат на 1 т P_2O_5 в фосфорной кислоте и аммофосе примерно на 20 руб. При разработке вариантов обогащения сырья с целью извлечения из него соединений магния затраты на обогащение должны находиться в пределах указанной суммы, чтобы этот процесс был экономически оправдан.

Так как MgO , содержащийся в фосфатном сырье, практически полностью переходит в раствор при экстракции фосфорной кислоты, соотношение MgO и P_2O_5 в кислоте и в аммофосе остается неизменным. Следовательно, это соотношение будет оказывать влияние и на затраты, связанные с переработкой кислоты в готовую продукцию.

Состав аммофоса зависит от содержания в кислоте соединений магния, полторных оксидов, фтора, серной кислоты (табл. 9,17). В зависимости от указанных примесей определяются соотношение водорастворимой и усвояемой форм P_2O_5 , содержание азота в продукте и соответственно расход аммиака. Состав аммофоса, полученного из фосфатного сырья с разным соотношением примесей, и затраты на его производство показаны на рис. 9-1 г.

9.4.2. Азотсодержащие компоненты в сложных удобрениях

Почти все азотсодержащие продукты (карбамид, аммиачная селитра) могут быть использованы непосредст-

Таблица 9,17. Соотношение P_2O_5 (вод.) : P_2O_5 (усв.) в аммофосе из различного фосфатного сырья

Содержание R_2O_3 , %	Содержание MgO , %		
	1,0	2,5	4,0
0,2	83	70	56
1,6	67	54	40
3,0	51	38	25

венно для получения всех видов комплексных удобрений. Аммиак используется только при производстве сложных и сложно-смешанных удобрений для нейтрализации кислот.

Существовало мнение, что использование в производстве комплексных удобрений не готовых твердых азотных удобрений, а их растворов и плавов значительно экономичнее. Это положение основывалось на соизмерении затрат, связанных с производством указанных продуктов, при этом не учитывались затраты на транспортирование и дальнейшую их переработку. Из табл. 9,18 видно, что приведенные затраты на производство плава аммиачной селитры на 5 % ниже, чем на производство сухой аммиачной селитры. А затраты на производство эквивалентного количества азотной кислоты и аммиака, которые взаимодействуют в процессе нейтрализации фосфорной кислоты, на 20 % ниже приведенных затрат на готовую аммиачную селитру.

Указанные азотные компоненты содержат различное количество питательных веществ, что, естественно, отражается на затратах, связанных с переработкой их в комплексные удобрения.

Из табл. 9,18 следует, что в производстве сложных удобрений наименьшие затраты отмечаются при использовании аммиака и азотной кислоты. Однако в качестве азотсодержащих компонентов вследствие более низкого содержания азота в смеси этих продуктов возрастают затраты на дальнейшую их переработку. Практически приведенные затраты на производство сложных удобрений на основе нитрата аммония, его раствора или плава равны. Выбор источника нитрата аммония при проектной проработке конкретных объектов должен проводиться с учетом частных условий обеспечения данного производства азотсодержащими продуктами (табл. 9,19).

Повышение концентрации питательных веществ не только в исход-

ных компонентах (46,1 % N в карбамиде против 34,0 % в аммиачной селитре), но и в конечном продукте (54 % N и P_2O_5 в карбоаммофосе против 46,0 % N в нитроаммофосе при соотношении $N:P_2O_5=1:1$) приводит к сокращению затрат, связанных не только с переработкой исходных компонентов, но и на транспортирование, хранение и внесение готовой продукции в почву. Причем эта экономия перекрывает дополнительные затраты, связанные с получением этого компонента. Примером может служить производство

сложных удобрений на основе карбамида.

Процесс получения карбамида состоит из стадий: синтеза, двух ступеней дистилляции, двухступенчатого упаривания, грануляции. Продукт, вышедший из колонны синтеза, содержит в виде карбамида лишь 32,5 % азота от общего его содержания, а после первой ступени дистилляции — 79,5 %.

При производстве сложных удобрений с соотношением $N:P_2O_5=1:1$ количество азота, вводимого в виде аммиака для нейтрализации фосфор-

Таблица 9,18. Экономические показатели производства 1 т N в азотсодержащих продуктах (в %)

Продукт	Содержание N	Себестоимость	Удельные капитальные вложения	Приведенные затраты ($C+0,15 K$)
Аммиак	82	100	100	100
Азотная кислота	22,2	133	192	151
Аммиачная селитра	34,0	154	173	160
Плав аммиачной селитры	28,0	147	166	152
Эквивалентное количество азотной кислоты и аммиака	20,0	117	146	126
Карбамид	46,1	169	197	177
Плав карбамида	44,4	161	184	161

Таблица 9,19. Техничко-экономические показатели производства 1 т питательных веществ сложных удобрений ($N:P_2O_5=1:1$)

Показатель	Сложные удобрения, уравновешенные			
	аммиаком и азотной кислотой	аммиачной селитрой	плавом аммиачной селитры	карбамидом
Содержание, %:				
N	24,2	24,2	24,2	27,0
P_2O_5	24,2	24,2	24,2	27,0
Расход сырья, т/т P_2O_5 :				
фосфорной кислоты	0,505	0,505	0,505	0,505
аммиака	0,316	0,116	0,116	0,116
азотной кислоты	0,195	—	—	—
азотных солей	—	0,390	0,390	0,390
Приведенные затраты на сырье, руб.:				
фосфорную кислоту	100	100	100	100
аммиак	32	12	12	12
азотную кислоту	38	—	—	—
азотные соединения	—	63	60	68
Итого на сырье:	170	175	172	180
Приведенные затраты на переработку	40	35	38	35
Приведенные затраты в сфере производства, руб.	210	210	210	215
Затраты на транспортирование, хранение и внесение, руб.	52	52	52	46
Приведенные затраты франко-поле, руб.	262	262	262	261

ной кислоты, должно составить 21—23 % от общего количества азота, содержащегося в готовом сложном удобрении. Остальное — 77—79 % — должно вводиться с уравнивающим компонентом (карбамидом). После первой ступени дистилляции продукт в большей степени соответствует требуемому составу. Однако соотношение указанных компонентов соответствует только $N:P_2O_5=1:1$. В случае необходимости выпуска сложных удобрений с другим соотношением питательных веществ баланс аммиака и карбамида изменится. Кроме того, как указывалось, аммиак, содержащийся в плаве после первой ступени дистилляции, примерно в 1,5 раза дороже «свежего» аммиака. Поэтому для производства сложных удобрений следует применять карбамид не ранее чем после второй ступени дистилляции.

9.4.3. Диаммонийные формы

Экономика производства и использования диаммофоса и удобрений на его основе состоит в следующем.

При более глубокой аммонизации можно в большем количестве использовать самый дешевый азотсодержащий компонент — аммиак, что позво-

ляет соответственно применять для уравнивания меньшее количество более дорогостоящих (в 1,5—1,8 раза) аммиачную селитру, карбамид и др. для совместного или раздельного их внесения (табл. 9,20). По сравнению с аммофосом на производство 1 т P_2O_5 диаммофоса расходуется на $0,391 - 0,211 = 0,18$ т N больше аммиака и соответственно увеличиваются затраты на азотсодержащий компонент. Однако в случае использования аммофоса это количество азота нужно вводить в виде аммиачной селитры, что увеличит затраты на азотсодержащие компоненты.

Суммарное содержание питательных веществ в аммофосе ($52 + 12 = 64$ %) и в диаммофосе ($46 + 18 = 64$ %) почти одинаково. На самом деле, диаммофос и удобрения на его основе более концентрированные, чем моноаммонийные формы. Это очевидно при сопоставлении смеси из сравниваемых продуктов. Так, смесь аммофоса и аммиачной селитры содержит 57 % питательных веществ, а в диаммофосе — 64 %. Смесь диаммофоски с односторонними удобрениями содержит 54—57 % питательных веществ по сравнению с 51 % в продукте, осно-

Таблица 9,20. Эффективность производства 1 т P_2O_5 диаммонийфосфата

Показатель	Аммофос	Диаммофос	Тукосмесь аммофоса и аммиачной селитры
Содержание, %:			
P_2O_5	52	46	41
N	11	18	16
Соотношение $N:P_2O_5$	0,211	0,391	0,391
Приведенные затраты на производство, руб.:			
аммиака	22	40	—
экстракционной фосфорной кислоты	250	250	—
Затраты на переработку, руб.	60	60	—
Итого:	332	350	332
Уравнивающий компонент — аммиачная селитра, руб.	—	—	36
Приведенные затраты на тукосмесь, руб.	—	—	368
Затраты на транспортирование, хранение и внесение, руб.	42	47	53
Итого затраты франко-поле:			
руб.	374	397	421
%	—	100	106

вой которого является моноаммоний-фосфат — нитроаммофоска.

В табл. 9,21 приведены данные об экономической эффективности производства и применения диаммонийных форм.

При переводе цехов сложных удобрений на выпуск диаммонийфосфата и удобрений на его основе изменяется баланс потребления азотсодержащих компонентов на предприятии. Так, при переходе с производства аммофоса на выпуск диаммонийфосфата в 1,7 раза возрастает потребление аммиака. При переходе с выпуска нитроаммофоса и нитроаммофосок на выпуск диаммонийных форм наблюдается дебаланс азотсодержащих продуктов. Высвобождаются аммиак и азотная кислота, которые могут применяться для интенсификации производства диаммонийных форм удобрений, для непосредственного внесения аммиака в почву, для производства аммиачной селитры на основе неиспользованных аммиака и азотной кислоты, для приготовления жидких азотных удобрений (плава аммиачной селит-

ры, КАС и др.). Все перечисленные области потребления создают также предпосылки для интенсификации производства аммиака, азотной кислоты, аммиачной селитры на конкретных предприятиях.

9.4.4. Сравнение сернокислотного и азотнокислотного методов производства сложных удобрений

Эффективность производства и применения сложных удобрений, полученных сернокислотным и азотнокислотным разложением фосфатного сырья, наглядно проявляется при рассмотрении альтернативных вариантов. При этом с достаточной полнотой раскрывается влияние как сырьевого фактора, который принято считать доминирующим, так и качества получаемых готовых удобрений и побочных продуктов.

В промышленности получили распространение в основном четыре метода производства сложных удобрений:

азотносернокислотный (нитрофос, нитрофоска);

Таблица 9,21. Эффективность производства 1 т P_2O_5 диаммофоски

Показатель	Нитро-аммофоска	Диаммофоска	Тукосмесь ¹⁾		
Содержание, %:					
N	13	9	10	14	14,5
P_2O_5	19	25	30	20,3	21,2
K_2O	19	25	20	20,3	21,2
Соотношение:					
N : P_2O_5	0,721	0,36	0,33	0,721	0,721
K_2O : P_2O_5	1	1	0,7	1	1
Приведенные затраты, руб.:					
на сложные удобрения	500	420	390	420	390
на аммиачную селитру	—	—	—	73	70
на хлорид калия	—	—	—	—	20
Итого:	500	420	390	493	480
Экономия затрат на производство, руб.	—	80	110	7	20
Затраты на транспортирование, внесение, руб.	132	100	84	123	123
Экономия затрат на применение, руб.	—	32	48	9	9
Итого приведенные затраты франко-поле, руб.:	632	520	474	616	603
Общая экономия, руб.	—	112	158	16	29

¹⁾ Смесь ДАФК и аммиачная селитра, эквивалентная нитроаммофоске.

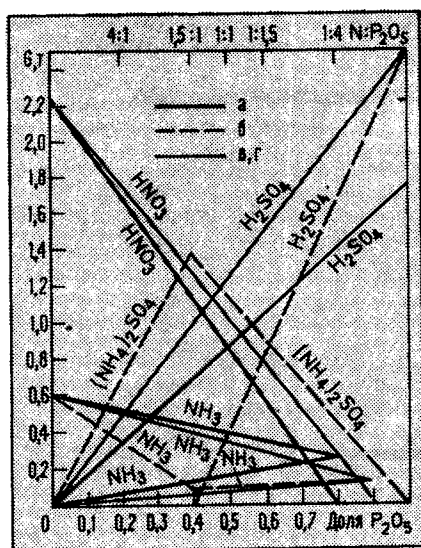


Рис. 9-4. Зависимость расхода сырья на производство сложных удобрений в расчете на 1 т действующих веществ от отношения $N:P_2O_5$:

a — нитроаммофос на базе H_3PO_4 ; *б* — нитроаммофос на базе HNO_3 , полученный с выделением и конверсией $CaSO_4$; *в, г* — нитрофосы

азотнокислотный с кристаллизацией нитрата кальция и выводом последнего из реакции. Некоторые исследователи называют его «нитроаммофос» или «нитроаммофоска», что неверно отражает сущность продукта по принятой в мире классификации. У нас в стране этот продукт разного состава выпускают под товарным названием «Азофоска»;

на базе экстракционной фосфорной кислоты (нитроаммофос, нитроаммофоска, диаммонитрофоска, аммофос, диаммофос, диаммофоска);

азотнокислотный с последующим связыванием иона кальция сульфатином и выводом сульфата кальция из реакции (нитроаммофос, нитроаммофоска).

Наиболее полное представление об изменении затрат на производство можно получить, исследовав каждый из методов во всем интервале соотношений $N:P_2O_5$. На основе выведенных зависимостей выявляют расход сырья в производстве слож-

ных удобрений с разным соотношением $N:P_2O_5$ из хибинского апатитового концентрата всеми рассматриваемыми методами (рис. 9-4).

Жирные линии на этом рисунке соответствуют производству нитроаммофоса — продукта нейтрализации аммиака азотной и фосфорной кислот, штриховые — производству нитроаммофоса на основе азотнокислотного разложения апатита с последующим выделением иона Ca^{2+} путем взаимодействия образующегося нитрата кальция с сульфатом аммония. В этом случае расход азотной кислоты совпадает с расходом по предыдущему варианту, который на графике изображается жирной линией.

Расход аммиака уменьшается за счет содержащегося в вводимом сульфате аммония, который в свою очередь образуется в результате конверсии фосфогипса. Серная кислота, вводимая в процесс для связывания иона Ca^{2+} , необходима только при получении продукта с отношением $N:P_2O_5 < 1,5:1$. В случае применения вместо сульфата аммония эквивалентного количества серной кислоты и аммиака расход сырьевых компонентов в процессе будет таким же, как и при получении нитроаммофоса на основе экстракционной фосфорной кислоты.

Тонкие линии на рисунке соответствуют расходу сырья на производство нитрофоса, который получают путем разложения фосфатного сырья азотной кислотой. При этом образуется нитрат кальция, ухудшающий физические свойства готового удобрения. Поэтому ион Ca^{2+} удаляют обычно взаимодействием с серной кислотой или методом вымораживания. Обычно азотносернокислотный нитрофос (или нитрофоску) получают, связывая лишь 70 % CaO от общего ее содержания в пульпе. При этом продукт содержит 50 % P_2O_5 в водорастворимой форме. Следовательно, половина P_2O_5 находится в виде фосфатов аммония, а другая — в виде дикальцийфосфата. Поэтому в производстве нитрофосфатов расход аммиака меньше, а расход азотной кислоты больше, чем в производстве сложных удобрений, в которых P_2O_5 полностью находится в виде фосфатов аммония.

Для определения расходных норм в производстве нитрофоса азотнокислотным методом с вымораживанием нитрата кальция можно пользоваться тем же графиком (те же линии расхода), что и в производстве азотносернокислотного нитрофоса, исключая только линию серной кислоты.

Показанные на графике расходы азотной кислоты и аммиака на получение нитрофосфатов учтены только в той доле, в какой они остаются (или возвращаются после конверсии нитрата кальция в нитрат аммония) в готовом удобрении. Для выведения из реакции нитрата кальция, применяемого в дальнейшем как самостоятельный продукт, требуется дополнительное количество азотной кислоты.

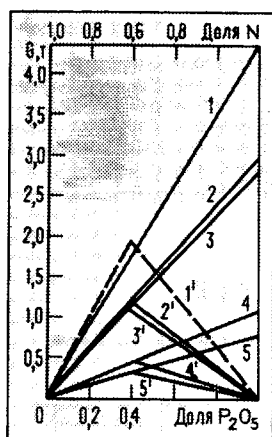


Рис. 9-5. Материальный баланс процесса конверсии сульфата кальция при различных отношениях $N:P_2O_5$ в сложных удобрениях:

1—5 — при переработке всего сульфата кальция; 1'—5' — при переработке доли сульфата кальция, необходимого для образования возвращаемого в процесс сульфата аммония; 1,1' — $CaSO_4$; 2,2' — $(NH_4)_2SO_4$; 3,3' — $CaCO_3$; 4,4' — CO_2 ; 5,5' — NH_3

Изображенный на рис. 9-4 график может быть использован для расчета расходных коэффициентов на сырье при различном соотношении $N:P_2O_5$ в производстве сложных удобрений.

Количество отходов сульфата и нитрата кальция определяется содержанием кальция в фосфатном сырье и степенью вывода соединений кальция из реакционной пульпы (в производстве нитрофосфатов). Первый показатель является постоянным при использовании одного и того же вида сырья в сравниваемых вариантах, второй — зависит от концентрации и нормы азотной кислоты и температуры, при которой ведут процесс кристаллизации нитрата кальция.

При получении 1 т P_2O_5 в экстракционной фосфорной кислоте из хибинского апатитового концентрата образуется 4,27 т фосфогипса. В производстве сложных удобрений на основе экстракционной фосфорной кислоты и при получении их азотно-кислотным разложением фосфатного сырья с последующим осаждением кальция серной кислотой количество образующегося фосфогипса пропорционально содержанию P_2O_5 в удобрении (рис. 9-5).

Для производства продуктов, в которых отношение $N:P_2O_5=1,5:1$, весь фосфогипс необходимо подвергать конверсии в сульфат аммония для возврата его в процесс. Компенсируя механические потери, составляющие около 10 %, добавляют часть фосфогипса (со стороны) либо дополнительно вводят в процесс недостающее количество сульфат-иона в виде серной кислоты. При получении сложных удобрений с преобладанием P_2O_5 над азотом образуется избыточное количество сульфата кальция по сравнению с тем, которое необходимо конвертировать для возврата в процесс $(NH_4)_2SO_4$.

На рис. 9-6 показан материальный баланс продуктов конверсии нитрата кальция при его вымораживании на 88 и 70 %, что соответствует содержанию водорастворимой формы P_2O_5 в удобрении 80 и 50 %. При стехиометрической норме расхода азотной кислоты эти сложные удобрения после вымораживания нитрата кальция характеризуются отношением $N:P_2O_5$, равным 1:2 и 1:3, а в случае возврата нитрата аммония, полученного конверсией нитрата кальция, отношение составляет 1:1 и 1:1,1. В первом случае с нитратом кальция выводится 50 % введенного азота, а во втором — около 70 %. Избыток азотной кислоты, вводимой в процесс разложения, приводит к соответствующему увеличению доли азотных компонентов в сложном удобрении.

Для большей наглядности в табл. 9,22 приведено соотношение продуктов конверсии фосфогипса и нитрата кальция диоксидом углерода и аммиаком в производстве 1 т P_2O_5 сложных удобрений — нитроаммофоса и нитрофоса.

Из таблицы видно, что в производстве с вымораживанием нитрата кальция на 1 т P_2O_5 выделяется от 2,68 до 3,38 т нитрата кальция (если бы продукт содержал около 100 % P_2O_5 в водорастворимой форме, то масса нитрата кальция достигла бы 3,85 т).

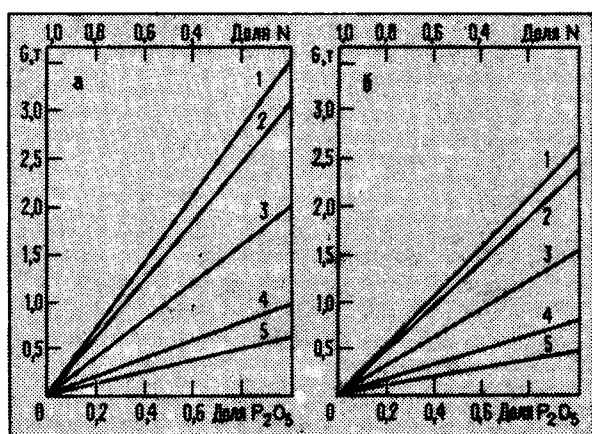


Рис. 9-6. Материальный баланс процесса конверсии нитрата кальция при различных отношениях $N:P_2O_5$ в сложных удобрениях:

а — при вымораживании нитрата кальция на 88 %; б — при вымораживании на 70 %; 1 — $Ca(NO_3)_2$; 2 — NH_4NO_3 ; 3 — $CaCO_3$; 4 — CO_2 ; 5 — NH_3

Как побочный продукт в этом процессе образуется нитрат аммония, который является более концентрированным азотным удобрением, чем сульфат аммония, но при этом фосфатная часть сложного удобрения содержит в водорастворимой форме только 50—80 % P_2O_5 (вместо 100 % в сравниваемом процессе).

Нитрат аммония, образующийся в результате конверсии нитрата кальция, может быть возвращен (как уравнивающий компонент) в сложное удобрение. В этом случае количество нитрата аммония зависит от нормы расхода азотной кислоты, подаваемой на разложение апатита. Следовательно, от нормы расхода азотной кислоты зависит также количество нитрата аммония, которое остается недоиспользованным и может применяться как простое удоб-

рение. Распределение азота между нитрофосом и нитратом аммония, образующимися в результате конверсии нитрата кальция в процессе азотнокислотного разложения фосфатного сырья, показано в табл. 9,23.

На основе проведенного графоаналитического исследования расхода сырьевых компонентов в сравниваемых методах производства сложных удобрений можно соизмерить их в стоимостном выражении (рис. 9-7).

Самыми низкими затратами на сырье характеризуется процесс азотнокислотного разложения апатитового концентрата с последующим вымораживанием нитрата кальция, что обусловлено исключением серной кислоты из этого процесса. Для производства других подобных форм сложных удобрений затраты увеличиваются с ростом расхода H_2SO_4 .

Таблица 9,22. Соотношение продуктов конверсии сульфата кальция и нитрата кальция

Реагент и продукт реакции	Нитроаммофос на базе HNO_3 (с выделением сульфата кальция и конверсией его)	Нитрофос на базе HNO_3 (с кристаллизацией нитрата кальция и конверсией его)	
P_2O_5 (вод.) : P_2O_5 (усв.)	100	50	80
Реагенты:			
сульфат кальция	4,3	—	—
нитрат кальция	—	2,68	3,38
диоксид углерода	1,05	0,82	1,03
аммиак	0,83	0,56	0,71
Продукты конверсии:			
сульфат аммония	3,0	—	—
нитрат аммония	—	2,38	3,10
карбонат кальция	2,86	1,6	2,0

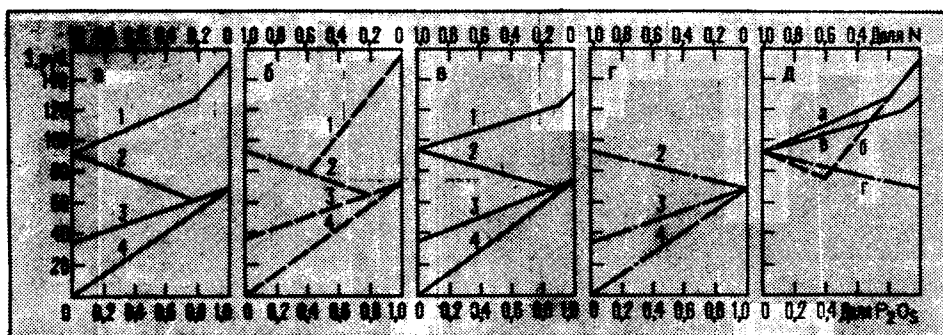


Рис. 9-7. Зависимость затрат на сырье в производстве сложных удобрений в расчете на 1 т действующих веществ от отношения $N:P_2O_5$:

а — нитроаммофос на базе H_3PO_4 ; б — нитроаммофос на базе HNO_3 , полученный с выделением и конверсией $CaSO_4$; в — нитрофос азотосерноокислотный; г — нитрофос азотнокислотный, полученный с вымораживанием и конверсией $Ca(NO_3)_2$; д — сопоставление суммарных затрат по вариантам а—г; 1 — H_2SO_4 ; 2 — HNO_3 ; 3 — NH_3 ; 4 — фосфатное сырье

Не менее важно при сравнении методов производства удобрений сопоставить затраты на переработку сырья. Если расход серной кислоты (или сульфат-иона) уменьшается или она полностью исключается из процесса, возрастают энергозатраты, трудоемкость и фондоемкость процессов переработки фосфатного сырья (рис. 9-8).

Самые высокие затраты на переработку сырья характерны для азотнокислотного метода с вымораживанием нитрата кальция, а наименьшие — для производства азотосерноокислотного нитрофоса, что объясняется отсутствием стадии выделения балластных компонентов. Промежуточное значение затрат ха-

рактерно для процессов производства нитроаммофоса.

Затраты, связанные с хранением и транспортированием удобрений, изменяются обратно пропорционально концентрации действующих веществ в удобрениях. Суммарные приведенные затраты на производство нитроаммофоса и нитрофоса, полученных по разным технологическим вариантам, приведены на рис. 9-9. На этом же рисунке показаны затраты франко-поле на сравниваемые продукты. Конечные выводы, основанные на расчете затрат, связанных с производством и потреблением сложных удобрений, сводятся к следующему. Наименьшие затраты характерны для производства нитроаммофоса — продукта, в котором весь P_2O_5 содержится в виде фосфата аммония; из этих затрат самые низкие приходятся на продукт, полученный азотнокислотным разложением фосфатного сырья с осаждением и конверсией $CaSO_4$. Нитрофосфаты, полученные рассмотренными методами, дороже удобрений на базе фосфорной кислоты.

Проще и надежнее получать фосфаты аммония, которые могут быть использованы непосредственно или служить компонентом для получения продукта с любым соотношением действующих веществ.

Таблица 9.23. Распределение азотсодержащих продуктов на 1 т P_2O_5 в сложном удобрении

Норма расхода HNO_3 , % от стехиометрии	Отношение $N:P_2O_5$					
	1:0,25	1:0,43	1:0,66	1:1	1:1,5	1:3
Азот в нитрофосе						
—	4	2,32	1,5	1	0,66	0,31
Азот в нитрате аммония						
100	—	—	—	—	0,53	1,09
110	—	—	—	0,434	0,72	1,22
120	—	—	—	0,525	0,815	1,32
130	—	—	0,106	0,730	0,93	1,42

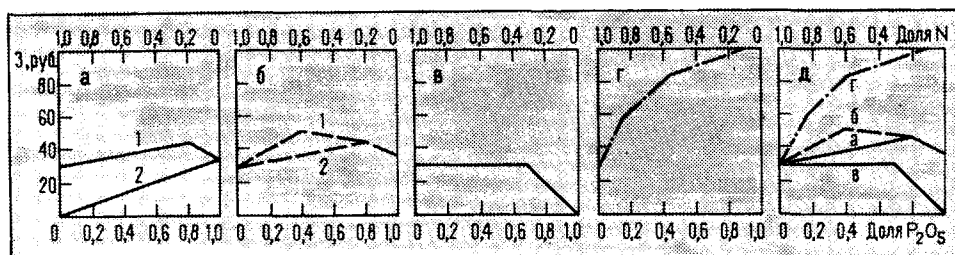


Рис. 9-8. Зависимость затрат на переработку сырья в производстве сложных удобрений в расчете на 1 т действующих веществ от отношения $N:P_2O_5$:

а — нитроаммофос на базе H_3PO_4 (1 — суммарные затраты, 2 — затраты на H_3PO_4); б — нитроаммофос на базе HNO_3 , полученный с выделением и конверсией $CaSO_4$ (1 — суммарные затраты; 2 — затраты без учета конверсии); в — нитрофос азотносернистый; г — нитрофос азотнокислотный, полученный с вымораживанием и конверсией $Ca(NO_3)_2$; д — сопоставление суммарных затрат по вариантам а — г

Приведенные примеры базировались на переработке хибинского апатитового концентрата. Аналогичное соотношение затрат наблюдается и при сравнении азотнокислотного метода разложения с сернокислотным при использовании других видов фосфатного сырья. Так, в табл. 9,24 указаны приведенные затраты на производство и применение 1 т питательных веществ ($N:P_2O_5:K_2O = 1:1:1$) из разных видов фосфатного сырья.

Различие затрат по вариантам обусловлено принятой для расчетов разной стоимостью фосфатного сырья.

Следует отметить, что изменения аппаратного оформления рассматриваемых процессов могут повлиять на конечные результаты расчета,

но принципиально не изменяют представления о сравнительной эффективности методов.

9.4.5. Жидкие комплексные удобрения

При производстве жидких комплексных удобрений из технологической схемы исключаются стадии сушки и гранулирования продуктов, необходимые при производстве твердых туков. Вследствие этого значительно снижаются удельные капитальные затраты и стоимость переработки сырья (в расчете на 1 т удобрений в натуре). Но поскольку ЖКУ менее концентрированные удобрения, чем твердые, то в пересчете на 100 % питательных веществ эта разница существенно сокращается. Стоимость перерабатываемого сырья зависит от вида производимого удобрения и конкретных условий материально-технического снабжения завода.

Жидкие и твердые комплексные удобрения различаются и по агрегатному состоянию, и по концентрации питательных веществ, поэтому при технико-экономическом сравнении этих удобрений необходимо учитывать затраты не только на их производство, но и на хранение, погрузочно-разгрузочные работы, транспортирование и внесение в почву [12].

Из данных, приведенных в табл. 9,25, следует, что затраты

Таблица 9.24. Приведенные затраты на производство и применение некоторых удобрений

Фосфатное сырье	Нитроаммофоска на базе HNO_3 с выделением и конверсией $CaSO_4$	Тукоаммофоса на базе аммофоса
Апатитовые концентраты:		
хибинский	205	200
селегдарский	345	305
ошурковский	270	235
белозиминский	260	225
Фосфориты:		
чилисайский	270	245
каратау марки Р	280	240

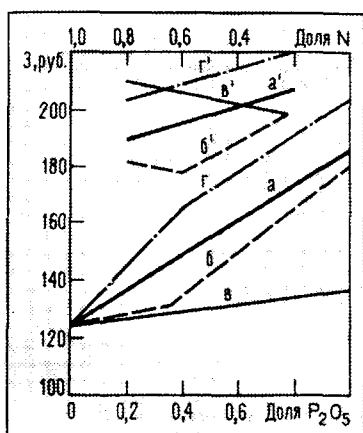


Рис. 9-9. Зависимость приведенных затрат на производство (а — z) и затрат франко-поле (а' — z') для сложных удобрений в расчете на 1 т действующих веществ от отношения N:P₂O₅:

а, а' — нитроаммофос на базе Н₃РO₄; б, б' — нитроаммофос на базе ННО₃, полученный с выделением и конверсией СаSO₄; в, в' — нитрофос азотнокислотный; г, г' — нитрофос азотнокислотный, полученный с вымораживанием и конверсией Са(НО₃)₂

на единицу питательных веществ ЖКУ (франко-поле) на 1—6 % ниже, чем аналогичные затраты на фос-

фаты аммония. Исключение составляет ЖКУ марки 9-9-9, которые дороже нитроаммофоски 17-17-17.

При перевозках ЖКУ автотранспортом на расстояние до 60 км химические заводы могут производить жидкие удобрения на базе экстракционной фосфорной кислоты, уравновешенные до соотношений NPK, необходимых для сельского хозяйства. Для обеспечения районов, удаленных от завода на 200—300 км и более, следует вырабатывать на основе полифосфорной кислоты более концентрированные базисные растворы (10:34:0), доставлять их к местам потребления и на пристанционных складах уравнивать до требуемых соотношений питательных веществ.

При выборе вариантов организации производства жидких комплексных удобрений необходимо учитывать потребность в них, наличие ресурсов фосфорной кислоты на отдельных химических предприятиях и емкостей для хранения жидких удобрений на складах «Союзсельхозхимии».

Таблица 9,25. Приведенные затраты (в %) на производство и применение 1 т питательных веществ в жидких и твердых комплексных удобрениях

Затраты	Экстракционная кислота				Термическая кислота		
	суперфосфорная		ортофосфорная		суперфосфорная	ортофосфорная	
	ЖКУ 10-34-0	аммофос 10-50-0	ЖКУ 9-9-9	нитроаммофоска 17-17-17	ЖКУ 11-37-0	твердые фосфаты аммония	
						16-59-0	19-48-0
На сырье	100	100	100	100	100	101	99
На переработку сырья	100	215	100	102	100	134	200
Итого затрат:	100	108	100	96	100	102	101
На тару, хранение, внесение и автотранспорт	100	120	100	140	100	108	118
На железнодорожные перевозки (1000 км)	100	50	100	50	100	42	48
Итого затраты франко-поле:	100	106	100	98	100	101	102

**1. ДАННЫЕ О МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ**

Здесь приведены данные о материалах, используемых для изготовления технологического оборудования и коммуникаций в производствах фосфорсодержащих удобрений.

1. Буквенные обозначения химических элементов в соответствующих марках сталей по стандартам различных стран [309]

Химический элемент	Страна				Химический элемент	Страна			
	СССР	США	Франция	Япония		СССР	США	Франция	Япония
Al	Ю	—	A	A	Si	C	S	S	—
Pb	—	—	Pb	—	N	A	—	Az	—
B	P	B	B	—	Ti	T	—	T	—
Cr	X	R	C	C, Cr	V	Ф	V	V	—
Co	K	—	K	—	W/Tu ²⁾	B	Tu	W	—
C	У	—	C	C	Zr	Ц	K	Zr	—
Cu	Д	C	U	—	Mn	Г	M	M	—
Nb/Cb ¹⁾	Б	Cb	Nb	—	Mo	M	—	D	M
P	П	—	P	—	Ni	H	N	N	N
S	—	—	F	—					

¹⁾ Колумбий (США). ²⁾ Тунгстен (США).

2. Наименования и составы отечественных коррозионностойких сталей (по ГОСТ 5632—72*)

Марки сталей			Массовая доля элементов, %			
№ марки по ГОСТу	новое обозначение	старое обозначение	C ≤	Si ≤	Mn ≤	Cr
5—3	08X22H6T	0X22H5T (ЭП-53)	0,08	0,8	0,8	21,0—23,0
5—5	08X21H6M2T	0X21H6M2T (ЭП-54)	0,08	0,8	0,8	20,0—22,0
6—22	10X17H13M2T	X17H13M2T (ЭИ-448)	0,10	0,8	2,0	16,0—18,0
6—23	10X17H13M3T	X17H13M3T (ЭИ-432)	0,10	0,8	2,0	16,0—18,0
6—31	12X18H10T	X18H10T	0,12	0,8	2,0	17,0—19,0
6—43	03X21H21M4ГБ	00X20H20M4Б (ЭИ-35)	0,03	0,6	1,8—2,5	20,0—22,0
7—6	06XH28MДT	0X23H28M3Д3T (ЭИ-943)	0,06	0,8	0,8	22,0—25,0
7—7	03XH28MДT	000X23H28M3Д3T (ЭП-516)	0,03	0,8	0,8	22,0—25,0
8—2	XH65MB	0X15H65M16B (ЭП-567)	≤ 0,03	≤ 0,15	≤ 1,0	14,5—16,5
8—25	XH65MBY	ЭП-760	≤ 0,02	≤ 0,10	≤ 1,0	14,5—16,5 ^v
	XH60MB	ЭП-758	≤ 0,03	≤ 0,10	0,15—0,50	23,0—25,0

¹⁾ Основа (основное содержание).

3. Наименование и типичные составы основных зарубежных коррозионно-стойких сталей и сплавов [309—312, 314]

Наименование стали и страна- изготовитель	Массовая доля элементов, %										Другие элементы
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Fe	S	P	
Саникро-28 (Швеция)	≤0,02	≤1,0	≤2,0	27,0	31,0	3,5	1,0	Ост.	≤	≤	—
2RK65 (Швеция)	≤0,02	≤1,8	≤0,45	20,0	25,0	4,5	1,5	.	.	.	—
Уранус-Б-6 (Франция)	≤0,02	≤1,0	≤2,0	19,0— 22,0	24— 27	4— 4,8	1,0— 2,0	Ост.	≤	≤	—
Инкойл 825 (США)	0,03	0,25	0,5	21,5	41,8	3,0	2,25	30,0	0,015	.	Ti—0,9; Al—0,1
Инконель 625 (США)	0,05	0,25	0,25	21,5	Ост.	9,0	—	2,5	0,008	.	Nb+Ta— 3,65; Ti—0,2; Al—0,2
254 SLX (Швеция)	≤0,02	0,5	1,5	20,0	25,0	4,5	1,5	.	.	.	—
Хастеллой G (США)	0,12— 0,05 ¹⁾	1,0 ¹⁾	1,0— 2,0	21,0— 23,5	Ост.	5,5— 7,5	1,5— 2,5 ¹⁾	18,0— 21,0	0,030	0,040	Nb+Ta— 1,75—2,5; W—1,0 ¹⁾ Co—2,5 ¹⁾
Хастеллой C (США)	0,08— 0,12 ²⁾	1,0	1,0	14,5— 17,5	Ост.	15,0— 18,0	—	4,0— 7,0	0,030	0,040	W—3,0— 5,25; V— 0,2—0,4
Карпенер 20 (США)	≤0,06	.	.	19,0— 21,0	28— 30	2,0— 3,0	3,0— 4,0	Ост.	.	.	Nb+Ta— 1,0
316L (США)	≤0,03	≤1,0	≤2,0	16— 18	10— 14	2,0— 3,0	—	Ост.	≤	≤	—
904L (США)	≤0,02	≤0,4	≤1,7	20,0	25,0	4,5	1,5	Ост.	.	.	—

¹⁾ По [314]; по [312]: C — 0,03; Si — 1,5; Cu — 2,0; содержания W и Co не указаны. ²⁾ По другим данным [309] — не более 0,08; Co — 2,5; Ост. — остальное. Точка (·) — нет данных.

Массовая доля элементов, %							
Ni	Ti	Mo	Nb	Fe	S ≤	P ≤	прочие элементы
5,0—6,3	5·C—0,65	—	—	Осн. ¹⁾	0,025	0,035	—
5,5—6,5	0,20—0,40	1,8—2,5	—	Осн.	0,025	0,035	—
12,0—14,0	5·C—0,7	2,0—3,0	—	Осн.	0,02	0,035	—
12,0—14,0	5·C—0,7	3,0—4,0	—	Осн.	0,02	0,035	—
9,0—11,0	5·C—0,8	—	—	Осн.	0,02	0,035	—
20,0—22,0	—	3,4—3,7	C.15—0,8	Осн.	0,02	0,030	—
26,0—29,0	0,5—0,9	2,5—3,0	—	Осн.	0,02	0,035	Cu— 2,5—3,5
26,0—29,0	0,5—0,9	2,5—3,0	—	Осн.	0,02	0,035	Cu— 2,5—3,5
Осн.	—	15,0—17,0	—	≤1,0	≤0,012	≤0,015	W— 3,0—4,5
Осн.	—	15,0—17,0	—	≤0,5	≤0,012	≤0,015	W—3,0—4,5
Осн.	—	16,0—18,0	0,02—0,20	≤0,5	≤0,020	≤0,025	—

4. Оценка коррозионной стойкости металлов в зависимости от скорости коррозии производится по десятибалльной шкале (ГОСТ 13819—68):

Группа стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл	Группа стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	<0,001	1	Пониженно-стойкие	0,1—0,5	6
Весьма стойкие	0,001—0,005	2		0,5—1,0	7
	0,005—0,01	3	Малостойкие	1,0—5,0	8
Стойкие	0,01—0,05	4		5,0—10,0	9
	0,05—0,1	5	Нестойкие	> 10,0	10

Оценка коррозионной стойкости металлов при скорости коррозии 0,5 мм/год и выше производится по группам стойкости, а при скорости коррозии ниже 0,5 мм/год — по баллам. Десятибалльной шкалой коррозионной стойкости не допускается пользоваться при наличии в металле межкристаллитной коррозии и коррозионного растрескивания.

5. Отечественные аналоги некоторых зарубежных коррозионно-стойких сталей

Марка стали		Марка стали	
зарубежная	отечественная	зарубежная	отечественная
Уранус Б6 (Франция)	06ХН28МДТ (ЭИ-943); 03ХН28МДТ (ЭП-516); 03Х21Н21М4ГБ (ЗИ-35)	316L (США)	10Х17Н13М2Т (ЭИ-448); 10Х17Н13М3Т (ЭИ-432)
Саникро-28 (Швеция)	03ХН31МДГБ (ЗИ-81)	904L (США)	03ХН28МДТ (ЭП-516)

6. Коррозионная стойкость сталей и сплава в растворах экстракционной фосфорной кислоты [315]

C _{P₂O₅} , %	t, °C	Скорость коррозии [г/(м ² ·ч)] сталей			C _{P₂O₅} , %	t, °C	Скорость коррозии [(г/(м ² ·ч)] сталей		
		ЗИ-35 ¹⁾	ЭИ-943 ²⁾	ЭИ-448 ³⁾			ЗИ-35 ¹⁾	ЭИ-943 ²⁾	ЭИ-448 ³⁾
24,0	60	0,0044	0,0053	0,036	54,0	60	0,0053	0,0053	0,0286
	70	0,006	0,0205	0,042		70	0,0085	0,0107	0,041
	80	0,014	0,0437	0,0808		80	0,0152	0,0232	0,049
	90	0,0375	0,0697	0,0992		90	0,0196	0,0375	0,058
	100	0,0625	0,1196	0,123		100	0,0268	0,0812	0,0928
	103	0,088	0,108	0,250		120	0,270	0,674	0,802
32,0	60	0,0044	0,032	0,032	72,5	129	1,647	1,760	2,640
	70	0,0107	0,040	0,097		60	0,0027	0,0027	0,0027
	80	0,0196	0,0446	0,175		70	0,0027	0,0027	0,0027
	90	0,0304	0,0634	0,327		80	0,0027	0,0027	0,0027
	100	0,0518	0,123	0,655		90	0,0027	0,0036	0,0062
	105	0,260	0,165	1,200		100	0,0027	0,0116	0,0116
43,0	70	0,0062	0,0357	0,0357	180	120	0,0107	0,0205	0,0134
	80	0,020	0,0303	0,125		130	0,0330	0,0268	0,0196
	90	0,0446	0,067	0,317		140	0,070	0,0786	0,094
	100	0,132	0,135	0,518		150	0,598	0,556	0,352
	110	0,287	0,206	1,437		160	1,030	0,876	1,443
						180	1,290	0,980	1,720

¹⁾ 03Х21Н21М4ГБ; ²⁾ 06ХН28МДТ; ³⁾ 10Х17Н13М2Т.

II. ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ ПРИБОРОВ НА СХЕМАХ АВТОМАТИЗАЦИИ (ПО ОСТ 36-27—27)

1. Основные буквенные обозначения

Измеряемая величина	Обозначение	Функциональные признаки прибора	
		Е	Т
		первичный преобразо- ватель (чув- ствительный элемент)	промежуточ- ное преобра- зование (дистанци- онная пере- дача)
Пламя	B	BE	BT
Плотность	D	DE	DT
Электрическая величина	E	EE	ET
Расход	F	FE	FT
Положение, перемещение, размер	G	GE	GT
Уровень	L	LE	LT
Влажность	M	ME	MT
Давление, вакуум	P	PE	PT
Качество (концентрация, pH, состав)	Q	QE	QT
Скорость, частота	S	SE	ST
Температура	T	TE	TT
Несколько разнородных измеряемых величин	U	UE	—
Вязкость	V	VE	VT
Масса	W	WE	WT
Резерв	X	XE	XT
Пусковая аппаратура	N	—	—
Ручное воздействие	H	—	—
Время, временная программа	K	—	—

Продолжение табл. 1.

Функциональные признаки прибора							
J	I	R	C	S	A	K	Y
автомати- ческое пере- ключение, обегание	пока- зание	регист- рация	регулируе- ние, управ- ление	включение, выключение, переключе- ние	сигнали- зация	станция уп- равления	преобразо- вание вычис- ляемой функции
BJ	BI	BR	BC	BS	BA	BK	—
DJ	DI	DR	DC	DS	DA	DK	DY
EJ	EI	ER	EC	ES	EA	EK	EY
FJ	FI	FR	FC	FS	FA	FK	FY
—	GI	GR	GC	GS	GA	—	GY
LJ	LI	LR	LC	LS	LA	LK	LY
MJ	MI	MR	MC	MS	MA	MK	MY
PJ	PI	PR	PC	PS	PA	PK	PY
QJ	QI	QR	QC	QS	QA	QK	QY
—	SI	SR	SC	SS	SA	SK	SY
TJ	TI	TR	TC	TS	TA	TK	TY
—	UI	UR	UC	US	—	—	UY
VJ	VI	VR	VC	VS	VA	VK	VY
WJ	WI	WR	WC	WS	WA	WK	WY
XJ	XI	XR	XC	XS	XA	XK	XY
—	—	—	—	NS	NA	—	—
—	HI	—	HC	HS	HA	—	—
—	—	—	—	KS	KA	—	—

2. Сочетания буквенных обозначений в зависимости от функций, выполняемых прибором

Измеряемая величина	Регистрация (показание и регистрация)	Показание и регулирование	Регистрация и регулирование (показание, регистрация, регулирование)	Показание и сигнализация	Показание, регистрация и сигнализация
Параметр	R	IC	RC	IA	RA
Температура	TR	TIC	TRC	TIA	TRA
Расход	FR	FIC	FRC	FIA	FRA
Уровень	LR	LIC	LRC	LIA	LRA
Давление	PR	PIC	PRC	PIA	PRA
Плотность	DR	DIC	DRC	DIA	DRA
Качество (анализ, концентрация, pH)	QR	QIC	QRC	QIA	QRA
Скорость	SR	SIC	SRC	SIA	SRA
Масса	WR	WIC	WRC	WIA	WRA
Другие параметры процесса	XR	XIC	XRC	XIA	XRA
Несколько разнородных величин	UR	UIC	URC	UIA	URA
Любая электрическая величина	ER	EIC	ERC	EIA	ERA

Продолжение табл. 2

Показание, регистрация, регулирование и сигнализация	Показание, регистрация и автоматическое переключение	Показание и суммирование (q)	Регистрация и суммирование (q)	Показание, сигнализация и аварийное включение (выключение)	Регистрация, сигнализация и аварийное включение (выключение)	Показание, регистрация, регулирование, сигнализация, включение (выключение)
RCA	JR	qI	qR	ISA	RSA	RCSA
TRCA	TJR	—	—	TISA	TRSA	TRCSA
FRCA	FJR	FqI	FqR	FISA	FRSA	FRCSA
LRCA	LJR	—	—	LISA	LRSA	LRCSA
PRCA	PJR	—	—	PISA	PRSA	PRCSA
DRCA	DJR	—	—	DISA	DRSA	DRCSA
QRCA	QJR	—	—	QISA	QRSA	QRCSA
SRCA	—	—	—	SISA	SRSA	SRCSA
WRCA	WJR	WqI	WqR	WISA	WRSA	WRCSA
XRCA	XJR	XqI	XqR	XISA	XRSA	XRCSA
—	—	UqI	UqR	UISA	URSA	URCSA
—	—	EqI	EqR	—	—	—

III. ОПТОВЫЕ ЦЕНЫ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ УДОБРЕНИЙ [40]

Удобрение	ГОСТ или ТУ	Содержание P_2O_5 (усв.), %	Отпускная цена, руб. за 1 т	
			в натуре	в пересчете на P_2O_5
Простые водорастворимые удобрения				
Суперфосфат простой порошковидный из апатитового концентрата	ТУ 113-08-529—83	≥ 19	33,00	173,70
Суперфосфат простой порошковидный сушеный нейтрализованный из апатитового концентрата	ТУ 6-08-310—79 (с изм. № 1)	20 ± 1	39,00	195,00 (ср.) ¹⁾
Суперфосфат простой гранулированный из апатитового концентрата:	ГОСТ 5956—78 * (с изм. № 1)			
без добавки микроэлементов		20 ± 1	42,00	210,00 (ср.) ¹⁾
с добавками микроэлементов:				
бора [В (вод.) $0,2 \pm 0,05\%$]		20 ± 1	51,00	255,00 (ср.) ¹⁾
марганца [Мп (вод.) $1,5 \pm 0,5\%$]		19 ± 1	46,50	242,10 (ср.) ¹⁾
молибдена [Мо (вод.) $0,13 \pm 0,03\%$]		20 ± 1	66,00	330,00 (ср.) ¹⁾
Суперфосфат двойной гранулированный:	ГОСТ 16306—80			
марка А		49 ± 1	158,00	322,50 (ср.) ¹⁾
марка Б:				
1-й сорт		46 ± 1	148,50	322,80 (ср.) ¹⁾
2-й сорт		43 ± 1	139,00	323,30 (ср.) ¹⁾
Суперфосфат двойной гранулированный с добавками микроэлементов [В (вод.) $0,4 \pm 0,05\%$, Мо (вод.) $0,2 \pm 0,03\%$]:	ТУ 6-08-315—80 (с изм. № 1—3)			
высший сорт		≥ 43	150,00	348,80
1-й сорт		≥ 42	146,50	348,80
Суперфосфат простой аммонизированный из фосфоритов Каратау ($\geq 1,5\% N$):	ТУ 113-08-571—85			
гранулированный		15 ± 1	42,00	280,00 (ср.) ¹⁾
сушеный		15 ± 1	38,00	253,30 (ср.) ¹⁾
Фосфорное удобрение медленного действия:	ТУ 6-08-469—80 (с изм. № 1)			
высший сорт		≥ 41 ²⁾	133,00	324,40
1-й сорт		≥ 38 ²⁾	123,00	323,70
Простые водонерастворимые удобрения				
Преципитат удобрительный ⁴⁾	ТУ 6-17-765—84	≥ 38	57,00	150,00
Преципитат удобрительный на основе экстракционной фосфорной кислоты ^{3), 4)}	ТУ 113-08-513—82	44 ± 1	146,00	331,80 (ср.) ¹⁾
Мука фосфоритная:	ГОСТ 5716—74 * (с изм. № 1—3)			
1-й сорт		29 ± 1	33,80	116,60 (ср.) ¹⁾
2-й сорт		23 ± 1	27,50	119,60 (ср.) ¹⁾
3-й сорт		20 ± 1	23,35	116,75 (ср.) ¹⁾
Шлак фосфатный сталеплавильный для удобрений:	ТУ 14-11-176—78 (с изм. № 1)			
марка ШФ-10		≥ 10	9,00	90,00
марка ШФ-7		≥ 7	6,30	90,00
Сложные удобрения ($N + P_2O_5 + K_2O$)				
Аммофос:	ГОСТ 18918—85			
марка А:				
высший сорт		64	233,50	364,80
1-й сорт		62	224,50	362,10
марка Б:				
высший сорт		55	197,50	359,10
1-й сорт		52	188,50	362,50

Удобрение	ГОСТ или ТУ	Содержание N + P ₂ O ₅ + K ₂ O, %	Отпускная цена, руб. за 1 т	
			в натуре	в пересчете на N + P ₂ O ₅ + K ₂ O
Аммофос удобрительный ³⁾	ТУ 95.255—80 (с изм. № 1)	≥ 51	170,00	333,30
Аммофос порошковидный из апатитового концентрата	ТУ 113-08-548—83	61	170,50	279,50
Аммофосфат	ТУ 113-08-552—84	43	163,00	379,1
Диаммонийфосфат	ТУ 113-08-556—84	64,5	221,00	342,64
Диаммофоска:	ТУ 113-08-569—85			
марка 9-25-25		60,5	150,00	248,90
марка 10-30-20		61,5	165,00	268,30
Нитроаммофоска ⁴⁾ :	ГОСТ 19691—84			
марка А (1:1:1)		52,5	126,00	240,00
марка Б (1:1,5:1,5)		52,5	129,00	245,70
Нитроаммофос ⁴⁾ :	ТУ 6-08-433—79 (с изм. № 1)			
марка А (1:1:0)		≥ 46	152,00	330,40
марка Б (1:1,5:0)		≥ 40	127,00	317,50
марка В (1:0,8:0)		≥ 45	149,00	331,10
Азофоска:	ТУ 113-03-466—85			
марка 1:1:0		44	145,00	329,50
марка 2:1:0		39	96,00	246,20
марка 1:1:1		48	117,00	243,80
марка 2:1:1		44	110,00	250,00
Нитрофос	ОСТ 95.11—77 (с изм. № 1—4)			
уравновешенный		44 ¹⁾	125,00	284,10
марка А		40 ¹⁾	105,00	262,50
марка Б		38 ¹⁾	95,00	250,00
Нитрофоска:				
из хибинского апатитового концентрата	ГОСТ 11365—75 (с изм. № 1)	≥ 32	61,00	190,60
из ковдорского апатитового концентрата	ТУ 113-08-526—82 (с изм. № 1)	≥ 30	61,00	203,30
Сложно-смешанные удобрения				
Удобрение сложно-смешанное гранулированное:	ТУ 113-08-522—82			
марка 1:1:1		31,5 ¹⁾	76,00	241,30
марка 1:1:1 (с бором) (0,1 ± 0,04 %)		31,5 ¹⁾	83,00	263,50
Удобрение фосфорнокалийное прессованное (марка 0:1:1)	ТУ 113-08-549—83	≥ 28	52,00	185,70
Удобрение для теплиц ⁴⁾ :	ТУ 6-08-454—80 (с изм. № 1)			
марка А (и MgO ≤ 6 %)		≥ 41	246,00	600,00
марка Б		≥ 42	186,00	442,90
марка В		≥ 46	206,00	447,80
Удобрение комплексное с микроэлементами ⁴⁾ :	ТУ 6-15-1133—78 (с изм. № 1,2)			
марка К (и Mg ≥ 2,0 %)		≥ 29	160,00	551,70
марка У (и Mg ≥ 0,35 %)		≥ 28,35	160,00	564,40
Жидкие комплексные удобрения				
ЖКУ:	ТУ 6-08-414—78 (с изм. № 1—3)			
марка 10-34-0		≥ 44	177,00	402,30
марка 8-24-0		≥ 32	127,00	396,90

¹⁾ Для среднего содержания P₂O₅. ²⁾ P₂O₅ (общ.). ³⁾ На базе фосфорной кислоты, образующейся в качестве отхода. ⁴⁾ Все цены, кроме отмеченных ⁴⁾, для твердых удобрений, отгружаемых навалом. Отмеченные ⁴⁾ — для твердых удобрений, отгружаемых в мешках.

IV. НЕКОТОРЫЕ ИЗ ОСНОВНЫХ ПРАВИЛ И НОРМ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ

Инструкция о составе, порядке разработки, согласования и утверждения проектно-сметной документации на строительство предприятий, зданий и сооружений [289].

Правила безопасности для производств основной химической промышленности. М., Недра, 1980.

Правила безопасности для неорганических производств азотной промышленности. М., Недра, 1977.

Правила безопасности для производств фосфора и его неорганических соединений. М., Недра, 1980.

Правила безопасности для наземных складов синтетического жидкого аммиака. М., Недра, 1979.

Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий СН 245—71. М., Стройиздат, 1972 [290].

Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением. М., Металлургия, 1975.

Сборник правил по котлонадзору. М., Недра, 1977.

Правила безопасности в газовом хозяйстве. М., Недра, 1980.

Правила устройства и безопасной эксплуатации трубопроводов для горючих, токсичных и сжиженных газов (ПУГ—69). М., Недра, 1970.

Правила устройства и безопасной эксплуатации трубопроводов пара и горячей воды. М., Недра, 1977.

Противопожарные нормы проектирования зданий и сооружений. СНиП П-2—80. М., Стройиздат, 1981.

Правила безопасности во взрывоопасных и взрывопожароопасных химических и нефтехимических производствах (ПБВХП—74). М., Недра, 1976.

Правила пожарной безопасности при эксплуатации предприятий химической промышленности. ВНЭ 5—79. М., Химия, 1981.

Производственные здания промышленных предприятий. СНиП П-90—81. М., Стройиздат, 1982.

Генеральные планы промышленных предприятий. СНиП П-89—80. М., Стройиздат, 1981.

Внутренний водопровод и канализация зданий. СНиП П-30—76. М., Стройиздат, 1977.

Отопление, вентиляция и кондиционирование воздуха. СНиП П-33—75 *. М., Стройиздат, 1982.

Правила устройства электроустановок ПУЭ-76. М., Энергоиздат, 1981.

Инструкция по проектированию силового и осветительного электрооборудования промышленных предприятий. СН 357—77. М., Стройиздат, 1977.

Методические указания по определению стоимости строительства предприятий, зданий и сооружений и составлению сметных расчетов и смет. М., Стройиздат, 1985 [303].

1. Материалы XXVII съезда КПСС. М.: Политиздат, 1986. 352 с. 2. Артюшин А. М., Державин Л. М. Краткий справочник по удобрениям. М.: Колос, 1971. 288 с.: ил.; 2-е изд. М.: Колос, 1984. 208 с.: ил. 3. Соколовский А. А., Унанянц Т. П. Краткий справочник по удобрениям. М.: Химия, 1977. 376 с.: ил. 4. Справочная книга по химизации сельского хозяйства/Под ред. В. М. Борисова. М.: Колос, 1980. 560 с. 5. Классен В. И. Обогащение руд (химического сырья). М.: Недра, 1979. 239 с.: ил. 6. Петрищев А. Г.//ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1983. Т. 28. № 4. С. 2—5. 7. Новиков А. А., Чуб И. Ф.//Агрохимия. 1982. № 12. С. 36—44. 8. Меньшов В. М.//ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1982. № 3. С. 10—16. 9. Копылов В. А.//Агитатор. М.: Правда, 1982. № 3. С. 21—23. 10. Новиков А. А., Чуб И. Ф.//ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1983. Т. 28. № 4. С. 11—16.

11. Методические указания по определению экономической эффективности удобрений и других средств химизации, применяемых в сельском хозяйстве. М.: Колос, 1979. 31 с. 12. Цыпина Э. И. и др. Экономика производства минеральных удобрений/Э. И. Цыпина, Ю. А. Забелешинский, Т. П. Унанянц. М.: Химия, 1975. 280 с. 13. Народное хозяйство СССР в 1983 г. Статистический ежегодник ЦСУ СССР. М.: Финансы и статистика, 1986. 655 с. 14. Забелешинский Ю. А. и др. Эффективность производства и применения минеральных удобрений/Ю. А. Забелешинский, Н. С. Корогодов, Э. И. Цыпина. М.: Химия, 1980. 272 с.: ил. 15. Унанянц Т. П. Химические товары для сельского хозяйства: Справочник. М.: Химия, 1974. 240 с. 16. Комплексная программа химизации народного хозяйства СССР на период до 2000 года. М.: Политиздат, 1985. 32 с. 17. Горбачев М. С. Коренной вопрос экономической политики партии. М.: Политиздат, 1985. 32 с. 18. Ефимов В. М. и др. Система применения удобрений/В. М. Ефимов, И. Н. Донских, Г. И. Синицын. М.: Колос, 1984. 272 с. 19. Карцева Л. Н., Смирнова Н. Н., Феоктистова Л. С.//Агрохимия. 1983. № 10. С. 133—142. 20. Позин М. Е. Технология минеральных удобрений, 5-е изд. Л.: Химия, 1983. 335 с.: ил.

21. Ангелов А. И. Состояние сырьевой базы фосфатно-туковой промышленности: Обзор. информ. М.: НИИТЭХИМ, 1980. 40 с. 22. Унанянц Т. П. Химизация сельского хозяйства в СССР и за рубежом. М.: Химия, 1981. 192 с. 23. Becker P. Phosphates a. Phosphoric Acid. New York — Basel: Marcel Dekker, Inc., 1983. 585 p. 24. Переработка

фосфоритов Каратау/Под ред. М. Е. Позина. Л.: Химия, 1975. 272 с. 25. Кармышов В. Ф. Химическая переработка фосфоритов. М.: Химия, 1983. 304 с. 26. Шерешевский А. И. Требования промышленности к качеству минерального сырья. Фосфатное сырье (апатиты и фосфориты): Справочник для геологов. М.: Госгеологиздат. 1959. Вып. 14. 44 с. 27. Ратобыльская Л. Д., Бойко Н. Н., Кожевников А. О. Обогащение фосфатных руд. М.: Недра, 1979. 261 с.: ил. 28. Производство и применение фосфорсодержащих удобрений и полупродуктов для их получения. Тр. НИУИФ./М.: 1984. Вып. 245. 385 с. 29. Андреев М. В., Забелешинский Ю. А., Цыпина Э. И.//Тр. НИУИФ. М.: 1979. Вып. 235. С. 155—162. 30. Справочные материалы по физико-техническим свойствам пылевидных порошковых грузов: Тр. ЛИВТ/Л.: 1969. 124 с.

31. Раков В. А., Базурин Н. Б.//Тр. НИУИФ. М.: 1974. Вып. 224. С. 3—33. 32. Зенков Р. Л.//Тез. докл. науч.-техн. совещ. по транспортированию и хранению порошководного фосфатного сырья для производства минеральных удобрений. М.: ГОСИНТИ, 1962, Ч. 2. С. 3—12. 33. Зенков Р. Л. Механика насыпных грузов. М.: Машиностроение, 1964. 280 с.: ил. 34. Пестов Н. Е. Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных продуктов. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 239 с.: ил. 35. Кононов В. А., Эвенчик С. Д., Бродовский Н. Р. Современное состояние и пути развития складского хозяйства производства фосфорных удобрений (тез. докл.). М.: ВСНТО, 1960. 8 с. 36. Кононов В. А., Эвенчик С. Д., Бродовский Н. Р., Нейбург И. Г. Тез. докл. науч.-техн. совещ. по транспортированию и хранению порошководного фосфатного сырья для производства минеральных удобрений. М.: ГОСИНТИ, 1962. Вып. 1. С. 1—13. 37. Кононов В. А. и др. Механизация погрузочно-разгрузочных и складских работ на промышленных предприятиях/В. А. Кононов, С. Д. Эвенчик, Н. Р. Бродовский. Под ред. И. А. Беляцкого. М.: Изд-во экономической литературы, 1963. С. 48—67.: ил. 38. Технология фосфора/Под ред. В. А. Ершова и В. Н. Белова. Л.: Химия, 1979. 336 с.: ил. 39. Прейскурант № 05-01. Оптовые цены на химическую продукцию общепромышленного назначения (с 1.01.82 г.). М.: Прейскурантиздат, 1980. 189 с. 40. Прейскурант № 05-07. Оптовые цены на минеральные удобрения и химические средства защиты растений (с 1.01.82 г.). М.: Прейскурантиздат, 1980. 47 с.

41. Васильев Б. Т., Отвагина М. И. Технология серной кислоты. М.: Химия, 1985. 385 с. 42. Справочник сернокислотчика/Под

ред. М. К. Малина. 2-е изд. М.: Химия, 1971. 744 с.: ил. 43. Атрощенко В. И., Каргин С. И. Технология азотной кислоты. 3-е изд. М.: Химия, 1970. 494 с. 44. Технология аммиачной селитры/Под ред. В. М. Олевского. М.: Химия, 1978. 311 с. 45. Справочник азотчика. М.: Химия, 1969. Т. 2. 445 с.: ил. 46. Технология калийных солей/Под ред. В. В. Печковского. Минск: Высшая школа, 1968. 264 с.: ил. 47. Анспок П. И. Микроудобрения: Справочная книга. Л.: Колос, 1978. 272 с.: ил. 48. Кувшинников И. М. и др./Тр. НИУИФ. М.: 1979. Вып. 235. С. 168—174. 49. Промышленный транспорт: Справочник проектировщика/Под ред. А. С. Гельмана и С. Д. Чубарова. М.: Стройиздат, 1984. 415 с. 50. Воробьев А. А., Матвеев А. И., Носко Г. С. и др. Пневмотранспортные установки: Справочник. Л.: Машиностроение, 1969. 200 с.

51. Дьячков В. К. Тез. докл. науч.-техн. совещ. по транспортированию и хранению порошкового фосфатного сырья для производства минеральных удобрений. М.: ГОСИНТИ, 1962. Ч. 2. С. 29—34. 52. Кувшинников И. М., Фролкина В. А., Троицкая С. А./Тр. НИУИФ. М.: 1977. Вып. 231. С. 114—121. 53. Кувшинников И. М., Троицкая С. А., Фролкина В. А./Тр. НИУИФ. М.: 1977. Вып. 231. С. 122—125. 54. МПС СССР. Правила перевозок грузов. М.: Транспорт, 1985. Ч. 1. 384 с. 55. Непорожний П. С./Известия, № 98. 1984. 7 апр. 56. Термическая фосфорная кислота, соли и удобрения на ее основе/Под ред. Н. Н. Постникова. М.: Химия, 1976. 335 с.: ил. 57. Постников Н. Н. Термическая фосфорная кислота. М.: Химия, 1970. 304 с. 58. Семененко Н. Н., Сидельковский П. Н., Юрнев В. Н. Котельные установки промышленных предприятий. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1960. 392 с. 59. Бродский А. А. Технология переработки элементарного фосфора на фосфорную кислоту, удобрения и кормовые средства. Дис... д-ра техн. наук. М., 1980. 330 с. 60. Михайлин А. Д., Маркова М. Л., Постников Н. Н./Хим. пром. 1973. № 7. С. 520—521.

61. Рамм В. М. Абсорбция газов. М.: Химия, 1966. 708 с. 62. Рид С., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Пер с англ./Под ред. И. П. Плановского. М.: Недра, 1964. 334 с. 63. Бродский А. А., Клеиницкий А. И., Постников Н. Н./Тр. Всесоюз. отраслевого совещ. работников фосфорной пром-сти. М.: МХП, 1968. С. 165—176. 64. Френкель Я. И. Собр. трудов. М.: Изд-во АН СССР, 1959. Т. 3. 923 с. 65. Грин Х., Лейн В. Аэрозоли — пыли, дымы, туманы: Пер с англ./Под ред. Н. А. Фукса. Л.: Химия, 1969. 427 с. 66. Амелин А. Г. Теоретические основы образования тумана при конденсации пара. М.: Химия, 1966. 294 с. 67. Бродский А. А., Постников Н. Н., Френкель М. Г. и др./ДАН СССР. 1969. Т. 189. № 5. С. 1055—1057. 68. Бродский А. А., Постников Н. Н./Фосф. пром-сть. 1969. № 1.

С. 15—17. 69. Бродский А. А., Постников Н. Н./Тр. НИУИФ. 1969. Вып. 211. С. 24—35. 70. Бродский А. А., Постников Н. Н./Коллоид. ж. 1973. Т. 35. № 2. С. 331—332.

71. Фукс Н. А. Механика аэрозолей. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 351 с. 72. Brink F. A., Constant C. E./Ind. Eng. Chem., 1958. V. 50. № 8. P. 1157. 73. Ужов В. Н., Мягков Б. Н. Очистка промышленных газов фильтрами. М.: Химия, 1970. 320 с. 74. Исаков С. И./Фосф. пром-сть. 1970. № 3. С. 20—22. 75. Постников Н. Н., Бродский А. А., Клеиницкий А. И./Фосф. пром-сть. 1971. № 5. С. 12—14. 76. Бланкштейн В. А., Бродский А. А. Эксплуатация производств термической фосфорной кислоты. Л.: Химия, 1973. 76 с. 77. Постников Н. Н., Леви Б. И., Френкель М. Г. и др./Тр. НИУИФ. 1968. Вып. 209. С. 79—85. 78. Копылев Б. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. Л.: Химия, 1972. 311 с.: ил.; 2-е изд. Л.: Химия, 1981. 221 с.: ил. 79. Inform. chim. 1983. № 240—241. P. 133—150. 80. Inform. chim. 1981. № 211. P. 139—144.

81. Классен П. В. и др./Исследования в области производства экстракционной фосфорной кислоты. М., 1982. Вып. 241. С. 5—15 (Тр. НИУИФ). 82. Разработка способов совершенствования производств экстракционной фосфорной кислоты. Обзорн. информ. НИУИФ. М.: НИИТЭХИМ, 1984. 42 с. 83. Хрипунов Н. Ф., Куртева О. И., Репенкова Т. Г. и др./Исследования в области производства экстракционной фосфорной кислоты. М., 1982. Вып. 241. С. 17—23 (тр. НИУИФ). 84. Воскресенский С. К. и др./Тр. НИУИФ. 1971. Вып. 215. С. 3—14. 85. Nordengren S., Francia J., Nordengren R. The First Installation of a Phosphoric Acid Plant According to the Anhydrite Method at Vercelli, Italy. The Fertilizer Society, Proceedings N. 33. London, 1955. 27 p. 86. Parkinson G./Chem. Eng. 1982. Sept. P. 66—67. 87. Симпозиум по удобрениям. НПО «Минудобрения» и фирма «DAVY McKEE, Ltd.» М., ноябрь, 1982. С. 272. 88. Кононов В. А., Эвенчик С. Д./ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1961. Т. 6. № 1. С. 2—15. 89. Голубятников В. А., Шувалов В. В. Автоматизация производственных процессов в химической промышленности. М.: Химия, 1985. 350 с. 90. Новиков А. А., Эвенчик С. Д./Использование фосфогипса в народном хозяйстве. М., 1983. Вып. 243. С. 7—17 (Тр. НИУИФ).

91. Использование гипсосодержащих отходов в производстве строительных материалов. Обзорн. информ. М.: ВНИИЭСМ, 1985. 50 с. 92. Wetering. The Utilization of Phosphogypsum. Proc. N 208 the Fertilizer Soc. London, 1982. 28 p. 93. Phosphogypsum. Proc. of the Intern. Symp. on Phosphogypsum. Lake Buena Vista, Florida, 5—7 November

1980 (two volumes). 661 p. 94. Меренкова Т. М., Тихонова Р. А. // Хим. пром. за рубежом. 1980. № 3 (207). С. 14—31. 95. Phosphorus a. Potassium. 1977. № 87. Р. 37—39; 1977. № 89. Р. 36—44; 1978. № 94. Р. 24—39; 1978. № 96. Р. 30—39; 1980. № 105. Р. 30—31; 1980. № 106. Р. 36—43; 1981. № 113. Р. 23—26; 1981. № 116. Р. 32—35. 96. Кунин В. С., Семенов Н. А. // ЖХП. 1975. № 1. С. 60—63. 97. Класен П. В., Куртева О. И., Гриневич А. В. // Использование фосфогипса в народном хозяйстве. М., 1983. Вып. 243. С. 157—162 (Тр. НИУИФ). 98. Самигулина Л. И., Шуб Б. И. // Там же. С. 163—167. 99. Блохин Ю. Н., Бондаренко М. В., Катунина А. Б. // Там же. С. 32—38. 100. Эвенчик С. Д., Девятых В. А., Лешукова Н. В. и др. // Приемы и методы совершенствования мелiorации солонцов. М.: Минсельхоз СССР, 1970. С. 201—209.

101. Приготовление смесей на основе фосфогипса для известкования кислых почв. Л.: Науч.-исслед. и проектно-технол. ин-т механизации и электрификации сельского хозяйства Нечерноземной зоны РСФСР, 1985. 29 с. 102. Прокошева М. А., Торина Н. А. // Химия в сельск. хоз-ве. 1980. № 11. С. 56—60. 103. Григорян Г. О., Караханян С. С., Багинова Л. Г. // Арм. хим. ж. 1969. Т. 23. № 10. С. 950—954. 104. Толочкова М. Г. и др. // Тр. НИИ цемента. М.: Стройиздат, 1977. Вып. 33. С. 91—99. 105. Васильев А. В. // Цемент. 1974. № 14. С. 13—14. 106. Макаров Н. И. и др. // Цемент. 1979. № 10. С. 17—18. 107. Запольский С. В. и др. // Использование фосфогипса в народном хозяйстве. М., 1983. Вып. 243. С. 96—101 (Тр. НИУИФ). 108. Воробьев Х. С. Гипсовые вяжущие и изделия. М.: Стройиздат, 1983. 201 с. 109. Волженский А. В., Ферронская А. В. Гипсовые вяжущие и изделия. М.: Стройиздат, 1974. 328 с. 110. Гордашевский П. Ф., Плетнев В. П., Золотарская Е. И. // Тр. ВНИИСтрома, 1982. № 48 (76). С. 20—25.

111. Казилюнас А. А., Стонис С. М., Вектарис Б. Ю., Кукляскас А. И. // Исследования строительных материалов. Вильнюс: Моклас, 1983. С. 3—10. 112. Иваницкий В. В., Клыкова Л. Я., Плетнев В. П., Бобков Е. А. // Обзор. информ. М.: ВНИИЭСМ, 1982. Вып. 2. С. 33—51. 113. Ахмедов М. А., Атакузиев Т. А. Фосфогипс. Ташкент: ФАН, 1980. 112 с. 114. Kendron T. J., Lloyd G. M. // Phosphorus a. Potassium. 1985. № 137. Р. 33—36. 115. Борисов В. М., Погодилова Е. Г., Борисова С. И. // Использование фосфогипса в народном хозяйстве. М., 1983. Вып. 243. С. 18—31 (Тр. НИУИФ). 116. Swift W. M., Wheelock T. D. // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1975. V. 14. № 3. Р. 323—327. 117. Наркевич И. П., Печковский В. В. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ. М.: Химия, 1984. 239 с. 118. Чепе-

левский М. Л., Бруцкус Е. Б. Суперфосфат. Физико-химические основы производства. М.: Госхимиздат, 1958. 272 с.: ил. 119. Позин М. Е. Технология минеральных солей. 4-е изд. Л.: Химия, 1974. Ч. 2. 1556 с.: ил. 120. Соколовский А. А., Яшке Е. В. Технология минеральных удобрений и кислот. М.: Химия, 1971. 254 с.: ил.

121. Набиев М. Н., Вишнякова А. А. Аммонизированный суперфосфат из фосфоритов. Каратау. Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1960. 177 с.: ил. 122. Ваггаман В. Фосфорная кислота, фосфаты и фосфорные удобрения. Пер. с англ./Под ред. А. И. Шерешевского. М.: Госхимиздат, 1957. 724 с.: ил. 123. Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск: Наука, 1979. 240 с.: ил. 124. Демин В. С. Производство фосфоритной муки, суперфосфата и кремнефтористого натрия. М.: Госхимиздат, 1955. 191 с.: ил. 125. Расчеты по технологии неорганических веществ/М. Е. Позин, Б. А. Копылев, Т. В. Бельченко и др. Л.: Химия, 1966. 640 с.: ил. 126. Кочетков В. Н. Гранулирование минеральных удобрений. М.: Химия, 1975. 224 с.: ил. 127. Кузнецов С. В. Автоматизация производства суперфосфата. М.: Химия, 1966. 99 с.: ил. 128. Рогинский Г. А. Дозирование сыпучих материалов. М.: Химия, 1978. 176 с.: ил. 129. Коррозия и защита химической аппаратуры/Под ред. А. М. Сухотина и В. С. Зотикова. М.: Химия, 1970. Т. 4. 272 с.: ил. 130. Лыков М. В. Сушка в химической промышленности. М.: Химия, 1970. 429 с.

131. Сиденко П. М. Измельчение в химической промышленности. М.: Химия. 1978. 368 с.: ил. 132. Производство двойного суперфосфата/В. А. Копылов, Т. И. Завертеева, А. М. Андрейченко, Я. П. Буслакова. М.: Химия, 1976. 192 с.: ил. 133. Соколовский А. А. Технология минеральных удобрений. М.: Химия, 1966. 304 с.: ил. 134. Суперфосфат: Пер. с англ./Под ред. А. А. Соколовского. М.: Химия, 1969. 336 с.: ил. 135. Позин М. Е., Копылев Б. А. Новые методы получения минеральных удобрений. М.: Госхимиздат, 1962. 234 с.: ил. 136. Гидротермическая переработка фосфатов на удобрения и кормовые средства/Вольфович С. И., Ионас А. А., Илларионов В. В. и др. Под ред. акад. С. И. Вольфовича. М.: Химия, 1964. 172 с.: ил. 137. Набиев М. Н. и др. Конденсированные фосфаты и удобрения на их основе/Набиев М. Н., Беглов Б. М., Здуков А. Т. Ташкент: ФАН, 1974. Т. 3. 240 с.: ил. 138. Жданов Ю. Ф. Химия и технология полифосфатов. М.: Химия, 1979. 240 с.: ил. 139. Гладушко В. И. Исследование дегидратированных фосфатов кальция и разработка технологии получения концентрированных удобрений на их основе: Дис. д-ра техн. наук. Киев, 1969. 313 с. 140. Берзинь Р. Я., Седмал У. Я., Вайвалд А. Я. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1963. № 6. С. 663.

141. Ионасс А. А., Сидельковский Л. Н.// Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей. М.: Наука, 1966. С. 182. 142. Phosphorus a. Potassium, 1978, N 94. P. 56. 143. Борисов В. М. и др. Физико-химические основы получения сложных фосфорсодержащих удобрений/В. М. Борисов, Ю. В. Ажикина, А. В. Гольцов. М.: Химия, 1983. 141 с.: ил. 144. Кочетков В. Н. Фосфорсодержащие удобрения. Справочник. М.: Химия, 1982. 400 с. 145. Lenfesty F. A., Brosher I. C.//J. Chem. Eng. Data. 1960. V. 5. № 2. P. 152—154. 146. Борисов В. М., Ажикина Ю. В.//Хим. пром. 1977. № 10. С. 36. 147. Ацтия Л. Э.//Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1974. № 2. С. 161—166. 148. Жданов Ю. Ф. Химия и технология полифосфатов. М.: Химия. 1972. 272 с. 149. Красильникова И. Г., Уваров А. В., Конюхова Е. Б. и др.//Геология и разведка месторождений фосфоритных руд. М.: 1985. Вып. 64. С. 139—149. (Тр. ГИГХС). 150. Соколовский А. А., Яхонтова Е. Л. Применение равновесных диаграмм растворимости в технологии минеральных солей. М.: Химия, 1982. 263 с.

151. Кармышов В. Ф. и др.//Реф. информ. НИУИФ. 1975. Вып. 8. С. 8. 152. Akiama T., Ango I.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1972. V. 45. № 9. P. 2915—2920. 153. Farr T. D., Fleming I. D.//J. Chem. Eng. Data. 1965. V. 10. № 1. P. 20—21. 154. Дохолова А. Н. и др. Производство и применение аммофоса./А. Н. Дохолова, В. Ф. Кармышов, Л. В. Сидорина. М.: Химия, 1977. 240 с. 155. Phosphorus a. Potassium. 1968. № 38. P. 27. 156. Андо Д., Акияма Т.//Kogei Kagaku dzasshi. 1965. V. 68. № 6. P. 1056—1061. 157. Бруцкус Е. Б., Шпунт С. Я.//Тр. НИУИФ. 1977. Вып. 231. С. 35—45. 158. Евдокимова Л. И. Разработка процессов получения комплексных удобрений на основе порошковых фосфорсодержащих компонентов. Дис... канд. техн. наук. М., 1984. 187 с. 159. Кононов А. В.//Тр. НИУИФ. 1979. Вып. 235. С. 82—97. 160. А. с. 735586 СССР, МКИ С 05В 7/00.

161. Гришаев И. Г. и др.//Хим. пром-сть. № 6. 1984. С. 346—347. 162. Борисов В. М., Бродский А. А.//ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1983. Т. 28. № 4. С. 41—47. 163. А. с. 565904 СССР, МКИ С 05В 7/00. 164. Лыков М. В.//Тр. НИИ по удобр. и инсектофунгицидам. 1979. Вып. 235. С. 108—112. 165. Варфоломеев В. А., Митрофанов А. Д.//Тр. НИИ по удобр. и инсектофунгицидам. 1980. Вып. 237. С. 77—84. 166. Каршошкин А. Д., Шаповалова О. Г., Киприянов Ю. И.//Хим. пром-сть. 1979. № 1. С. 40. 167. Каршошкин А. Д., Шаповалова О. Г.//Теор. основы хим. технол. 1979. Т. 5. С. 681. 168. Пат. 727276 Бельгия. 169. Новиков А. А., Суетинов А. А., Микаев Б. Г.//Тр. НИУИФ. 1984. Вып. 245. С. 93—100. 170. Кармышов В. Ф., Янишевский Ф. В., Подколзина Г. В. и др.

Новые формы фосфорсодержащих удобрений и удобрений пролонгированного действия. Сер. «Общепромышленные вопросы». М.: НИИТЭХИМ, 1984. 26 с.

171. Spray Fluidizer Saves Time a Energy Murtensen, A/S Niro Atomizer, 1970. 172. Лыков М. В.//Тр. НИИ по удобр. и инсектофунгицидам. 1980. Вып. 237. С. 7. 173. Гришаев И. Г., Раков В. А.//Тр. НИИ по удобр. и инсектофунгицидам. 1979. Вып. 235. С. 121—126. 174. Бенедек П., Ласло А. Научные основы химической технологии. Л.: Химия, 1970. 376 с. 175. Кононов А. В., Полиэвктова Э. Г., Лобачева М. П.//Реф. информ. НИУИФ. 1975. Вып. 1. С. 13—17. 176. Кононов А. В. Дис. М., 1980. 176. Евдокимова Л. И., Кононов А. В., Трутнева Н. В.//Научн.-техн. сборн. «Минудобрения и серная кислота». М.: НИИТЭХИМ, 1982. С. 20—26. 177. Сарбаев А. Н.//Хим. пром-сть. 1974. № 4. С. 31—36. 178. Технология аммиачной селитры. М.: Химия, 1978. 311 с. 179. Набиев М. Н. Азотнокислотная переработка фосфатов. Ташкент: ФАН, 1976. Т. 1. 376 с.: ил. 180. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья. Л.: Химия. 1982. 207 с.: ил.

181. Марголис Ф. Г., Унянц Т. П. Производство комплексных удобрений. М.: Химия, 1968. 204 с.: ил. 182. Клевке В. А. и др. Технология азотных удобрений/Клевке В. А., Поляков Н. Н., Арсеньева Л. З. М.: Госхимиздат, 1963. 392 с.: ил. 183. Позин М. Е., Копылев Б. А., Соколов И. Д.//ЖПХ. 1968. Т. 41. № 6. С. 1215—1220. 184. Гольдинов А. Л., Абрамов О. Б., Шишканов А. П.//ЖПХ. 1977. Т. 50. № 6. С. 1196—1198. 1978. Т. 51. № 10. С. 2161—2164. 185. Беглов Б. М., Кондратьевская Л. Е., Талтыбаев Н. М., Иванова Н. М.//Узб. хим. ж. 1972. № 5. С. 23—26. 186. Ахметов А. А. Исследования физико-химических и технологических условий выделения фтористых соединений из азотнокислотной вытяжки фосфатов/Авторыф. дис. канд. техн. наук. Л.: ЛТИ. 1978. 23 с. 187. Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганические соединения. М.: Госхимиздат, 1965. 718 с.: ил. 188. Сахаев М.//Тр. ЛТИ. 1973. № 4. С. 125—135. 189. Копылев Б. А.//Технология минеральных удобрений: Сб. тр. ЛТИ. Л., 1979. С. 100—104. 190. Беглов Б. М., Кузнецова А. Е., Магрилова А. Х., Федорова И. Н.//Узб. хим. ж. 1974. № 5. С. 77—80; 1975. № 4. С. 56—58.

191. Новые исследования по технологии минеральных удобрений/Под ред. М. Е. Позина и Б. А. Копылева. Л.: Химия, 1970. 279 с.: ил. 192. Мельник Б. Д. Инженерный справочник по технологии неорганических веществ. М.: Химия, 1975. 544 с.: ил. 193. Яглов В. Н., Рудько П. К., Новиков Г. И.//Соли, окислы, кислоты: Сб. статей. Л.: Наука, 1972. С. 91—92. 194. Рудько П. К.

и др. Общая и прикладная химия/П. К. Рудько, В. Н. Яглов, Г. И. Новиков. Минск, Высшая школа, 1974. Вып. 6. 189 с. 195. Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов и солей/А. И. Сохлаков, А. С. Черепанова, И. А. Гришина, Е. М. Попова. М.: Наука, 1966. С. 182. 196. Корицкая Т. Д. Усвояемость и эффективность метафосфатов и пирофосфатов. М., 1965. Вып. 159. С. 5 (Тр. НИУИФ). 197. Бектуров А. Б., Серазетдинов Д. З.//ЖПХ. 1969. Т. 42. № 8. С. 2035—2039. 198. Бронников А. Х., Чинова Е. А.//ЖПХ. 1964. Т. 37. № 3. С. 476—481. 199. Вольфович С. И., Банщикова Т. А.//ЖПХ. 1959. Т. 32. № 5. С. 941—947. 200. Бронников А. Х., Имханицкая С. М.//ЖПХ. 1960. Т. 33. № 8. С. 1733—1739.

201. Вольфович С. И., Лыков М. В., Черепанова А. С. и др.//ЖПХ. 1965. Т. 38. № 9. С. 1897—1902. 202. Вольфович С. И., Кубасова Л. В. Новые виды комплексных удобрений. М.: Изд-во МГУ, 1972. 72 с. 203. Кочетков В. Н. Производство жидких комплексных удобрений. М.: Химия, 1978. 240 с.: ил. 204. Кочетков В. Н. Производство и применение жидких комплексных удобрений. М.: Агропром, 1986. 296 с.: ил. 205. Справочник экспериментальных данных по растворимости солевых систем/А. Б. Здановский, Е. Ф. Соловьева, Е. И. Ляховская и др. Л.: Госхимиздат, 1961. Т. 3. 949 с.: ил. 206. Slack A. V., Hatfield I. D., Schaffer H. B.//J. Agric. Food Chem. 1959. V. 7. № 7. P. 404—408. 207. Slack A. V.//Farm. Chem. 1965. V. 128. № 3. P. 23—29; 1965. V. 128. № 4. P. 25—28; 1965. V. 128. № 5. P. 21—27. 208. Каганский И. М., Эрайзер Л. Н., Кочетков В. Н. и др.//Тез. докл. X Всесоюз. научн. межвуз. конф. по технол. неорган. веществ и минеральных удобр. Днепропетровск, 1976. С. 214. 209. Slack A. V. e. a.//J. Agric. Food Chem. 1965. V. 13. № 2. P. 165—170. 210. Scott W. C. e. a.//Fertilizer Sol. 1967. V. 11. № 2. P. 68—73.

211. Slack A. V. e. a.//Food Chem. 1959. V. 7. № 6. P. 404—408. 212. Frazier A. W., Lehr I. R., Smith I. P.//J. Agric. Food Chem. 1964. V. 12. № 2. P. 198—201. 213. Frazier A. W., Smith I. P., Lehr I. R.//J. Agr. Food Chem. 1966. V. 14. № 5. P. 522—529. 214. Frazier A. W., Lehr I. R., Smith I. P.//Amer. Mineralogist. 1963. V. 48. P. 635—640. 215. Taylor A. W., Frazier A. W., Gurney E. L.//Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. P. 1580—1584. 216. Terman G. L. Unpublished T. V. A. data, Muscle Shoals, Ala., 1965. 217. Кармышов В. Ф., Попова В. А., Захарова М. И.//Хим. пром-сть. 1977. № 10. С. 754—756. 218. Кармышов В. Ф., Кононов А. В., Янишевский Ф. В. и др. Новые формы фосфорсодержащих удобрений и удобрений пролонгированного действия, Сер. «Общепромышленные вопросы». М.: НИИТЭХИМ,

1984. Вып. 9 (227). С. 26. 219. Позин М. Е., Зинюк Р. Ю., Шиллинг Н. К., Гаркун В. К.//Тр. Ленинград. технол. ин-та. 1976. Вып. 5. С. 54—59. 220. Rothbaum N. P.//N. Z. J. Sci. 1964. V. 7. № 3. P. 6—14.

221. Таланов Н. Д., Сперанская Г. В., Степанова Л. Г., Волкова О. Д.//Производство фосфора и термической фосфорной кислоты. М., 1968. Вып. 1. С. 160—165 (Тр. НИУИФ). 222. Jackman R., Zambert J.//N. Z. J. Agric. Roc. 1970. V. 13. № 2. P. 17—21. 223. Соколов А. В., Таланов Н. Д., Гладкова К. Ф. и др.//Агрохимия. 1972. № 4. С. 25—31. 224. Малоносков Н. Л.//Химия производству. М.: Знание, 1974. С. 108—112. 225. Грачев Д. Г., Бабенко Н. В.//Смешанные удобрения. М., Колос, 1970. С. 9—30. 226. Котляров Н. С. Агрохимия и удобрение полевых культур. Краснодар, Кн. изд-во, 1968. 81 с. 227. Комплексные удобрения: Справочное пособие. М.: Колос, 1979. 207 с. 228. Малоносков Н. Л.//Агрохимия. 1977. № 5. С. 32—39. 229. Малоносков Н. Л., Тимофеева Л. Н.//Минеральные удобрения и серная кислота. М., 1976. Вып. 229. С. 109—127 (Тр. НИУИФ). 230. Малоносков Н. Л.//Химия в сельск. хоз-ве. 1974. № 8. С. 21—26.

231. Баранов П. А.//Химия в сельск. хоз-ве. 1971. № 11. С. 2—8. 232. Грызлов В. П.//О путях развития тукосмешения в СССР. Секция химизации сельского хозяйства. М.: ГКНТ, 1974. С. 1—13. 233. Грызлов В. П., Сидяшкин Р. И. Тукосмеси и их применение. М., Россельхозиздат, 1976. 24 с. 234. Малоносков Н. Л., Унанянц Т. П. Развитие производства и применения смешанных удобрений. М.: ВНИИТЭИСХ, 1978. 54 с. 235. Малоносков Н. Л., Кувшинников И. М., Тимофеева Л. Н.//Химия в сельск. хоз-ве. 1971. № 11. С. 21—30. 236. Зайцев В. А., Родин В. И., Громов Б. В.//Хим. пром-сть. 1971. № 8. С. 593—597. 237. Зайцев В. А. и др. Производство фтористых соединений при переработке фосфатных руд/В. А. Зайцев, А. А. Новиков, В. И. Родин. М.: Химия, 1982. 248 с.: ил. 238. Montgomery G.//Eng. Min. J. 1981. V. 182. № 3. P. 101—103. 239. Beck J. A.//Eng. Min. J. 1982. V. 183. № 3. P. 123—124. 240. Очистка газов и сточных вод при производстве фосфорсодержащих удобрений: Тр. института/НИУИФ. Вып. 228. 1976. 182 с.

241. Архипова.//Тр. НИУИФ. 1971. Вып. 215. С. 67—75. 242. Выделение и улавливание фтористых соединений при производстве фосфорных удобрений: Тр. института/НИУИФ. Вып. 220. 1971. 137 с. 243. Попов Н. П., Лыков М. В., Селезнева Т. М. и др.//Хим. пром-сть, 1968. № 11. С. 846. 244. Родин В. И., Смыслов М. Н., Мисюс А. Ю. и др.//Тр. МЭИ. Вып. 624. 1984. С. 64—70. 245. Магрилова А. Х., Дмитриева Т. И., Белов В. М.//V Всесоюз. симпозиум по химии неорган. фторидов. М.: Наука, 1978. С. 168—169. 246. Гольди-

нов А. Л., Новоселов Ф. И., Моисеев С. Д. и др. // Хим. пром-сть. 1980. № 1. С. 26—27. 247. Зайцев В. А., Родин В. И. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1979. Т. 24. № 2. С. 42—48. 248. Буслаев Ю. А., Николаев Н. С., Густякова М. П. // Изв. СО АН СССР. 1960. № 10. С. 55—57. 249. Буслаев Ю. А., Петросян С. П., Тарасов В. П. // Ж. структ. химии. 1969. Т. 10. С. 411—413. 250. Kleboth K. // Monatsch. Chem. 1968. Bd. 99. S. 1177—1179.

251. Kleboth K. // Monatsch. Chem. 1969. Bd. 100. S. 1057—1058. 252. Галкин Н. П., Крутиков А. Б. Технология фтора. М.: Атомиздат, 1968. 118 с.: ил. 253. Илларионов В. В., Смирнова З. Г., Князева К. П. // ЖПХ. 1963. Т. 36. № 2. С. 237—241. 254. Смирнова З. Г., Никитина Н. З., Илларионов В. В. // ЖПХ. 1972. Т. 45. С. 202—209. 255. Смирнова З. Г., Никитина Н. З., Илларионов В. В. // ЖПХ. 1976. Т. 49. № 3. С. 256—257. 256. Brosheer I. S., Lenfesty F. A., Elmore K. L. // Ind. Eng. Chem. 1947. V. 39. № 3. P. 423—427. 257. Хайдуков Н., Линецкая З., Бочковаров А. // ЖПХ. 1936. Т. 9. № 3. С. 439—445. 258. Munter P. A., Aepli O. T., Kossatz R. A. // Ind. Eng. Chem. 1947. V. 39. № 3. P. 427—431. 259. Munter P. A., Aepli O. T., Kossatz R. A. // Ind. Eng. Chem. 1949. V. 41. № 7. P. 1504—1508. 260. Зайцев В. А., Сенин В. Н., Рамм В. М. и др. // Хим. пром-сть. 1970. № 9. С. 684—686.

261. Коваль В. И., Зайцев В. А., Репенкова Т. Г. // Хим. пром-сть. 1974. № 12. С. 931. 262. Очистка газов в производстве фосфорных удобрений/Э. Я. Тарат, О. Г. Воробьев, О. А. Балабеков и др. Л.: Химия, 1979. 208 с.: ил. 263. Галкин Н. П. и др. Улавливание и переработка фторсодержащих газов/Н. П. Галкин, Н. П. Зайцев, М. В. Сергеев. М.: Атомиздат, 1975. 240 с.: ил. 264. Холин Б. Г., Черняк Л. М., Колесников С. А. // Хим. пром-сть. 1971. № 4. С. 303—304. 265. Промышленная и санитарная очистка газов: Науч.-техн. реф. сб. М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1982. № 2. 23 с. 266. Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей. М.: Наука, 1966. 362 с. 267. Чагина З. В. Исследование скоростного прямооточного распыливающего абсорбера АРТ для улавливания отходящих газов производства минеральных удобрений: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1975. 17 с. 268. Заминян А. А., Рамм В. М. Абсорберы с псевдоожиженной насадкой. М.: Химия, 1980. 184 с.: ил. 269. Заминян А. А., Веселова Н. А., Рамм В. М. // Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты. Реф. информ. НИУИФ. М.: НИИТЭХИМ, 1975. Вып. 6. С. 16—18. 270. Исследование гидродинамики и массопередачи в аппаратах с кольцевой псевдоожиженной насадкой: Обзорн. информ. Сер. «Энерготехнологические

процессы в химической промышленности»/Е. П. Парфенов, Н. И. Крайнев, А. Ф. Гордзиевский и др. М.: НИИТЭХИМ, 1979. 39 с.

271. Крайнев Н. И., Парфенов Е. П., Шрамбан Б. И. // Промышленная и санитарная очистка газов: Науч.-техн. реф. сб. М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1976. № 6. С. 14—15. 272. Денисенко А. И., Маркин А. З., Кучма З. В. и др. // Промышленная и санитарная очистка газов: Обзорн. информ. Сер. ХМ-14. М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1982. С. 12—15. 273. Шрамбан Б. И. Исследование процесса поглощения фтористых соединений из газовой фазы анионитом АВ-17: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1972. 16 с. 274. Архипова Л. Н., Мальцева И. М. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1979. Т. 24. № 2. С. 36—41. 275. Справочник агрохимика/И. К. Рябченко, В. Е. Явтушенко, Н. М. Харенко, В. В. Полякус. М.: Колос. 1982. 192 с. 276. Унянц Т. П. Современное состояние и перспективы применения минеральных удобрений в США. М.: ВНИИТЭИСХ. 86 с. 277. Commercial Fertilizers, Crop reporting Board. Wash.: USDA, dec. 1980. P. 4—6. 278. Вагоны СССР. Каталог 18-3-79. М.: ЦНИИТЭПТЯЖМАШ, 1979. Листы 25 и 89. 279. Пладис Ф. А., Шкурин В. А., Сурмаев Г. Э. Контейнеры: Справочник. М.: Машиностроение, 1981. 192 с. 280. Кононов В. А., Евенчик С. Д., Куни В. С., Гофман В. Е. // Информационный бюллетень «Сельхозтехника» № 13. М.: Союзсельхозтехника, 1964. С. 14—27.

281. Каталог типовых проектов системы Госкомсельхозтехники СССР. Т. 2. Склады и базы. М.: Госстрой СССР. Центральный институт типового проектирования, 1979. 220 с. 282. Костанди Ф. Ф. Склады минеральных удобрений. М.: Стройиздат, 1983. 183 с. 283. Шаповалов Ю. Н. Упаковывание химической продукции. Л.: Химия, 1983. 127 с. 284. Справочник по удобрениям. 3-е изд. М.: Колос, 1964. 719 с. 285. Рекомендации по технологии применения жидких комплексных удобрений/В. М. Борисов, Ф. В. Янишевский, В. М. Лембриков и др. М.: Химия, 1981. 50 с. 286. Нормативы затрат на доставку, хранение, подготовку и внесение в почву удобрений и мелиорантов. М.: Минсельхоз СССР, ВНПО «Союзсельхозхимия», 1979. С. 3, 33, 40. 287. Типовая методика разработки пятилетнего плана производственного объединения (комбината), предприятия. М.: Экономика, 1975. С. 20. 288. Народное хозяйство СССР в 1980 г.: Статистический ЦСУ СССР. М.: Финансы и статистика, 1981. 583 с. 289. Инструкция о составе, порядке разработки, согласования и утверждения проектно-сметной документации на строительство предприятий, зданий и сооружений. СНиП 1.02.01—85. М.: Госстрой СССР, 1985. 101 с. 290. Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий. СН 245—71. М.: Стройиздат, 1972. 97 с.

291. Генеральные планы химических предприятий/Под ред. М. Е. Островского. М.: Стройиздат, 1976. 183 с.: ил. 292. Указания по расчету рассеивания в атмосфере вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий. СН 369—74. М.: Стройиздат, 1975. 41 с. 293. Сметы на строительство предприятий химической промышленности/Под ред. И. З. Резниченко. М.: Стройиздат, 1981. 743 с. 294. Поляков С. И. Повышение эффективности водоснабжения химических и нефтехимических предприятий. М.: Химия, 1983. 126 с. 295. Проблемы эффективного использования вторичных энергоресурсов: Сб./Под ред. В. Н. Москвичевой. Новосибирск. СО АН СССР, 1976. С. 30—49. 296. D. Bhaga//Sulphur. 1980. № 147. P. 32—33, 39—43. 297. Sulphur.//1981. № 152. P. 34—35. 298. Кунин В. С.//Хим. пром-сть. 1978. № 4. С. 61—64. 299. Организация, планирование и управление химическим предприятием/Под ред. С. Н. Давидович. Л.: Химия, 1982. 367 с. 300. Шах А. Д. и др. Организация, планирование и управление предприятием химической промышленности/А. Д. Шах, С. З. Погостин, П. А. Альман. М.: Высшая школа, 1981. 432 с.

301. Соминский В. С. Экономика химической промышленности. М.: Высшая школа, 1980. 368 с. 302. Методика определения экономической эффективности капитальных вложений//Экономическая газета, январь 1981. № 2 и № 3. 303. Методические указания по определению стоимости строительства предприятий, зданий и сооружений и составлению сводных сметных расчетов и смет. М.: Стройиздат. 1985. 72 с. 304. Бахирко Б. А. и др. Экономика химической промышленности/Б. А. Бахирко, А. Ф. Колозов, В. Ф. Москвин. М.: Высшая школа, 1975. 479 с. 305. Забелешинский Ю. А., Кармышов В. Ф.//Проблемы методологии и организации разработки проекта «Фосфор»/

Достижения и перспективы. Международный центр научной и технической информации. М.: Комитет по системному анализу при Президиуме АН СССР. 1985. Вып. 48. Природные ресурсы и окружающая среда. № 23. С. 99—102. 306. Методика (основные положения) определения экономической эффективности использования в народном хозяйстве новой техники, изобретений и рационализаторских предложений. М.: Экономика, 1977. 45 с. 307. Янишевский Ф. Ф., Забелешинский Ю. А., Карцева Л. Н.//Химия в сельск. хоз-ве. 1979. № 1. С. 26—29. 308. Класен П. В., Забелешинский Ю. А., Зыков В. А.//Хим. пром-сть. 1985. № 11. С. 661—664. 309. Рачев Х., Стефанова С. Справочник по коррозии: Пер. с болг. М.: Мир, 1982. 519 с. 310. Bernhardsson S., Österholm R. Sandvik Sanicro-28 a high — alloy special steel for heat exchangers in phosphoric acid plants. Sandvik, lecture N 52—57 E, 1979. 13 p.

311. Philip A. Schweitzer. Corrosion a. Corrosion Protection Handbook. New York — Basel: Marcel Dekker, Inc., 1983. 521 p. 312. Nachschlagewerk Stahlschlüssel. Marbuch/Neckar: Verlag Stahlschlüssel Wegst KG, 1977. 403 S. 313. Phosphorus a. Potassium. 1981. № 113. P. 33. 314. Миловидова Л. Н.//Хим. пром-сть за рубежом. 1977. № 2 (170). С. 45, 46. 315. Петровская В. А. Исследование коррозионного и электрохимического поведения сталей на железо-хромоникелевой основе в растворах экстракционной фосфорной кислоты: Дис. канд. техн. наук. М.: 1976. 316. Новиков А. А., Виноградов В. Н., Эвенчик С. Д.//Хим. пром-сть. 1985. № 5. С. 72—77. 317. Минеральные удобрения. Пер. с нем./Под ред. Н. С. Корогодова.— М.: Колос. 1975. 400 с. 318. Янишевский Ф. В., Останин А. И., Игнатов В. Г.//Химия в сельском хозяйстве. 1985. № 5. С. 72—77.

ДОПОЛНЕНИЯ

За время подготовки рукописи к изданию появились новые публикации, дополняющие или уточняющие некоторые помещенные в книгу данные. Наиболее важные, по нашему мнению, приведены ниже (по главам и разделам).

ДОПОЛНЕНИЯ К ВВЕДЕНИЮ (1—4)

1. В ТУ 6-08-315—80 на двойной суперфосфат гранулированный (см. табл. 2, стр. 12, 13) оставлен только один сорт и скорректированы технические требования к нему, которые приведены здесь в табл. 1. В этой же таблице по данным вновь установленных ТУ 113-08-25-2—84 приведены технические требования к получаемому поточным способом фосфорно-кальциевому серосодержащему удобрению без добавок и с добавками марганца.

2. В ТУ 113-08-592—86 установлены технические требования, которым должен отвечать аммофос с добавками бора и цинка (табл. II). В этой же таблице приведены скорректированные технические требования к аммофосфату

(ТУ 113-08-552—84 с изм. № 1), для которого установлены 2 марки вместо одной, к диаммофоске (ТУ 113-08-569—85 с изм. № 1—3) для одной марки вместо двух, скорректированные требования к азофоске (ТУ 113-03-466—85) и сложно-смешанному гранулированному удобрению (ТУ 113-08-522—82 с изм. № 1).

3. Табл. 11 (см. стр. 22) может быть дополнена * данными за 1984 г.: мировое производство минеральных удобрений составило 139,2 млн. т, в том числе в США — 21,5 млн. т., в СССР было произведено 30,8 млн. т.

4. В 1990 г. поставки фосфорсодержащих удобрений сельскому хозяйству возрастут по сравнению с 1985 г. в 1,25 раза, в 2000 г. — в 1,8 раза **. Потребление этих удобрений на 1 га пашни составит 42,2 кг в 1990 г. и 60,4 кг в 2000 г. (в 1985 г. — 33,8 кг). Значительно увеличится доля фосфора в соотношении $N:P_2O_5:K_2O$. Необходимость этого объясняется тем, что на почвах с низким

* 1984/1985 г. Supplement World Statistics to Fertilizer International. 1986. № 229. P. 3, 14, 16, 18. Народное хозяйство СССР в 1984 г. Стат. ежегодник ЦСУ СССР. М.: Финансы и статистика. 1985. С. 172.

** Новиков А. А., Чуб И. Ф. //ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1987. т. 32. № 4, с. 15 (375).

Таблица 1. Ассортимент и характеристика простых воднорастворимых удобрений (дополнения и изменения к табл. 2, стр. 12) ¹⁾

Удобрение	Содержание, %				Доля гранул, %, размером		ГОСТ или ТУ
	P ₂ O ₅ (усв.)	P ₂ O ₅ (вод.)	P ₂ O ₅ (своб.)	влага, не более	менее 1 мм, не более	от 1 до 4 мм не менее	
Суперфосфат двойной гранулированный с добавками микроэлементов [(0,4±0,05 % В (вод.); 0,2±0,03 Мо (вод.))] ¹⁾ Удобрение фосфорно-кальциевое серосодержащее (Р, Са+S-удобрение) ²⁾	42—43	36	5,0	4,0	5	85	ТУ 6-08-315—80 (с изм. № 1—3)
марка А							
без добавок	18—19 ³⁾	—	—	3,0	3	85	
с добавкой марганца [1—1,5 % Мп (вод.)]	16—17 ³⁾	—	—	3,0	3	85	
марка Б							
без добавок	15—16 ³⁾	—	—	3,0	3	85	ТУ 113-08-25-2—84 (с изм. № 1, 2) на опытно-партию 500 тыс. т
с добавкой марганца [1—1,5 % Мп (вод.)]	13—15 ³⁾	—	—	3,0	3	85	

¹⁾ ТУ скорректированы.

²⁾ ТУ установлены заново.

³⁾ Содержание P₂O₅ (общ.) соответственно 20—21, 19—20, 17—18 и 15—17 %; серы (S) — не менее 10 %.

⁴⁾ Гранул более 6 мм — отсутствие, статическая прочность гранул — не менее 2 МПа, рассыпчатость — не менее 100 %.

Таблица 11. Ассортимент и характеристика комплексных удобрений (дополнения и изменения к табл. 4, стр. 14) ⁴⁾

Удобрение	Содержание, %						Доля гранул, %, размером			Статическая прочность гранул, МПа, не менее	ГОСТ или ТУ
	сумма питательных веществ	N	P ₂ O ₅		K ₂ O	влага, %, не более	меньше 1 мм, не более	от 1 до 4 мм, не менее			
			усв.	вод.							
Сложные удобрения											
Аммофос с микроэлементами ¹⁾											
с добавкой бора [0,45±0,05 % В (общ.)]	64±1	12±1	52±1	≥48	—	1,0	3	95	3	ТУ 113-08-592—86	
с добавкой цинка [0,8±0,15 % Zn (общ.)]	64±1	12±1	52±1	≥46	—	1,0	3	95	3		
Аммофосфат ²⁾											
марка А	51—53	6—7	45—46 ³⁾	≥31	—	1,0	4	92	3	ТУ 113-08-552—84	
марка Б	42—44	4—5	38—39 ³⁾	≥26	—	1,5	5	90	3	(с изм. № 1)	
Диаммофоска ²⁾	59—62	9—10	25—26 ³⁾	—	25—26	1,3	3	94	3	ТУ 113-08-569—85 (с изм. № 1—3)	
Нитроаммофоска ¹⁾ с бором [0,18±0,4 % В (общ.)]	49±1	17±1	17±1 ³⁾	≥1,5	17±1	0,8	5	90	3	ТУ 113-08-596—86 ТУ 113-03-466—85	
Азофоска ²⁾											
марка 1:1:0	≥45	≥23	≥22 ³⁾	≥14	—	1,0	3	92	5		
марка 2:1:0	≥39	≥26	≥13 ³⁾	≥10	—	1,0	3	92	3		
марка 1:1:1	≥48	≥16	≥16 ³⁾	≥12	≥16	1,0	3	94	5		
марка 2:1:1	≥44	≥22	≥11 ³⁾	≥8	≥11	1,0	3	92	3		
Сложно-смешанные удобрения											
Удобрение сложно-смешанное гранулированное	30—33	10—11	10—11	7	10—11	1,3	5	90	2	ТУ 113-08-522—82 (с изм. № 1)	
¹⁾ ТУ установлены заново. ²⁾ ТУ скорректированы. ³⁾ Указано содержание P ₂ O ₅ (общ.). ⁴⁾ Гранул больше 6 мм — отсутствие, рассыпчатость — не менее 100 %.											

содержанием доступного для растений фосфора урожайность сельскохозяйственных культур в 1,5—2 раза ниже, чем на обеспеченных им в достаточной степени. При недостатке фосфора снижается также эффективность азотных и калийных удобрений*. В стране же 92 млн. гектаров (более 40 %) почв характеризуются низким содержанием фосфора и 80 млн. гектаров — средним*.

По требованию сельского хозяйства будет увеличено производство односторонних форм фосфорсодержащих удобрений — двойного и простого суперфосфатов, фосфорно-кальциевого серосодержащего удобрения. К 2000 г. их производство возрастет в 1,2 раза**.

* Кочетков А. А. // Хим. пром-сть № 10. 1986. С. 4 (580).

** Новиков А. А., Чуб И. Ф. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1987. т. 32. № 4, с. 15 (375).

ДОПОЛНЕНИЯ К ГЛАВЕ 1

К разделу 1.1.1. Уточнилась структура поставок отечественного фосфатного сырья*: доля хибинского апатитового концентрата снизится с 65,8 % в 1985 г. до 60,3 % в 1990 г. и 37,4 % в 2000 г.; доля ковордорского апатитового концентрата в 2000 г. составит 6,6 %, доля каратауских фосфоритов увеличится с 18,2 % в 1985 г. до 20,1 % в 1990 г. и до 28,3 % в 2000 г. В XII пятилетке предполагается использование импортных фосфоритов: марокканских (32 % P₂O₅) и сирийских (29—30 % P₂O₅), а также импортной суперфосфорной кислоты (70 % P₂O₅) для производства ЖКУ*.

К разделу 1.1.2. Повышение отношения (MgO, R₂O₃:P₂O₅)·100 в фосфатном сырье с 5 до 14 понижает концентрацию ЭФК с 30

* Новиков А. А., Чуб И. Ф. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1987. Т. 32, № 4, С. 15 (375).

до 18 % (количество дополнительно упариваемой воды возрастает с 0 до 2,22 т/т P_2O_5), мощность технологической линии уменьшается со 110 до 28 тыс. т P_2O_5 /г., приведенные затраты на переработку сырья в ЭФК увеличиваются с 32 до 127 руб/т P_2O_5 , а на упаривание — до 22,2 руб/т P_2O_5 . Повышение отношения ($MgO:P_2O_5$)·100 в ЭФК с 7,5 до 15,0 снижает отношение P_2O_5 (вод.): P_2O_5 (общ.) в аммофосе * с 88 до 75.

На стр. 30 указаны минимальные содержания P_2O_5 (усв.) в гранулированном суперфосфате по ГОСТ 5956—78 (т. е. до внесения в него изменения № 1).

К разделу 1.1.3. В ГОСТ 22275—76 «Концентрат апатитовый» (табл. 1.5, стр. 34, 35) внесено изменение № 1, касающееся условий перевозки, правил приемки, методов анализа. Технические требования и цена не изменились.

К разделу 1.1.6. В США для фирмы «Хеврон Хем. Корп.» сооружается трубопровод для гидротранспорта фосфатного сырья на расстояние 150 км от рудника этой фирмы в Вернале (штат Юта) до производства фосфорной кислоты мощностью 450 тыс. т P_2O_5 в год на заводе фирмы в Нью-Рок Спрингс (штат Вайоминг) **.

К разделу 1.3 (дополнения и уточнения 1—10).

1. Мировое производство серной кислоты *** в 1984 г. составило 147,4 млн. т. мнг. в США выпущено 35,9 млн. т мнг. В СССР в 1985 г. выпущено **** 26,04 млн. т. мнг.

2. В ГОСТ 6221—82 на аммиак внесены изменения № 1 и 2. Содержание воды установлено в пределах 0,2—0,4 %. Остальные технические требования и цена не изменились.

3. Плотность азотной кислоты указана (см. стр. 52) для температуры 293 °К. Система производства азотной кислоты по уточненным данным ***** работает под давлением $7,16 \cdot 10^5$ Па.

4. Уточнены следующие данные по свойствам аммиачной селитры (нитрата аммония) *****: насыпная плотность 1,164 т/м³, теплота плавления 73,2 кДж/кг. Стандартом (ГОСТ 2—85), введенным с 1.1.87 г., для марки Б предусмотрены 2 сорта — высший и первый. Технические требования к ним приведены в табл. III.

5. Плотность карбамида указана (см. стр. 53) для температуры 273 К.

6. Технические условия ТУ 13-12—84 на сульфат калия удобрительный заменены на ТУ 113-13-12—84 без изменения технических требований и цены.

7. В ГОСТ 18704—78 внесено изм. № 1, по которому содержание H_3BO_3 для марки В составляет 99,6—110,8 % (1-й сорт) и 98,6—100,8 % (2-й сорт). Остальные показатели и цена без изменений. Для удобрений используется борная кислота 2-го сорта марки В.

8. ТУ 48-29-1—73 (с изм. № 1—4) на молибдат аммония заменены на ТУ 48-29-377—83. Содержание основного вещества и цена не изменились.

9. ГОСТ 19347—74 на медный купорос заменен на ГОСТ 19347—84. Для сельского

* Забелешинский Ю. А., Филонова Л. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1987. Т. 32, № 2. С. 176.

** Chemie Actualites 1986. № 160. P. 7.

*** Supplement World Statistics to Fertilizer International. 1986. № 220. P. 15.

**** Народное хозяйство СССР в 1985 г. Статистический ЦСУ СССР. М.: Финансы и статистика. 1986. С. 146.

***** Справочник азотчика. 2-е изд. М.: Химия, 1987. Т. 2. С. 66, 142, 158, 247.

Таблица III. Технические требования к качеству аммиачной селитры

Показатель	Высший сорт	Первый сорт
Содержание азота в сухом веществе, % не более	34,4	34,0
Содержание воды, определяемое методом сушки, % не более	0,3	0,3
pH 10 %-ного водного раствора, не менее	5,0	5,0
Гранулометрический состав, %:		
менее 1 мм, не более	4	4
1—4 мм, не менее	95	95
в том числе 2—3 мм, не менее	50	Не нормир.
Статическая плотность в Н на гранулу, не менее	7	5
Рассыпчатость, % не менее	100	100

Таблица IV. Технические требования к качеству медного купороса

Показатель	Марка А		Марка Б, высший сорт
	высший сорт	первый сорт	
Содержание, %:			
медного купороса (в пересчете на $CuSO_4 \cdot 5H_2O$), не менее	99,1	98	95
железа, не более	0,02	0,04	0,03
свободной серной кислоты, не более	0,25	0,25	0,25
нерастворимого в воде остатка, не более	0,03	0,05	0,04
мышьяка, не более	0,0002	0,012	0,012

Таблица V. Технические требования к индустриальному маслу

Показатель	Марка И-12А		Марка И-20А	
	высший сорт	первый сорт	высший сорт	первый сорт
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с (сСт)	10—14	10—14	17—23	17—23
Индекс вязкости, не менее	95	—	100	85
Температура, °С:				
застывания, не выше	—30	—30	—15	—15
вспышки, не ниже	170	165	200	180
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	880	890	880	890

хозяйства поставляется продукт марки А и высшего сорта марки Б. Он должен удовлетворять уточненным техническим требованиям, приведенным в табл. IV.

10. В ГОСТ 20799—75 на масло промышленное внесены изменения № 1—6. Для каждой марки установлены сорта: высший и первый. Для кондиционирования предпочтительно употреблять марку И-12А. Промышленное масло должно отвечать уточненным техническим требованиям, приведенным в табл. V.

ДОПОЛНЕНИЯ К ГЛАВЕ 2

К разделу 2.4.2. (дополнения и уточнения 1—4).

1. В 1985 г. из апатитового концентрата было выработано 84,3 % фосфорной кислоты, из каратауских фосфоритов 15,7 %. В 1990 г. намечается выпуск соответственно 72,7 и 25,3 % (и 2 % из марокканских фосфатов) *. В 1985 г. 82,2 % фосфорной кислоты из апатитового концентрата было получено в дигидратном процессе, 17,8 % — в полугидратном.

2. Показатели производства ЭФК обычным дигидратным способом и способом «Централ-Прайон» (стр. 79) приведены для неупаренной кислоты.

3. Опубликован обзор **, посвященный совершенствованию технологии фосфорной кислоты. В обзоре сообщается о том, что максимальная мощность технологической линии (1 экстрактор и 1 вакуум-фильтр) для процесса фирмы «Рон-Пуленк» (Франция) составляет 1250 т P_2O_5 /сут. Описывается технология фирмы «Сианпе» (Тунис), разработавшей оригинальный экстрактор с интенсивной внутренней циркуляцией для переработки низкосортных фосфатов. Круглый реактор имеет в центре цилиндрическое отделение с одной мешалкой и семь периферийных мешалок в кольцевом пространстве. Мешалки двухъярусные: их верхние лопасти, погруженные в пульпу наполовину, служат для пеногашения и диспергирования пульпы в охлаждающем воздухе. Вместе с дозревателем достигается съем до 27,8 кг P_2O_5 /(м³·ч).

Указывается, что первый промышленный изотермический экстрактор фирмы «Галф-Дизайн» (филиал фирмы «Бэджер Америка Инк», США), рассчитанный на 567 т P_2O_5 в сутки (по другим данным 640 т/сут) *** достигал производительности 725 т/сут (240 тыс. т/год). Разработан экстрактор мощностью 1270 т/сут (380 тыс. т/год) с расходом 11,5 квт·ч/т P_2O_5 .

Приводятся некоторые новые данные по процессам фирмы «Оксидентл Кемикл», США; Ниссан Кемикл Индастриз, Лтд., Япония (в частности об одностадийном полугидратном процессе этой фирмы); «НKK — Луммус», Япония и США; по полугидратному процессу фирмы «Норск Гидро Фertilайзерс», Великобритания. В последнем используются 3 последовательно установленных реактора. В первый подают фосфат и пульпу из второго экстрактора (через вакуум-испаритель), во второй — серную кислоту и обратную фосфорную кислоту. В обоих реакторах

поддерживают температуру 98 °С. Третий реактор — буферная емкость перед вакуум-фильтром.

Описан усовершенствованный дигидратный процесс фирмы «Прайон» — «Марк IV» с интенсивным перемешиванием пульпы в экстракторе трехъярусными мешалками ($\Delta t = 1,5—2,0$ °С). Схема процесса характеризуется низким расположением вакуум-испарителя и перекачиванием в него пульпы аксимальным насосом (концентрация получаемой кислоты 29—30 % P_2O_5). Указываются * также другие процессы, разработанные этой фирмой, в первую очередь дигидратно-полугидратный процесс (концентрация фосфорной кислоты 32—33 % P_2O_5), используя который можно получить в одном производстве товарное гипсовое вяжущее с высокими прочностными показателями, короткими сроками схватывания и повышенной водостойкостью. Этой фирмой предлагается также двойной дигидратный процесс с получением кислоты, содержащей 35—38 % P_2O_5 (перед второй фильтрацией в дополнительный реактор-репульпатор подают серную кислоту, благодаря чему в раствор извлекается сокристаллизованная P_2O_5). Предлагаются одно- ($K_{вых} = 92—93$ %) и двухстадийные ($K_{вых} = 95—96$ %) полугидратные процессы, полугидратно-дигидратный ($K_{вых} = 98$ %) и полугидратно-дигидратно-полугидратный ($K_{вых} = 99$ %) процессы с получением по всем полугидратным схемам фосфорной кислоты, содержащей 43—45 % P_2O_5 .

4. Подробный обзор современных способов производства экстракционной фосфорной кислоты за рубежом приведен в статье ** А. В. Гриневича, П. В. Класена и Кармышова В. Ф.

К разделу 2.4.3. На схеме вакуум-выпарной установки для концентрирования фосфорной кислоты с графитовым подогревателем (рис. 2-13, стр. 80) условно не показан барометрический бак для воды, стекающей из барометрического конденсатора (поз. 7).

К разделу 2.4.6. Для расчета подогревателей фосфорной кислоты из углеграфитовых блоков коэффициент теплопроводности следует принимать равным 70 Вт/(м·К) (к стр. 97).

К разделу 2.4.8. Опубликовано описание сорбционного способа очистки экстракционной фосфорной кислоты от соединений магния, разработанного совместно фирмами «Америкэн Пемброк Инк». (Бартон, Флорида, США) и «Свенсон Процесс Эквимент Инк». (Харвей, Иллинойс, США) ***.

Подлежащая очистке фосфорная кислота поступает в верхнюю часть поглотительной колонны, в которой находятся гранулы макропористой полистироловой ионообменной смолы, поступающей в колонну снизу и толчками продвигающейся противотоком к кислоте по направлению к выходу из верхней части колонны. Очищенная фосфорная кислота выходит из нижней части колонны. Смолу, выходящую из верхней части колонны, промывают от фосфорной кислоты водой и 30 %-ной серной кислотой. Промывной раствор поступает в кристаллизатор сульфата кальция. Выпавший сульфат кальция отстаивают, отфильтровывают и сбрасывают. Промытую смолу также толчками перекачивают в нижнюю часть регенерационной колонны. В этой колонне смола продвигается снизу вверх, а противотоком ей дви-

* Новиков А. А., Чуб И. Ф. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1987. т. 32. № 4. С. 15 (375).

** Phosphorus and Potassium. 1986. № 143. С. 25—33.

*** На рис. 2-16 изображен изотермический реактор меньшей мощности. Ввод серной кислоты в нижнюю часть реактора не показан.

* См. также проспект. Prayon processes for phosphoric acid production. 1986. 14 с.

** Химическая пром-сть за рубежом. 1986. № 1 (277) С. 1—31.

*** Phosphorus and Potassium. № 148. 1987. С. 36—40.

жется серная кислота, 55 %-ный раствор которой подают в верхнюю часть регенерационной колонны.

В регенерационной колонне при промывке ионообменной смолы серной кислотой образуется сульфат магния. Выходящую из верхней части регенерационной колонны смолу промывают водой и 30 %-ной серной кислотой. Промытую регенерированную смолу толчками передавливают в нижнюю часть поглотительной колонны. Выходящая из нижней части регенерационной колонны 42—45 %-ная серная кислота (содержащая сульфат магния) поступает в кристаллизатор сульфата кальция. Раствор из последнего сливается в кристаллизатор сульфата магния.

В кристаллизатор сульфата магния помимо его раствора в 30 %-ной серной кислоте (см. выше) поступает также 93—98 %-ная H_2SO_4 . Суспензию охлаждают водой в выносном холодильнике (температура кристаллизации 43 °C). Суспензия сульфата магния в 75 %-ной серной кислоте поступает в отстойник.

Сгущенный шлам отфильтровывают, а фильтрат — 75 %-ную серную кислоту, содержащую 0,2 % MgO , — направляют частично на смешение с 30 %-ной кислотой для получения 55 %-ной кислоты, подаваемой в регенерационную колонну (см. выше), а частично — в экстрактор производства фосфорной кислоты. После нейтрализации свободной кислотности (например, аммиаком) сульфат магния может быть использован как удобрение.

Пульсационное передвижение смолы в процессе осуществляется при помощи сжатого воздуха. Цикл промывки и передвижения смолы совершается за 9—10 мин (основное время — промывка). Процесс управляется компьютером. Установку обслуживают 2 человека в смену.

Первая опытная установка для освоения этого процесса была сооружена в 1979 г. в г. Пемброк (штат Флорида, США). Производительность была около 160 кг P_2O_5 в час (3,8 т/сут) в виде фосфорной кислоты, содержащей 30 % P_2O_5 . Достигнутая степень очистки: MgO — с 2 % до 0,05 %, CaO — на 99 %, R_2O_3 — на 5—10 %, R_2O — на 20—50 %.

В декабре 1985 г. в г. Сфаксе (Тунис) на заводе фирмы «СИАПЕ» введена в эксплуатацию по описанной схеме установка очистки экстракционной фосфорной кислоты мощностью 13000 т P_2O_5 в год. В сентябре 1986 г. процесс освоен. Установка построена фирмой «Спи-Батиноль» (Франция) по совместному проекту этой фирмы и фирмы «Свенсон Процесс Эквипмент Инк» (США). По данным, полученным на этой установке, проектируется промышленная установка для завода фирмы «СИАПЕ» в Ла Схира.

Основные показатели очистки фосфорной кислоты на установке в г. Сфаксе:

Компонент	P_2O_5	SO_4^{2-}	MgO	CaO	Твердые взвеси
Содержание, %:					
до очистки	26,5	2,0	0,65	0,15	0,2
после очистки	24,0	2,7	0,10	Следы	0

Расходные коэффициенты на 1 т P_2O_5 в очищенной кислоте на указанной установке: неочищенная фосфорная кислота — 1,13 т P_2O_5 ; серная кислота* — 1,39 т мнг.; электроэнергия — 82 кВт·ч; вода, используемая в процессе, — 1 м³.

* Большая часть возвращается в производство фосфорной кислоты.

Способ ионообменной очистки экстракционной фосфорной кислоты представляет большой интерес, так как дает возможность перерабатывать магниесодержащие фосфориты, в первую очередь каратауские, во все виды твердых и жидких удобрений, в суперфосфорную кислоту (в том числе для перевозки на дальние расстояния). Он предпочтительней способа очистки органическими растворителями, так как по этому способу не может быть организовано самостоятельное производство кислоты — обязательно одновременное производство удобрений из загрязненной кислоты, и чем выше будет доля очищенной кислоты, тем более загрязненной будет неочищенная кислота и, следовательно, удобрения, получаемые на ее основе.

К разделу 2.4.9 (дополнения и уточнения 1—3).

1. По последним данным сточные воды, содержащие малеинат кальция можно возвращать в производство ЭФК для промывки фосфогипса на вакуум-фильтре (к стр. 105).

2. Фосфогипс для цементной промышленности должен удовлетворять требованиям ТУ 6-08-409—78 (к стр. 104).

3. В последнее время появились интересные данные о новых направлениях переработки фосфогипса.

Производство строительного гипса и строительных блоков из него. Описан* способ производства из фосфогипса вяжущего — β -модификации сульфата кальция и изготовления из него стеновых блоков. Способ освоен на опытно-промышленной установке с годовой производительностью 6 тыс. т вяжущего и 290 тыс. шт. камней.

Кислый фосфогипс (рН 3,5—5), поступающий с вакуум-фильтра, репульпируют до Т:Ж = (1:10) — (1:15). В репульпатор подают 10 %-ное известковое молоко. Нейтрализованную до рН 6,5—7,5 суспензию сгущают до Т:Ж = 1:1,5 — 1:2, а затем фильтруют на барабанном вакуум-фильтре до влажности 20—25 %. Влажный продукт высушивают и дегидратируют в течение 40—60 мин в специально сконструированной установке непрерывного действия. Фильтрат возвращают в репульпатор. Полученное вяжущее размалывают в течение 30 мин, а затем перерабатывают в стеновые блоки размерами 390 × 190 × 188.

Вяжущее имеет следующие основные свойства: предел прочности при сжатии: через 2 ч — 4—6, в сухом состоянии — 9—12 МПа; предел прочности при изгибе: через 2 ч — 2—2,5, в сухом состоянии — 4—5 МПа; сроки схватывания: начало — 5—7, конец — 12—15 мин; нормальная густота — 65—75 %; удельная поверхность — до 6000 см²/г; содержание гидратной воды — 5,2—6,5 %.

Блоки формируют непрерывно способом литья из высокоподвижной гипсовой массы (В/Г = 0,7—0,75). Основные физико-механические свойства гипсобетонных камней: средняя плотность в сухом состоянии — 1040—1100 кг/м³; предел прочности при сжатии: через 2 ч — 3—5, в сухом состоянии — 6—8 МПа; морозостойкость — 25 циклов; коэффициент размягчения — 0,38—0,46; теплопроводность в сухом состоянии — 0,33—0,42 Вт/(м·°C).

Переработка фосфогипса в серную кислоту и цемент (два варианта). Фирма «Лурги Г. м. б. Х.» (ФРГ) опубликовала** ре-

* Кротков В. В., Егоров Н. Н., Приходько В. А. и др. // Строительные матер. 1987. № 3. С. 12.

** Сообщение К. Х. Кюле и К. Р. Кнозеля в сборнике 2-го Международного симпозиума по фосфогипсу. 10.12.XII. 1986. г. Майами, Флорида, США. С. 133—140.

зультаты исследований процесса термической переработки фосфогипса и других сульфатов кальция в серную кислоту и цементный клинкер с использованием аппарата циркулирующего кипящего слоя. За 20 лет фирма внедрила 50 таких аппаратов для кальцинации гидроксида алюминия и цементной сырьевой муки. Исследования были начаты в связи с необходимостью использования гипса, получаемого при очистке от SO_2 дымовых газов электростанций (так называемого сульфогипса), работающих на твердом топливе. Только в ФРГ получается 4 млн. т/год такого гипса.

Принципиальная технологическая схема производства из фосфогипса диоксида серы (для последующей его очистки и переработки в серную кислоту) и цементного клинкера заключается в следующем: подготовленная обычными способами сырьевая смесь высушенных и измельченных компонентов (фосфогипс, глина или летучая зола бурого угля, песок, огарок, восстановитель — коксик или антрацит) поступает во вращающуюся печь, в которой при непрямом ее подогреве до 450°C (внутри барабана трубы, по которым проходят горячие газы) и добавлении к ней серной кислоты происходит обезвоживание и удаление соединений фтора (до его остаточного содержания 0,1 %). Прокаленную сырьевую смесь нагревают в трехстадийном циклонном преднагревателе, откуда она поступает в реактор с циркулирующим кипящим слоем, где при подаче топлива происходит разложение фосфогипса с образованием SO_2 и твердого остатка (очевидно, CaO , неразложившаяся часть фосфогипса и добавки — глина и песок); SO_2 -содержащие газы направляют во вращающуюся печь для кальцинации сырьевой смеси, а затем в производство серной кислоты; твердый остаток поступает в относительно короткую вращающуюся печь для обжига с образованием клинкера. Отходящие из этой печи горячие газы используют для подогрева прокаленной сырьевой смеси в преднагревателе, а затем для сушки фосфогипса.

Предлагаемый способ фирма «Лурги Г.м.б.Х.» испытала в 1985 и 1986 гг. на опытной установке для обжига шихты, содержащей 84 % фосфогипса, 12 % глины, и 4 % песка. На 1 кг фосфогипса добавлялось 0,08 кг антрацита. Температура газа, выходящего из реактора с циркуляционным кипящим слоем, составляла 1060°C , степень разложения фосфогипса — почти 99 %. По данным фирмы, при использовании предложенной ею технологии вместо процесса «Мюллера-Кюне» (принятого в действующих за рубежом установках переработки природного гипса и фосфогипса в серную кислоту и цемент) расход тепла снижается на 30 %, расход электроэнергии на 40 %; снижается также стоимость обслуживания.

Фирма «Федмис» (ЮАР) опубликовала данные о работе цеха по производству из фосфополугидрата серной кислоты и цемента на ее заводе в г. Фалаборва*. На этом заводе получается около 1 млн. т фосфогипса и фосфополугидрата в год. Четверть фосфогипса используется в сельском хозяйстве и в цементной промышленности. Установка годовой мощностью по 100 тыс. т серной кислоты и цемента работает 14 лет. Установка работает на основе процесса «Мюллера-Кюне». Обжиговая печь обогревается теплом от

сжигания угольной пыли. Предполагается увеличение мощности установки на 25 %.

Переработка фосфогипса в элементную серу и карбонат кальция. Фирма «Келлог» (США) * сообщила о разработке процесса производства элементной серы из фосфогипса и гипса, образующегося при очистке дымовых газов. Процесс включает 4 основных стадии: получение сульфида кальция при взаимодействии сульфата с углеродом; образование сульфидрата кальция взаимодействием сульфида с сероводородом; карбонизацию сульфидрата с получением карбоната кальция и сероводорода; восстановление серы по Клаусу из 50 % сероводорода (50 % возвращается на получение сульфидрата). По расчетам, приведенным в расчете, процесс прибыльный при соответствующих ценах на элементную серу и карбонат кальция. Однако высокие капитальные вложения окупаются лишь в длительные сроки.

Обзорная информация о работах по использованию фосфогипса содержится в брошюре З. Х. Марказена, М. М. Лившица, Ю. Г. Крохина. Утилизация фосфогипса. Обзорная информация. М.: НИИТЭХИМ. 1986. 56 с.

ДОПОЛНЕНИЕ К ГЛАВЕ 3

К разделу 3.2.3. Рассмотрены ** поточные (непрерывные, без складской дообработки — дозревания) способы производства двойного суперфосфата: камерно-поточный, малоретурный с использованием распылительных сушилок, многоретурный фирмы «Дорр-Оливер» (США), малоретурный фирмы «СИАПЕ» (Тунис) и малоретурные способы НИИУИФа с использованием аппаратов РКСГ и БГС. Малоретурный способ НИИУИФа (с аппаратом БГС), совмещающий процессы сушки и гранулирования, рекомендуется как наиболее перспективный. Приведены основные показатели работы аппаратов БГС (для их создания реконструированы сушильные барабаны в действующих производствах) $D \times L = 2,8 \times 16$ и $2,8 \times 20$ м (использовавшиеся в многоретурной схеме с двухвальным смесителем-гранулятором).

ДОПОЛНЕНИЕ К ГЛАВЕ 4

К разделу 4.3.3. Фирмой «Кемира» (Финляндия) значительно упрощено и интенсифицировано производство нитрофоски***. Вместо длинной цепи U-образных реакторов с двумя мешалками (при производительности 500 тыс. т/год в натуре — 2 группы по 20 реакторов в каждой) установлены для аналогичной производительности 3 цилиндрических реактора с одной мешалкой, расположенные каскадно.

В первый реактор подают фосфат и азотную кислоту, во второй — аммиак и шлам из отстойника оборотной жидкости скруббера очистки газов сушилки-гранулятора, в третий реактор — аммиак, фосфорную кислоту, серную кислоту.

* М. В. Келлог's КИЛ-С процесс. Сборник 2-го Международного симпозиума по фосфогипсу. 10—12. XII. 1986. Майами, Флорида, США.

** Кузнецов А. А., Завертеева Т. П., Лыков М. В. Усовершенствование технологии получения двойного суперфосфата поточным способом с барабанным гранулятором-сушилкой. Обзорная информация. М.: НИИТЭХИМ. 1986. 29 с.

*** Phosphorus and Potassium. № 145. 1986. С. 34—36.

* Сообщение Да Клара в сборнике 2-го Международного симпозиума по фосфогипсу. 10.12.XII 1986. Майами, Флорида США. С. 141—145.

Таблица VI. Нормы естественной убыли фосфорсодержащих минеральных удобрений (в % к массе удобрения)

Удобрение	Вид тары	Нормы естественной убыли	
		при хранении до года	при автомобильных перевозках
Аммофос, диаммофос, суперфосфат гранулированный из апатитового концентрата без добавок и с добавками микроэлементов, суперфосфат двойной гранулированный, нитрофос	Мешки бумажные	0,20	0,10
Нитрофоска, нитроаммофос	То же	0,30	0,10
Удобрения минеральные твердые гранулированные — все виды	Мешки полиэтиленовые	0,13	0,10
Суперфосфат гранулированный из апатитового концентрата без добавок и с добавками микроэлементов, суперфосфат аммонизированный из фосфоритов Каратау, суперфосфат двойной гранулированный, аммофос, нитрофос, азофоска, диаммонийфосфат, диаммофоска	Насыпью	0,50	0,30
Мука фосфоритная	Насыпью	0,63	0,50

Таблица VII. Затраты, связанные с доставкой, хранением, подготовкой и внесением в почву 1 т твердых удобрений в натуре при средней норме внесения 200 кг в натуре на 1 га (скорректированный вариант табл. 7.3, стр. 357)

Статья затрат	Затраты					
	незатаренные удобрения			затаренные удобрения		
	эксплуатационные, руб.	капитальные, руб.	труда, чел.-ч	эксплуатационные, руб.	капитальные, руб.	труда, чел.-ч
Хранение на прирельсовом складе	4,17	56,35	0,50	7,37	94,44	0,75
Доставка до глубинного склада	1,74	2,00	0,39	1,43	2,41	0,46
Хранение на глубинном складе	4,71	60,28	0,35	4,71	60,28	0,35
Подготовка к внесению	0,47	0,78	0,22	0,73	0,84	0,39
Транспортирование в поле и внесение	5,43	9,73	1,33	5,49	8,99	1,22
Всего	16,52	129,14	2,79	19,73	166,96	3,17

Таблица VIII. Затраты на использование тонны ЖКУ в натуре (при дозе внесения 200 кг в среднем по СССР) ¹⁾

Статья затрат	Затраты		
	эксплуатационные, руб.	капитальные, руб.	труда, чел.-ч
Хранение	6,34	48,48	0,87
Транспортирование до хозяйства	3,80	6,34	0,39
Транспортирование к полю и внесение	6,12	10,67	0,75
Всего	16,26	65,39	2,01

¹⁾ Применительно к соотношению N : P₂O₅ : K₂O = 10 : 34 : 0.

хлорид или сульфат калия и микроэлементы. Пульпа из третьего реактора переливается в буферный бак, в который поступает пыль, уловленная в циклоне для очистки газов сушилки-гранулятора и в рукавном фильтре, в котором очищают воздух, отсасываемый из холодильного барабана готового продукта. Из буферного бака пульпу, содержащую 10 % воды ($t=135^{\circ}\text{C}$), подают в сушилку-гранулятор, куда также поступает ретур из узла классификации готового продукта. Сушилка-гранулятор диаметром 4,25 м обеспечивает производительность 1200 т/сут. По выходе из сушилки-гранулятора при двухступенчатом грохочении отделяют крупную фракцию (> 4 мм), которую измельчают; измельченный материал вместе с мелкой (< 2 мм) фракцией поступает в сушилку-гранулятор (ретур). Товарную фракцию (2—4 мм) охлаждают воздухом (часть его заложена при испарении аммиака). Автор сообщения подчеркивает преимущество применения для охлаждения аппарата КС (хотя на схеме показан холодильный барабан). Охлажденный продукт кондиционируют для предотвращения слеживаемости.

Низкое содержание воды в пульпе, подаваемой в сушилку-гранулятор, обеспечивается в результате применения многостадийной системы промывки отходящих газов реакторов и сушилки-гранулятора с минимальным расходом свежей воды, а также за счет испарения воды в скруббере очистки горячих газов сушилки-гранулятора, сгущения выводимой из цикла орошения этого скруббера части жидкости для передачи в 3-й реактор шлама с минимальным содержанием воды. Процесс управляется ЭВМ*. Он обеспечивает получение широкого ассортимента сложных удобрений (17—17—17, 16—16—16, 15—15—15, 12—24—12, 15—20—15, 10—20—20, 8—24—14, 20—10—20, 20—20—0, 18—22—0). Способ фирмы «Кемира» используется в Финляндии и Дании. Предполагается использование его в Индии.

ДОПОЛНЕНИЯ К ГЛАВЕ 7

К разделу 7.1 (дополнения и уточнения 1 и 2)

1. В настоящее время освоен способ заварки полиэтиленовых контейнеров типа МКР-1,0 М, что значительно упростило операции затаривания и погрузочно-разгрузочные работы, обеспечило полную герметичность контейнеров (к стр. 345).

2. Уточнены приведенные в табл. 7.2 (стр. 354) нормы естественной убыли минеральных удобрений при хранении, погрузочно-разгрузочных работах и транспортировании автотранспортом в системе Госагропрома СССР. Новые нормы, установленные с 1.1. 1987 г., приведены в табл. VI.

К разделу 7.2. Уточнились затраты, связанные с доставкой, хранением, подготовкой к внесению и внесением в почву твердых удобрений (в частности, с учетом цен, введенных с 1.1.82 г.). Скорректированные затраты для незатаренных и затаренных удобрений приведены в табл. VII.

* См. также «Nitrogen». Арг. 1986.

При составлении ее затраты на хранение в прирельсовом складе и доставку до глубинного склада приняты по нормативам, утвержденным Союзсельхозхимией* в 1984 г., а на хранение в глубинном складе, на подготовку к внесению, транспортирование в поле и внесение — по нормативам, утвержденным ВАСХНИЛом* в 1986 г. В скорректированных нормативах принято, что в общем объеме поставок 25 % затаренных и 75 % незатаренных удобрений; тукосмешение в общем объеме составляет 30 %; 25—40 % удобрений направляется в поле, минуя глубинные склады.

В табл. VIII приведены нормативы затрат на использование ЖКУ**.

ДОПОЛНЕНИЯ К ГЛАВЕ 8

К разделу 8.7 (дополнения и уточнения 1 и 2).

1. По уточненным данным мощность станции нейтрализации (стр. 378) по перерабатываемой извести (70 % CaO) составляет 4,4 т/ч, объем производства известкового молока с содержанием 10 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — 41 т/ч, расход его по производствам: ЭФК-15,3 т/ч, серной кислоты из фосфогипса — 3,2 т/ч (на рис. не показан), гранулированного фосфогипса — 4,9 т/ч (на рис. не показан), гипсового вяжущего — 4,4 т/ч, сложных удобрений — 2,9 т/ч, на станции нейтрализации — 10,3 т/ч.

2. В табл. 8.13 и 8.14 (см. стр. 393, 394) для принятой в составе условного предприятия производства неконцентрированной азотной кислоты под давлением $7,16 \cdot 10^5$ Па в настоящее время уточнены расходные коэффициенты (на 1 т мнг)*** 0,293 т аммиака ($100\% \text{NH}_3$); 0,155 г платиноидного катализатора; 0,04 г палладированного катализатора (в пересчете на металлический палладий); 159 м³ оборотной и 2,14 м³ химически очищенной воды; 125—135 м³ природного газа. На 1 т кислоты (мнг.) в качестве отхода получается 1,62 т пара давлением 1,4—1,55 МПа при температуре 250—260 °C.

Ввиду того, что уточненные расходные коэффициенты не намного отличаются от приведенных в табл. 8.13 и 8.14, нами не вносятся коррективы в данные о паро-, водо-, газоснабжении условного завода.

ДОПОЛНЕНИЕ К ПРИЛОЖЕНИЮ

В связи с изменением технических условий на некоторые удобрения и появлением новых форм в табл. IX приведены скорректированные и дополнительные оптовые цены.

* Нормативы затрат на доставку, хранение, подготовку и внесение в почву удобрений и мелиорантов. М.: Минсельхоз СССР, Объединение «Союзсельхозхимия». 1984. С. 65, 67.

** Нормативы на доставку, хранение, подготовку и внесение в почву удобрений и мелиорантов. М.: ВАСХНИЛ. 1987. С. 16—19, 33—37.

*** Справочник азотчика, 2-е изд. М.: Химия, 1987. Т. 2. С. 69—70.

Таблица IX. Оптовые цены фосфорсодержащих удобрений (дополнения и изменения к табл. III, стр. 439)

Удобрение	ГОСТ или ТУ	Содержание P ₂ O ₅ (усл.) или N + + P ₂ O ₅ + K ₂ O, %	Отпускная цена, руб. за 1 т навалом	
			в натуре	в пересчете на P ₂ O ₅ или на N + + P ₂ O ₅ + K ₂ O
Простые водорастворимые удобрения				
Суперфосфат двойной гранулированный с добавками микроэлементов ¹⁾ :	ТУ 6-08-315—80 (с изм. № 1—3)			
бора [0,4±0,05 % В (вод.)]		42—43	146,50	344,70 ⁴⁾
молибдена [0,2±0,03 % Мо (вод.)]		42—43	181,00	425,90 ⁴⁾
Удобрение фосфорно-кальциевое серосодержащее (Р, Са + S-удобрение) ²⁾ :	ТУ 113-08-25- -2—84 (с изм. № 1, 2) на опытно- партию 500 тыс. т			
марка А:				
без добавок		18—19 ³⁾	66,00	356,80 ⁴⁾
с добавкой марганца [1—1,5 % Мп (вод.)]		16—17	68,00	412,1 ⁴⁾
марка Б:				
без добавок		15—16 ³⁾	56,00	361,3 ⁴⁾
с добавкой марганца [1—1,5 % Мп (вод.)]		13—15 ³⁾	58,00	414,3 ⁴⁾
Сложные удобрения				
Аммофос с микроэлементами ¹⁾ :	ТУ 113-08- -592—86			
с добавкой бора [0,45±0,05 % В (общ.)]		64,0	248,00	387,60
с добавкой цинка [0,80±0,15 % Zn (общ.)]		64,0	238,00	371,90
Аммофосфат ¹⁾ :	ТУ 113-08- -552—84 (с изм. № 1)			
марка А		52,0	195,00	375,00
марка Б		43,0	163,00	379,10
Диаммофоска ¹⁾	ТУ 113-08- -569—85 (с изм. № 1—3)	60,5	148,00	244,60
Нитроаммофоска ²⁾ с бором [0,18±0,4 % В (общ.)]	ТУ 113-08- -596—86	49,0	131,00	267,3
Азофоска ¹⁾ :	ТУ 113-03- -466—86			
марка 1 : 1 : 0		≥ 45	145,00	322,20
марка 2 : 1 : 0		≥ 39	96,00	246,20
марка 1 : 1 : 1		≥ 48	117,00	243,80
марка 2 : 1 : 1		≥ 44	110,00	250,00
Сложно-смешанные удобрения				
Удобрение сложно-смешанное гранулированное ⁵⁾	Ту 113-08- -522—82 (с изм. № 1)	31,5	76,00	241,30

¹⁾ ТУ и цена скорректированы.

²⁾ ТУ и цена установлены заново.

³⁾ Содержание P_2O_5 (общ.) соответственно 20-21, 19-20, 17-18 и 15-17 %; серы (S) — не менее 10 %.

⁴⁾ В расчете на среднее содержание P_2O_5 (усл.).

⁵⁾ ТУ скорректированы.

458

Двойной суперфосфат см. Суперфосфат, двойной
Диаммонийфосфат, диаммифоска 14, 15, 181,
295, 426, 427
Диатомитовый порошок 60
Дикальцийфосфат см. Преципитат
Дозаторы 135
Дойля скруббер 327, 328
Донейтраллизатор 286
Дробилка 137

Жидкие комплексные удобрения ЖКУ 261 сл.
производство 274 сл.
состав 14, 15
транспортирование и хранение 356 сл.
цена 440
экономика 357, 432, 433

Затаривание удобрений 342, 343

Затраты на удобрения см. также по видам
и формам удобрений (экономика)
на доставку 426, 427
капитальные см. Капитальные вложения
на переработку сырья 400, 415, 420, 426,
427, 432
— производство 398 сл.
— сырье 420, 431
— транспортирование 426, 427
— уравнивание удобрений 418, 425

Известковое молоко, приготовление 377, 378

Известняк 132

Известь 60

Измельчители 351

Индекс технологичности, экономичности сырья
39

Индустриальное масло 59, 60

Калийно-магнийный концентрат 56, 57

Калимагнезия 55 сл.

Кальцийаммонийтриметафосфат 288

Капитальные вложения в производство

аммофоса 409, 414

кормовых фосфатов 419

преципитата 415

сложных удобрений (на 1 т N) 425

суперфосфата 409, 414

суперфосфорной кислоты 408

фосфогипса 101

фосфорной кислоты 400, 408

Капсулирование удобрений 289

Карбамид 53, 54

гидролиз 209, 211

добавки к азотнокислой вытяжке 226

Карбоаммофосфаты 206 сл., 295

Кислота см. по названиям: Азотная кислота,
Борная кислота и т. д.

Классификация удобрений 9 сл.

Комплекс фосфатный 125

Комплексные удобрения см. Удобрения фосфоро-
содержащие

Компоновка оборудования в производстве

аммофоса 204

ЖКУ 286, 287

фосфорной кислоты 98

Конденсированные фосфаты 179 сл.

Кондиционер 215, 216

Кондиционирование удобрений 260, 261

Кондиционирующие добавки 59, 60

Константа скорости

гидролиза карбамида 211

разложения фосфатов аммония 180

Конструкционные материалы 434 сл.

Концентратор 201

Концентрирование см. Упарка

Кормовые фосфаты 169 сл., 417 сл.

Котел-утилизатор 176

Коэффициент (ы) см. также Степень

выхода P_2O_5 в производстве

нитрофосфатов 252

фосфорной кислоты 71, 74, 75, 78, 79

гигроскопичности 210

конверсии P_2O_5

ЖКУ 264, 268 сл., 272, 275 сл.

полифосфатов 264

массопередачи 324, 327, 329, 331, 332

отмывки 71, 74, 78, 79, 252

разложения фосфата в производстве

азофоски 255

суперфосфата двойного 148, 150, 153,
158, 160

— простого 122

полифосфорной кислоты 71

расходные см. Расходные коэффициенты

секвестрации ЖКУ 265, 267 сл., 270

теплопередачи 202

трения 42, 101

Красный фосфор 291, 292

Кратцер-кран 346 сл.

Кремнефтористоводородная кислота 65, 318 сл.,
337, 338

Кристаллизаторы 258, 259

Кристаллизация см. также Система

монокальцийфосфата 147

сульфата калия 67 сл.

твердых фаз в производстве двойного
суперфосфата 140

Марганцевый шлам 58, 59

Масло индустриальное 59, 60

Материальный баланс

водопотребления 374

конверсии

нитрата кальция 430

сульфата кальция 429

производства

аммофоса 205

нитроаммофоски 216, 217

обесфторенных фосфатов 175

суперфосфата 137, 138

фосфорной кислоты термической 65

— — экстракционной 95, 96

фтора

при концентрировании фосфорной кис-
лоты 309

в производстве суперфосфата 311

при сушке и обжиге фосфогипса 313

Медный купорос 58, 59

Мел 132

Мельница шаровая 176

Мешкопогрузочная машина 344, 345

Микроудобрения 56

Минеральные удобрения см. Удобрения фос-
форосодержащие

Молибдат аммония 56, 58

Мощность

предприятия максимальная 360 сл.

систем, расчет 400

Мука фосфоритная 12, 34, 35, 38, 40, 41, 122,
349 сл., 354, 416 сл.

Нейтраллизатор

азотной кислоты 215, 216

фосфорной кислоты 285, 286

Нейтрализация см. также Аммонизация

азотной кислоты 208, 209

сточных вод 375, 376, 377, 378

суперфосфата 128

тепловой баланс, расчет 205, 206

- Нейтрализация
 фосфорной кислоты 421
 Нитраты, выделение из азотнокислых раство-
 ров 211, 227 сл.
 Нитриды фосфора 291
 Нитроаммофосфаты
 производство 209 сл.
 распределение фтора 312
 расфасовка 345
 расходные коэффициенты 214
 свойства 206, 295
 состав 14, 15, 207
 экономика 431 сл.
 Нитрофосфаты 218 сл.
 производство 236 сл., 312
 свойства 295
 состав 240, 247
 экономика 431, 432
 Номограмма
 для определения расхода компонентов туко-
 смесей 303
 — — — фосфорной кислоты на ЖКУ 279,
 280
 — — — содержания азотных и фосфорных
 компонентов в фосфатах аммония 422
 — — — состава фаз фосфатного комплекса
 125
 — — — условий равновесия 141

 Обесфторенные фосфаты 169 сл., 312, 313,
 419, 420
 Опудривающие добавки 299
 Охладитель гранул 137
 Охрана окружающей среды 25, 365 сл., 375 сл.
 Очистка
 вод сточных 370, 375 сл.
 газов 366 сл.
 фосфорной кислоты 98, 99, 401, 402

 Пенные аппараты 331 сл.
 Перевозка см. Транспортирование
 Переработка фосфатного сырья
 азотнокислая 219 сл.
 кремнефтористоводородно-кислотная 111, 112
 сернокислотная
 в суперфосфат простой 120, 131 сл.
 — фосфорную кислоту 64 сл.
 солянокислотная 110, 111
 фосфорнокислотная в суперфосфат двойной
 66, 139
 Печь вращающаяся 176
 Плотность
 аммиака 52
 аммиачной селитры 53
 диатомитового порошка 60
 ЖКУ 269, 271, 272, 274
 карбамида 53
 карбоаммофоски 210
 карбонатной пульпы 252
 масла индустриального 59, 60
 медного купороса 58
 нитроаммофоса 207
 октадециламина стеаринового 59
 полифосфатов аммония 180
 преципитата 162
 растворов
 азотной кислоты 52
 борной кислоты 56
 кремнефтористоводородной кислоты 319,
 320
 серной кислоты 50
 сульфата калия 55
 суперфосфата 117
 суперфосфорной кислоты 112
 суспендированных удобрений

 Плотность
 суспензии азофоски 255
 фосфатного сырья 42
 фосфатов аммония 178
 фосфогипса 101
 фосфора 49
 хлорида калия 54
 Пневмотранспорт 46 сл., 176
 Пневмоцистерны 349, 350
 Подогреватели 91, 92, 285
 Полифосфаты
 аммония
 производство 198 сл.
 свойства 295
 строение 179
 калия 166 сл.
 Полифосфорные кислоты 61, 62 см. также Супер-
 фосфорная кислота
 Преципитат
 кормовой 162, 167
 производство 163 сл.
 свойства 162, 163
 состав 12
 экономика 415, 416
 Проектирование предприятий 362
 нормы и правила 441
 основные принципы 358 сл.
 Производство удобрений 17, 21 сл. см. также
 Схемы производства, Расходные коэф-
 фициенты и по названиям продуктов
 автоматизация см. Автоматизация
 затраты приведенные 17 сл., 395 сл.
 капитальные вложения см. Капитальные
 вложения
 мощность максимальная, определение 360 сл.
 организация труда научная 26
 перспективы, состояние 21 сл.
 потребление
 сырья 28
 энергоресурсов 26, 364 сл., 378 сл., 388 сл.
 размещение 358 сл.
 структура 23, 364 сл.
 экономика 9, 16 сл., 39, 388 сл., 395 сл.
 Промежуточные продукты см. Сырье, а также по
 названиям: Азотная кислота, Аммиачная
 селитра и т. д.
 Простой суперфосфат см. Суперфосфат, простой
 Прочность гранул 13 сл., 20, 295
 аммиачной селитры 53
 аммофоса 181, 203
 диаммонийфосфата 181
 карбамида 54
 нитроаммофосфатов 208
 нитрофосфатов 253
 суперфосфата 129
 хлорида калия 55

 Разгрузочная машина 350, 351
 Разложение фосфатов природных см. Перера-
 ботка фосфатного сырья
 Размещение предприятий 358 сл.
 Рассыпчатость удобрений 13 сл., 20, 53 сл.
 Растворимость см. также Система
 борной кислоты в воде 56
 кремнефторидов калия и натрия в воде
 315
 медного купороса в воде 58
 микроэлементов в воде 264
 полифосфатов аммония в ЖКУ 279
 солей в аммонизированных растворах 262 сл.
 сульфатов
 калия в воде 55
 кальция в фосфорной кислоте 67, 68
 марганца в воде 58
 фосфатов в воде
 аммония 178, 182, 185

- Растворимость
железа 185
фосфогипса 101
хлорида калия в воде 54
- Расходные коэффициенты производства
аммофоса 192, 418
нитроаммофосфатов 214
нитрофосфатов 242, 254
преципитата 415
суперфосфата 138, 418
суперфосфорной кислоты 113
фосфоритной муки 418
фосфорной кислоты
термической 64
экстракционной 73, 79
- Расчет см. также Номограмма
абсорбера пленного скоростного 335
времени пребывания ЖКУ в реакторе 279
выпарки фосфорной кислоты 96, 97
вязкости полифосфатов аммония 180
давления паров
аммиака над ЖКУ 271, 272
воды над растворами кремнефтористоводо-
родной кислоты 319, 320
добавки карбамида к азотнокислой вытяж-
ке 226
дозы внесения удобрений 361
затрат приведенных в производстве фосфа-
тов аммония 404, 405
комплекса фосфатного 125
концентрации питательных веществ в комп-
лексных удобрениях 423
коэффициента
конверсии P_2O_5 в ЖКУ 277
массопередачи 331
массы натуральной удобрений 422
материального баланса производства
аммофоса 205
нитроаммофосфатов 216, 217
суперфосфата 137, 138
фосфорной кислоты 95 сл.
мощности
предприятия 361
технологических линий, систем 400
отношения $NH_3:P_2O_5$ в плаве ПФА 278
плотности
нитроаммофоса 207
полифосфатов аммония 180
равновесия фаз 141
рассеивания промышленных выбросов 367 сл.
расхода аммиака на нейтрализацию фос-
форной кислоты 421
складов 342
скорости перехода фтора в газовую фазу
321
состава суперфосфата 160, 161
теплового баланса
нейтрализатора азотной кислоты 216
производства суперфосфата 138
сушилки барабанной 206
теплоемкости полифосфатов аммония 180
технологичности сырья 39
упарки фосфорной кислоты 96, 97
фазового состава фосфатного комплекса
125
экономичности сырья 39
экстракции 95, 96
эффективности удобрений
народнохозяйственной 395
применения 358
- Ремонтная служба предприятия 384
Реология см. Вязкость
Ретроградация P_2O_5 423
РКСГ 203, 204
- Себестоимость (заводская)
азотсодержащих удобрений на 1 т N 425
- Себестоимость
аммофоса 409, 414
кормовых фосфатов 419
суперфосфата 409, 414
транспортирования и хранения фосфогипса
101
фосфорной кислоты 408
- Секвестрация ЖКУ 265, 267 сл.
- Серная кислота
ПДК 366
производство из фосфогипса 107, 108
свойства 50 сл.
цена 52
- Силосы 351
- Система
 $Ca^{2+} - NH_4^+ - H^+ - NO_3^- - H_2O$ 235
 $Ca^{2+} - NH_4^+ - PO_4^{3-} - H_2O$ 235
 $Ca(NO_3)_2 - H_2O$ 236
 $CaO - P_2O_5 - H_2O$ 123, 124, 128, 142 сл.,
146, 164
 $CaO - P_2O_5 - N_2O_5 - H_2O$ 220, 221, 223,
232 сл.
 $CO(NH_2)_2 - NH_3 - H_3PO_4 - KCl - H_2O$
263
 $CO(NH_2)_2 - NH_3 - NH_4NO_3 - H_3PO_4 -$
 $KCl - H_2O$ 263
 $H_2SiF_6 - H_3PO_4 - H_2O$ 309
 $H_2SiF_6 - H_3PO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ 308
 $H_3PO_4 - H_2O$ 61, 62
 $MgO - NH_3 - P_2O_5 - H_2O$ 184
 $MgO - P_2O_5 - H_2O$ 127, 128
 $NH_3 - H_4P_2O_7 - H_2O$ 180
 $NH_3 - H_5P_3O_{10} - H_2O$ 181
 $NH_3 - ПФК - CO(NH_2)_2 - KCl - H_2O$
266
 $NH_3 - ПФК - CO(NH_2)_2 - NH_4NO_3 -$
 $KCl - H_2O$ 266
 $NH_3 - ПФК - NH_4NO_3 - KCl - H_2O$ 266
 $NH_3 - P_2O_5 - H_2O$ 178
 $NH_4H_2PO_4 - NH_4NO_3 - H_2O$ 206, 207
 $NH_4^+, K^+, NO_3^-, H_2PO_4^-, Cl^-$ 211
 $NH_4NO_3 - NH_3 - H_3PO_4 - KCl - H_2O$ 263
 $NH_4NO_3 - NH_4H_2PO_4 - H_2O$ 206, 207
 $(NH_4)_2HPO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 -$
 $H_3PO_4 - H_2O$ 182, 183
 $(10-34-0) - CO(NH_2)_2 - NH_4NO_3$ 266
 $(11-37-0) - CO(NH_2)_2 - NH_4NO_3$ 266
- Склад(ы)
глубинные 351
затаренных продуктов 366
незатаренных продуктов 367
нормативы для расчета 342
приельсовые 349 сл.
фосфатного сырья 44 сл.
фосфоритной муки 355
- Скоростной аммонизатор-испаритель САИ 200,
201
- Скорость
перехода фтора в газовую фазу 321
разложения фосфатов
серной кислотой 120
фосфорной кислотой 66, 144
- Скрубберы 324 сл.
- Слеживаемость
аммофоса 181
нитроаммофосфатов 181, 208
смешанных удобрений 296, 297
суперфосфата 118
- Сложно-смешанные удобрения 14, 15, 303 сл.,
312
- Сложные удобрения см. по названиям: Аммо-
нитрофос, Аммофос и т. д.
- Смесители 134, 135
- Смесительная установка 351
- Стали коррозионно-стойкие 434 сл.
- Степень см. также Коэффициент
выделения фтора 314, 317

Степень

заполнения реакторов 154, 157
извлечения P_2O_5 224, 225
конверсии нитрата аммония 211
нейтрализации фосфорной кислоты 128
пересыщения растворов 234
разложения фосфатов 120, 154

Стоимость сооружения предприятия 388 сл.

Строительство предприятия, обоснование 395

Струйный реактор 200

Сульфат

аммония, свойства 295

калия, свойства 54, 55

кальция см. также Фосфогипс

конверсия 429

кристаллизация 67 сл.

осаждение при экстракции 64 сл.

Суперфосфат

двойной 139 сл.

производство 147 сл.

свойства 139, 295

состав 12

цена 439

экономика 409, 411 сл.

обогащенный 139 сл., 159, 160

простой 117 сл.

аммонизация 131

гранулирование 128 сл.

дозревание 124 сл.

нейтрализация 128

производство 131 сл., 310, 418

свойства 117 сл., 295

состав 12

фосфатный комплекс 123 сл.

цена 439

экономика 411 сл., 418

Суперфосфатная камера 135, 136

Суперфосфорная кислота 112 сл., 407 сл.

Суспендированные удобрения 281 сл., 356

Сушилка барабанная 136, 137, 206, 215

Схема(ы)

абсорбционного отделения производств

суперфосфата двойного 329

— простого 324

фосфорной кислоты 333

автоматизации производства фосфорной

кислоты 92

водооборотного цикла 373

гранулирования фосфогипса 105

компоновки оборудования 99

конвертирования фосфогипса 250

материальных потоков

предприятия условного 365

производства фосфорной кислоты термической 65

обесфторивания фосфорной кислоты 318

производства

азофоски 251

аммофоса 191 сл.,

вяжущего из фосфогипса 106

гипса строительного из фосфогипса 107

ЖКУ 275, 281, 283

карбоаммофоса 215

нитроаммофоски 213

нитрофосок 238, 245, 246, 249

обесфторенных фосфатов 173, 175

полифосфатов аммония 199, 200

— кальция 169

преципитата кормового 167

серной кислоты из фосфогипса 108

сложно-смешанных удобрений 305

суперфосфата двойного 151, 156, 163

— простого 133, 134

суперфосфорной кислоты 114 сл.

тукосмесей 302

фосфатов аммония 189, 195

фосфорной кислоты термической 64

Схема(ы) производства

— — экстракционной 71, 72, 74, 75, 77, 82, 83

цемента из фосфогипса 107

станции нейтрализации сточных вод 376

структуры ремонтной службы предприятия 385

теплоснабжения предприятия 379

транспортирования и хранения удобрений 341, 342

управления предприятием 386, 387

экстракции фосфорной кислоты (принципиальная) 87

Сыпучесть удобрений 295, 296

Сырье см. также промежуточные продукты по названиям: Азотная кислота, Аммиак и т. д.

калийное 54 сл.

технологичность 39

фосфатное см. Фосфатное сырье

экономика 39, 420, 431, 432

Талькомагнезит 60

Твердость апатитов и фосфоритов 42

Температура

воспламенения октадециламина стеаринового

59

вспышки масла индустриального 59, 60

гидролиза конденсированных форм P_2O_5 209, 268

застывания масла индустриального 59, 60

затвердевания азотной кислоты 52

кипения

октадециламина стеаринового 59

растворов борной кислоты 56

— карбоаммофоски 210

— моноаммонийфосфата 179

— серной кислоты 50

фосфора 49

кристаллизации см. также Система

ЖКУ 267, 269 сл.

серной кислоты 50

плавления

аммиачной селитры 53

борной кислоты 56

карбамида 53

фосфатов аммония 178

фосфора 49

хлорида калия 54

Тепловой баланс

нейтрализации

азотной кислоты, расчет 216

фосфорной кислоты 205

суперфосфатного производства 138

сушильного барабана 206

экстракции 95, 96

Теплоемкость

кремнефтористоводородной кислоты 320

полифосфатов аммония 180

суперфосфата простого 117, 118

фосфатов аммония 178

Теплоснабжение условного предприятия 378 сл.

Теплота

испарения

фосфора 49

фторида водорода 321

плавления

карбамида 53

нитрата аммония 178

фосфора 49

хлорида калия 54

Термограммы 181

Термофосфаты 169 сл.

Тонина помола

известняка, мела 132

фосфатного сырья 42, 153, 157, 224

Транспортирование 20, 341 сл.
аммиачной селитры 53
борной кислоты 56
• диатомитового порошка 60
• калийно-магниевого концентрата 56
медного купороса 58
Тукосмеси 293 сл., 302, 426, 427, 432

Угол естественного откоса

аммофоса 181
апатитов 42
диаммонийфосфата 181
нитроаммофосфатов 208
суперфосфата простого 117
фосфогипса 101
фосфоритов 42
Удобрения фосфорсодержащие см. также Фос-
форные удобрения
ассортимент 9 сл., 12 сл., 21
влажность 12 сл., 53, 152, 154, 208,
210, 253, 295
внесение, эффективность 9
гранулометрический состав 13, 15, 53, 54,
57, 295
жидкие комплексные см. ЖКУ
капсулированные 289
качество, показатели 19 сл.
классификация 9 сл.
с микроэлементами 12 сл.
мочевино-формальдегидные 289
новые виды, формы 25, 288 сл.
нормы естественной убыли 354
окупаемость 16
полимерные 289
потребление 21 сл.
применение 16, 17, 21 сл.
производство см. Производство удобрений
простые см. Фосфорные удобрения
рассеиваемость 118, 162
рассыпчатость 13 сл., 20, 53 сл.
серосодержащие 413
сложно-смешанные 14, 15, 303 сл., 312
совместимость при смешении 295, 296
состав, выражение II
суперфосфаты 281, 356
для теплиц 14, 15
транспортирование 20, 41 сл., 50 сл.,
101, 341 сл., 356
фосфорно-калийное прессованное 14, 15
фосфорные см. Фосфорные удобрения
хранение 20, 341 сл.
цены оптовые 439, 440
экономика производства 11, 16 сл., 397 сл.
эффективность применения 18

Упарка

влагосъем 407
пульпы аммофоса 196, 198
растворов фосфорной кислоты 80, 114, 116,
401
расчет 96, 97

Управление условным предприятием 387, 388
Уравнения расчетные см. Расчет

Фильтр фосфогипса 71, 78, 79

Форсажная камера 45

Форсушки 325

Фосфатное сырье 27 сл.

запасы 28
зарубежное 36 сл.
комплексное использование 25
месторождения 29
новые виды 23, 24
переработка см. Переработка фосфатного
сырья

Фосфатное сырье

плотность 42
пневмотранспортирование 46 сл.
поставки 30
примеси 30 сл.
складирование 43 сл.
состав 27, 30 сл., 34 сл.
твердость 42
технологичность 33, 39, 40
тонина помола 42, 122, 153, 157, 224
транспортирование 41 сл.
трения коэффициент 42
угол естественного откоса 42
фосфатный комплекс 125
цены 38
эффективности критерий 39, 40

Фосфатный комплекс 123 сл.

Фосфаты

аммония 177 сл., 404, 405
калия 289, 290

Фосфогипс 100 сл., 250, 313

Фосфонитриламида 291

Фосфор элементный 49 сл., 62 сл., 291,
292, 403

Фосфоритная мука 12, 34, 35, 38, 40, 41,
122, 349 сл., 354, 416 сл.

Фосфориты см. Фосфатное сырье

Фосфорная кислота

термическая 62 сл.
экстракционная (ые) 64 сл.
аммонизация 182 сл.
выпуск 62
концентрирование 80
нейтрализация в суперфосфате 128
обесфторивание 318
очистка 98, 99
полифосфорные 61, 62
производство 24, 62 сл., 92 сл., 306
состав 62
суперфосфорная 61, 112 сл.
экономика 398 сл., 406 сл.

Фосфорные удобрения 117 сл., 176 сл.

медленного действия 12, 162

полифосфаты калия 166 сл.

преципитат 162 сл.

суперфосфаты см. Суперфосфат

термофосфаты 169 сл.

Фосфорсодержащие удобрения см. Удобрения
фосфорсодержащие

Фтор: выделение, улавливание, переработка
146, 147, 232, 242, 306 сл., 366

Фторное число 320

Хлорид калия 54, 55, 295

Хранение см. также Склад(ы)

аммиачной селитры 53

серной кислоты 51

тукосмеси 300, 301

фосфатного сырья 41 сл.

фосфора 50

хлорида калия 54

Цены оптовые 38, 50 сл., 439, 440

Циклоны 176

Цинковый купорос 58

Цистерна пневматическая 45

Шлак фосфатный 12, 354

Штаты предприятия 394

Экономика 9, 16 сл., 39, 388 сл., 395 сл.

Экстракторы 81 сл., 95 сл.,

Экстракционная фосфорная кислота см. Фос-
форная кислота, экстракционная

Экстракционно-термическая кислота 406, 407

Экстракция

азотнокислотная 110, 219 сл.

кремнефтористоводородокислотная 111, 112

расчет 95

сернокислотная

суперфосфата 131 сл.

фосфорной кислоты 64 сл.

Экстракция

солянокислотная 110, 111

фосфорнокислотная 139 сл.

Электропогрузчики 350

Электропроводимость 271, 272

Электроснабжение условного предприятия 380,
383, 384

Эндогенный аммофос 191

Энергоресурсы 26

Энтропия фосфатов аммония 178

Михаил Викентьевич Андреев

Александр Александрович Бродский

Юрий Андреевич Забелешинский

Екатерина Александровна Зорина

Александр Иосифович Кленицкий

Виктор Николаевич Кочетков

Владимир Иосифович Родин

Семен Давыдович Эвенчик

ИБ № 2065

Сдано в наб. 12.06.86. Подп. в печ. 03.08.87.
Т-15385. Формат бумаги 70×100¹/₁₆. Бумага
офс. № 1. Гарнитура литературная. Печать оф-
сетная. Усл. печ. л. 37,41. Усл. кр.-отт. 38,06.
Уч.-изд. л. 40,51. Тираж 5400 экз. Заказ № 210.
Цена 2 р. 60 к. Изд. № 1745.

ТЕХНОЛОГИЯ фосфорных и комплексных УДОБРЕНИЙ

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия»,
107076, Москва, Стромынка, 21

Редактор *М. В. Миникс*

Художник *А. Я. Михайлов*

Художественный редактор *Н. В. Носов*

Технический редактор *В. В. Хазикова*

Корректор *М. В. Черниковская*

Графики *А. И. Перфирьев, Е. В. Перфирьева,*

В. В. Бордунова

Ленинградская типография № 2 головное пред-
приятие ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградского объединения «Техническая кни-
га» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам
издательств, полиграфии и книжной торговли.
198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский про-
спект, 29.