

А. К. Баешова

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Учебное пособие



Алматы 2016

А. К. Баешова

ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ
МИНЕРАЛЬНЫХ
УДОБРЕНИЙ

Учебное пособие

Стереотипное издание

Алматы
«Қазақ университеті»
2020

УДК 661.634 (035.3)

Б 15

*Рекомендовано к изданию Ученым советом
факультета химии и химических технологий
и РИСО КазНУ им. аль-Фараби
(протокол №4 от 13.07.2016 г.)*

Рецензент:

доктор химических наук, профессор *Д.Х. Камысбаев*

Баешова А.К.

Б 15 Химическая технология минеральных удобрений: учеб.
пособие / А.К. Баешова. – Стер. изд. – Алматы: Казак
университеті, 2020. – 232 с.

ISBN 978-601-04-2099-1

Учебное пособие посвящено химической технологии минеральных удобрений. Приведена классификация и агротехническое значение минеральных удобрений. Описаны свойства, применение, теоретические основы технологии получения фосфорных (простого суперфосфата, двойного суперфосфата, преципитата) удобрений, а также технологии получения фосфорной кислоты, как важнейшего сырья для получения фосфорных удобрений. В пособии приведены теоретические основы, технологии получения с описанием свойств и областей применения азотных, калийных, комплексных, сложных и сложно-смешанных удобрений.

Учебное пособие предназначено магистрантам, обучающимся по специальности «Химическая технология неорганических веществ» по программе профильной магистратуры по подготовке кадров для приоритетных отраслей индустрии по ГПИИР-2. Также учебное пособие может быть полезно студентам бакалавриата, обучающимся по специальности «Химическая технология неорганических веществ», научным сотрудникам, занимающимся исследованиями в области технологии минеральных удобрений, а также работникам фосфорной, азотной и калийной промышленности.

Издается в авторской редакции.

УДК 661.634 (035.3)

ISBN 978-601-04-2099-1

© Баешова А.К., 2020
© КазНУ им. аль-Фараби, 2020

*Светлой памяти моего сына
Башова Каньша Абдуалиевича
посвящается...*

ВВЕДЕНИЕ

Основной целью Государственной программы индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2015 – 2019 годы является стимулирование диверсификации и повышения конкурентоспособности обрабатывающей промышленности. Среди 14 секторов, на которые разделены 6 приоритетных отраслей, важное место занимают производство продуктов питания; агрохимия; производство химикатов для промышленности.

Производство продуктов питания и агрохимия тесно связаны с улучшением плодородия почвы, применением различных минеральных и органических удобрений, в результате чего достигается улучшение качества урожая. Удобрения имеют в своем составе необходимые растениям химические элементы.

Растения в своем составе имеют более 60 химических элементов. Важнейшими элементами из них являются азот, фосфор, калий, сера, железо, кальций и магний. Данные элементы содержатся в минеральных удобрениях, которые вносятся в почву для улучшения роста и развития растений, для получения высоких урожаев сельскохозяйственных культур. Путем внесения удобрений осуществляется восполнение потерь ценных питательных элементов, которые непрерывно могут выноситься из почвы. Роль удобрений велика, благодаря применению удобрений, увеличивается содержание важнейших компонентов, необходимых для всего живого на Земле: углеводов, жиров, белков, кроме того, повышается содержание биологически активных веществ и зольных элементов. В этой связи в нашей стране большое внимание уделяется подготовке специалистов в области произ-

водства минеральных удобрений. Специалисты-химики в области технологии неорганических веществ, в том числе в области химии и технологии минеральных удобрений, готовятся в высших учебных заведениях Республики Казахстан по программе бакалавриата и магистратуры. Соответственно, необходимо вовремя обеспечивать учебный процесс новейшей литературой.

В данном учебном пособии вниманию обучающихся предлагаются разделы, охватывающие описание технологических схем получения азотных, фосфорных, калийных, комплексных, сложных и сложно-смешанных удобрений. Описаны теоретические основы процессов. В начале учебного пособия приведены данные, посвященные агротехническому значению минеральных удобрений.

Большое внимание уделено фосфорным удобрениям в связи с тем, что в Республике Казахстан фосфорная промышленность занимает особое место. Промышленность фосфорных удобрений – старейшая по времени создания. Получение ее продукции основывается, главным образом, на использовании двух видов природного ископаемого сырья – фосфоритов осадочного происхождения и апатитов, изверженных и метаморфических пород.

Описана технология получения калийных удобрений, несмотря на то, что производство калийных удобрений в мире в 1950 – 2000 гг. было меньше, чем азотных и фосфорных. Вырабатываемые удобрения этого вида на 99,5% – одинарные (хлористый калий – 98%, сульфат калия – 2%). Небольшое количество калийных удобрений используется для получения сложных. Эта структура мало изменилась даже с началом выпуска сложных удобрений.

Размещение производства калийных удобрений в гораздо большей степени приурочено к месторождениям калийных солей.

В вопросах производства минеральных удобрений важное место занимают и азотные удобрения, так как производство азотных удобрений росло гораздо быстрее, чем фосфорных и калийных, за 1950 – 2005 гг. оно увеличилось в 20 раз. Этому способствовало резкое изменение сырьевой базы: произошел переход от использования продуктов коксования угля к продуктам

переработки нефти и, самое главное, к широкому применению природного газа: на его основе в настоящее время получают свыше 9/10 азотных удобрений в мире. Остальное количество – это, главным образом, такой вид этих удобрений, как сульфат аммония (содержание азота 21%), являющийся отходом коксохимического производства в черной металлургии и в синтезе синтетической смолы капролактама.

Влияние научно-технического прогресса в азотной промышленности сказалось и на структуре вырабатываемых азотных удобрений. Ее характеризует создание очень крупного производства карбамида, отличающегося наиболее высоким среди этого вида удобрений содержанием азота – 46%. Технология его получения не требует использования сравнительно дорогой азотной кислоты с ее сложной, энергоемкой схемой производства. В мировой структуре азотных удобрений доля карбамида за 1950 – 2005 гг. повысилась с 0,7 до 44%, и она продолжает расти. У его главного конкурента – аммиачной селитры (содержание азота 34%) – доля в структуре сократилась с 20 до 15%.

В современном мире огромное значение имеют комплексные удобрения, основу которых составляют азотные, фосфорные и калийные удобрения. В этой связи в данном учебном пособии описаны технологические схемы получения комплексных, сложных, сложно-смешанных удобрений, которые в настоящее время являются наиболее актуальными.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЯХ

Сбалансированное питание растений макро- и микроэлементами влияет на многочисленные процессы обмена веществ и играет наиболее важную роль в формировании урожая и его химического состава. В настоящее время накоплен значительный практический опыт получения продукции заданного качественного состава путем регулирования минерального питания растений.

Продовольственная безопасность страны напрямую связана с количеством потребляемых минеральных удобрений и интенсивностью химизации земледелия в целом. Вносимые с удобрениями элементы питания растений являются природными соединениями, которые они использовали миллионы лет и не оказывают негативного влияния на окружающую среду. Применение удобрений, наряду с повышением урожайности сельскохозяйственных культур и качества продукции, улучшают социальную и экологическую обстановку.

1.1. Агротехническое значение минеральных удобрений

Минеральными удобрениями (МУ) называются соли и другие неорганические природные или полученные промышленным путем вещества, в которых содержатся элементы, необходимые для роста и развития растений и улучшения плодородия почвы, применяемые с целью получения высоких и устойчивых урожаев сельскохозяйственных культур.

Внесение в почвы минеральных удобрений повышает урожайность, улучшает качество выращиваемой сельскохозяйственной продукции. Увеличивается количественное содержание основных компонентов, поддерживающих жизнь в растениях и повышающих их питательную ценность, например, белков в злаках, сахара в свекле и винограде, крахмала в картофеле. Улучшаются качества и других важнейших культур, к примеру, улучшаются свойства волокна хлопчатника и льна. Все это приводит к тому, что сельскохозяйственное производство становится прибыльной отраслью, к тому же существенно снижается потребность в рабочей силе.

Рост и развитие растений обуславливаются минеральным питанием, которое является важнейшей функцией. Растения содержат, а следовательно, способны поглощать практически все элементы периодической системы, присутствующие в почве, воде и воздухе. К настоящему времени установлено, что для нормального роста и развития растениям жизненно необходимы 20 элементов: углерод, водород, кислород, азот, фосфор, сера, калий, кальций, магний, железо, бор, медь, цинк, марганец, молибден, кобальт, натрий, хлор, йод, ванадий и условно необходимы 12 элементов: кремний, селен, стронций, фтор, серебро, литий, никель, титан, хром, алюминий, свинец и вольфрам.

Такие элементы питания, без которых растения не в состоянии завершить свой жизненный цикл «от семени до семени», являются необходимыми (незаменимыми). Эти элементы называются биогенными или биофильными. Каждый из них играет важную биохимическую и физиологическую роль в жизни растений. Они непосредственно участвуют в процессах обмена веществ и энергии в растениях. Отсутствие или острый недостаток необходимого элемента вызывает глубокие нарушения биохимических процессов обмена веществ в растениях, приводящих к морфологическим изменениям их органов и их гибели.

Условно необходимые элементы действуют на растение косвенно, не принимая непосредственного участия в биохимических процессах, происходящих в органах растения. Отсутствие данных элементов не всегда приводит к снижению урожая. Например, кремний в относительно больших количествах содер-

жится в соломе и сене злаковых культур и тем самым значительно повышает их устойчивость к полеганию и болезням, однако отсутствие кремния в питательном растворе, как правило, не оказывает существенного влияния на рост и урожайность растений.

В зависимости от содержания и функциональной роли элементов в жизни растений их подразделяют на макро-, микро-, и ультрамикроэлементы.

К **макроэлементам** относятся элементы, содержание которых в растениях составляет от десятков процентов до их сотых долей ($n\% - 10^{-2}\%$). Это С, Н, О, N, P, S, К, Са, Mg, Na. Они выполняют в клетках и тканях растений в основном конституционную роль – создают структуру клетки, входят в состав белков, липидов, углеводов и других органических соединений.

К **микроэлементам** относятся В, Cu, Zn, Mn, Мо, Со и Fe. Их содержание в растениях колеблется в пределах 10^{-2} - $10^{-5}\%$. Они входят в основном в состав многочисленных ферментов.

К **ультрамикроэлементам** относятся элементы, содержащиеся в количествах менее $10^{-5}\%$. Их физиолого-биохимическая роль до настоящего времени полностью не установлена в связи с трудностями создания необходимых условий для проведения исследований, так как они присутствуют и в окружающей среде в следовых количествах. В малых количествах они могут присутствовать в воде, воздухе, солях, используемых в качестве удобрений, в материале сосудов, используемых в вегетационных опытах и других средах. К этой группе относят Cd, W, Br, U, Rb, Cs и др. Точное количество ультрамикроэлементов не установлено, но по мнению специалистов, к ультрамикроэлементам можно отнести все элементы, не вошедшие в группы макро- и микроэлементов.

Четыре элемента, которые при озолении (сжигании) растений образуют газообразные соединения и, следовательно, улетучиваются: С, Н, О и N, называются органогенными. На их долю приходится в среднем около 95% сухой массы растений. Оставшиеся в золе растений элементы (примерно 5% от сухой массы) относятся к зольным элементам. В золе содержатся элементы, необходимые для питания растений, а также инертные и токсичные.

Важнейшее значение для питания растений имеют азот, фосфор и калий, от которых зависят обмен веществ в растении и его рост. Азот входит в состав белков и хлорофилла, принимает участие в фотосинтезе. Соединения фосфора играют важную роль в дыхании и размножении растений, участвуя в процессах превращения углеводов и азотсодержащих веществ. Калий регулирует жизненные процессы, происходящие в растении, улучшает водный режим, способствует обмену веществ и образованию углеводов в тканях растений.

Основную массу кислорода, углерода и водорода растение получает из воздуха и воды, остальные элементы извлекает из почвы. При современных масштабах культурного земледелия естественный кругооборот питательных элементов в природе нарушается, так как часть их выносится с урожаем и не возвращается в почву, а также вымывается из почвы дождевыми водами или переходит в недействительную форму (иммобилизируется). Например, азот под воздействием микроорганизмов восстанавливается из иона NO_3^- до N_2 и N_2O . При этом чем выше урожайность, тем больше вынос питательных элементов из почвы.

Современное земледелие не может быть высокопродуктивным без применения минеральных и органических удобрений. Своевременное внесение минеральных удобрений обеспечивает растения всеми необходимыми макро-, микро- и ультрамикроэлементами. Остановимся на агротехническом значении вносимых минеральными удобрениями важнейших макроэлементов, играющих особую роль в росте и развитии растений.

Азот. Атмосфера содержит 78,09% азота по объему или 75,6% по массе воздуха. Однако, несмотря на высокое содержание азота в атмосфере, практически во всех почвенно-климатических зонах большинство сельскохозяйственных культур испытывает дефицит азота и нуждается во внесении азотных удобрений. Азот – составная часть многих жизненно важных органических соединений растений. Он входит в состав белков, нуклеиновых кислот, ДНК, РНК, ферментов, аминокислот, витаминов и других биологически активных веществ. Контролируя синтез белков и ферментов, азот влияет на все процессы обмена веществ в растениях. При сокращении синтеза белков ограничивается образование новых клеток и тем самым – вегетативный рост.

Для питания растений в равной мере пригодны NH_4^+ и NO_3^- . Лишь для некоторых растений может иметь преимущество либо аммонийная, либо нитратная форма азота, но большинство растений потребляет азот в обеих этих формах.

Условия азотного питания оказывают существенное влияние на рост и развитие растений. При достаточном снабжении растений азотом в них усиливается синтез органических азотистых веществ, образуются мощные листья и стебли с интенсивно-зеленой окраской, растения хорошо растут и кустятся, улучшается формирование и развитие органов плодоношения. Это способствует повышению урожайности и содержанию в их белка.

Однако при одностороннем избытке азота задерживается созревание растений, они развивают большую вегетативную массу, но мало зерна, клубней и корнеплодов; у зерновых, льна и других культур избыток азота может вызвать полегание. При этом может ухудшаться качество растениеводческой продукции. В клубнях картофеля снижается содержание крахмала, в корнеплодах сахарной свеклы – сахара и возрастает содержание «вредного» в процессе сахароварения небелкового азота, в кормах и овощах накапливаются потенциально опасные для человека и животных нитраты.

Источниками азота для растений являются почвенный азот, органические и минеральные удобрения, биологический азот, накапливаемый клубеньковыми бактериями, свободноживущими азотфиксирующими организмами, а также азот, поступающий с атмосферными осадками и семенами.

Фосфор. Фосфору принадлежит особая роль среди элементов питания растений. Он выполняет энергетическую и конституционную функции в растениях и других организмах. Фосфор входит в состав многих жизненно важных фосфорорганических соединений, среди которых наибольшее значение имеют АТФ и нуклеиновые кислоты, участвующие в практически во всех биохимических процессах энергетического обмена в клетке, передаче наследственной информации.

Многие витамины и их производные, содержащие фосфор, являются коферментами и принимают непосредственное участие в каталитических реакциях, которые ускоряют ход важней-

ших процессов обмена (фотосинтез, дыхание и т.д.). Фосфор содержится в составе такого органического соединения, как фитин (Ca-Mg соль инозитфосфорной кислоты), являющийся основной запасной формой фосфора в растении. Особенно много фитина в семенах (до 1-2% сухой массы).

Энергия солнечного света в процессе фотосинтеза и энергия, которая выделяется при окислении ранее синтезированных органических соединений в процессе дыхания, концентрируется (аккумуляция) в растениях в виде энергии фосфатных связей в так называемых макроэргических соединениях, важнейшим из которых является аденозинтрифосфорная кислота (АТФ). Накопленная в АТФ при фотосинтетическом и окислительном фосфорилировании энергия используется для всех жизненных процессов роста и развития растения, для поглощения питательных веществ из почвы, для синтеза органических соединений и их транспорта. При недостаточности фосфора нарушается обмен энергии и веществ в растениях.

Фосфор попадает в корневую систему и функционирует в растениях в виде окисленных соединений, главным образом, остатков ортофосфорной кислоты (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}). При всех преобразованиях в растительном организме фосфор сохраняет степень окисления, при этом все преобразования сводятся либо к присоединению, либо к переносу остатка фосфорной кислоты (фосфорилирование и трансфосфорилирование).

Одна из важнейших ролей фосфора – участие в углеводном обмене, осуществляющемся в растениях. Фосфорная кислота активно участвует в биосинтезе сахарозы, в превращениях различных форм углеводов, протекающих под действием ферментов и в их транспортировке. Участвует в процессе перемещения углеводов в клубни картофеля, в сахарную свеклу и т.д. В этой связи необходимо отметить, что применение фосфорных удобрений вносит существенный вклад в процессы накопления крахмала, сахаров, других углеводов в организме растений, приводит к улучшению качества льна и конопли. Фосфор способствует аккумулярованию в плодах определенных растений различных веществ, благодаря которым плоды имеют окраску и ароматные запахи.

Фосфор особенно необходим растениям в самом начале роста и развития, в тот период, когда способность их корневой системы усваивать питательные еще очень слабая. Самое интенсивное поглощение и усвоение фосфатов происходит в начальные стадии развития сельскохозяйственных культур. Если в этот период обеспечить растения оптимальным фосфорным питанием, то происходит качественное развитие корневой системы, заключающееся в том, что она проникает глубоко в почву и лучше ветвится, а это, в свою очередь, способствует своевременному снабжению растений влагой и другими необходимыми элементами питания. К тому же присутствие оптимального количества фосфора благоприятствует тому, чтобы влага расходовалась более экономно, что очень важно для засушливых периодов.

Как было отмечено выше, присутствие фосфора очень важно в первые периоды роста и развития растений. В этой связи внесение небольших доз фосфорных удобрений непосредственно при посеве способствует получению существенных прибавок урожая различных видов культур. Зерновые культуры наиболее интенсивно поглощают фосфор в фазы выхода в трубку и колошения.

Необходимо отметить, что фосфор находится в растениях в минеральной форме, т.е. в виде солей ортофосфорной кислоты, катионами при этом могут быть ионы кальция, магния, калия, аммония и некоторые другие. Фосфор, представленный минеральными солями, выступает в роли запасного вещества, кроме того, он является резервом для синтеза органических фосфорсодержащих соединений, способствует повышению буферности клеточного сока, поддерживает тургор клетки и другие важные процессы для ее жизнедеятельности. Своевременное и оптимальное питание фосфором обеспечивает успешную перезимовку озимых культур, так как в них с осени накапливается сахар в узлах кущения.

При снижении температуры, примерно до 10-11 °С) растения усваивают фосфор слабее. Экспериментально установлено, что при более низких температурах (5-7 °С) процесс поступления калия в растения не претерпевает особых изменений, а усвоение азота и фосфора резко снижается. Это негативное явление

ние можно устранить путем увеличения доз фосфорных удобрений, при этом усиливается поглощение фосфора и снижается отрицательное влияние низких температур на растения.

Калий. Одним из важнейших питательных элементов, способствующих росту и развитию растений, является калий. Основная часть калия находится в цитоплазме и вакуолях клеток в ионной форме. Практически 80% калия содержится в растворенном состоянии в клеточном соке и в этой связи легко вымывается водой. Особенно легко калий вымывается из старых листьев.

Известно, что все биохимические процессы очень активно протекают под действием света, в такое время калий удерживается в клетках растения. В ночное время, процессы фотосинтеза прекращаются, калий может выделяться через корневую систему, а с появлением первых солнечных лучей, данный элемент снова поглощается растением.

В молодых органах растений содержится в 3-5 раз больше калия, чем в старых. Особенно много калия в органах и тканях, в которых скорость процессов обмена веществ и деления клеток высокая. Благодаря тому, что ионы калия обладают высокой подвижностью, в растениях происходит его реутилизация в результате перемещения из старых листьев в молодые.

Физиологические функции калия заключаются в том, что он стимулирует процесс фотосинтеза, способствует усиленному оттоку углеводов от листьев к другим частям растения, кроме того, интенсифицируется синтез сахаров.

Под действием калия усиливается накопление моносахаров в плодовых и овощных культурах, повышается количественное содержание сахаров в корнеплодах, крахмала в картофеле. Кроме того, калий способствует тому, что укрепляется стенка клеток соломины злаковых культур, благодаря этому устойчивость хлебов к полеганию повышается. Улучшение волокон у льна и конопли происходит также под действием калия.

Получившие оптимальное калийное питание растения, устойчивы холоду, к морозам, причиной этого служит то, что калий активизирует накопление углеводов в клетках растений, а это, в свою очередь, повышает осмотическое давление клеточного сока. Кроме того, калий повышает устойчивость растений к

различным заболеваниями и во время вегетации, и в послеуборочный период. Существенно улучшается лежкость плодов и овощей.

Особенно усиленно калиевое питание осуществляется в период интенсивного прироста биологической массы.

Отличительной особенностью калия является то, что его ионов больше в вегетативных органах растений, чем в репродуктивных. Большинство злаковых культур содержит калия больше в соломе (практически в два раза), а кукуруза в стеблях содержит калия примерно в 5 раз больше, чем в зернах. В этой связи больше калия выносятся с нетоварной частью урожая, чем с товарной. Исключение составляют зернобобовые культуры.

Если растительный мир получает недостаточно калия, то наблюдается калийное голодание, т.е. происходят нарушения в обмене веществ, заметно ухудшается деятельность многих ферментов, замедляются углеводный и белковый обмены, на процессы дыхания тратится больше углеводов. Как результат, снижаются продуктивность и качество готовой продукции.

Недостаток калия внешне проявляется главным образом в преждевременном пожелтении листьев нижнего уровня растений. При этом листья сначала желтеют с краев, затем края становятся бурыми, после уже происходит отмирание и гибель. Вследствие этого листья с краев выглядят, как обожженные, явление называется «краевой ожог». Пагубно на развитие и рост растений влияет не только недостаток калия. С другой стороны, если калия введено выше нормы, то его ионы также негативно влияют на растения. При этом возникают бледные мозаичные пятна между жилками листьев, эти пятна постепенно становятся бурыми, затем листья опадают.

Таким образом, при внесении удобрений необходимо регулировать уровень калийного питания растений, чтобы оптимизировать содержание калия и предотвратить негативное влияние как недостатка калия, так и избытка его.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятию минеральные удобрения и приведите обоснование необходимости применения их для получения высоких и качественных урожаев.

2. Что является важнейшей функцией растений, обуславливающей их рост и развитие?
3. Какие основные химические элементы являются жизненно необходимыми для роста и развития растений?
4. Приведите классификацию химических элементов, жизненно важных для роста и развития растений.
5. Опишите роль макроэлементов и назовите их.
6. Опишите роль микроэлементов и назовите важнейшие из них.
7. Какие элементы относятся к ультрамикроэлементам и какую роль они выполняют в жизни растений?
8. Какие элементы называются органогенными и какова их роль в жизни растений?
9. Опишите роль азота в развитии и росте растений. Является ли азот жизненно необходимым элементом?
10. Какую основную роль выполняет фосфор в развитии и росте растений. Является ли фосфор жизненно необходимым элементом?
11. Является ли калий особо важным элементом питания растений и какова его роль в росте и развитии растений?

1.2. Классификация, состав и свойства минеральных удобрений

В зависимости от химического состава удобрения подразделяются на неорганические (или минеральные), органические, органо-минеральные и бактериальные. К минеральным удобрениям относятся вещества неорганического происхождения. В свою очередь, минеральные удобрения делятся по основному действующему питательному элементу на макроудобрения (к ним относятся азотные, фосфорные, калийные) и микроудобрения (к ним относятся борные, молибденовые и т.д.).

Особенной характеристикой минеральных удобрений являются их агрохимические свойства. По характеру агрохимического воздействия при внесении в почву минеральные удобрения подразделяются на прямые и косвенные.

К прямым удобрениям относятся такие удобрения, которые оказывают непосредственное воздействие при внесении в почву, т.е. они служат непосредственным минеральным питанием растений. В их составе присутствуют основные элементы питания растений: азот, фосфор, калий, магний, сера, железо и микроэле-

менты (В, Мо, Cu, Zn). Прямые удобрения, в свою очередь делятся на простые и комплексные.

Отличительной особенностью простых удобрений является то, что в их составе присутствует только один действующий питательный элемент (азот, фосфор, калий, молибден и т.д.). К простым удобрениям относятся: азотные, фосфорные и калийные удобрения.

Кратко остановимся на общей характеристике простых удобрений.

Азотные удобрения содержат различные формы соединений азота. Азотные удобрения, выпускаемые традиционной промышленностью, содержат важнейший элемент питания – азот в виде аммиака (NH_3), аммоний-ионов (NH_4^+) нитрат – ионов (NO_3^-) и аминогруппы (NH_2^-). Азотные удобрения различаются по агрегатному состоянию: они бывают твердыми (аммиачная, натриевая, кальциевая селитры, карбамид, сульфат аммония) и жидкими (аммиак, водный аммиак и аммиакаты). Кроме того, азотные удобрения бывают кислыми и щелочными: кальциевая и натриевая селитры относятся к физиологически щелочным удобрениям, а другие являются физиологически кислыми удобрениями. От кислотности удобрений зависит способ применения их в сельском хозяйстве. Если долго применять физиологически кислые удобрения, то кислотность почвы повышается и возникает необходимость дополнительной ее обработки (например, известкование). Или в таких случаях переходят на физиологически щелочные удобрения.

Фосфорные удобрения подразделяются на растворимые в воде (двойной суперфосфат) и нерастворимые в воде (например, фосфоритная мука и др., применяемые на почвах с повышенной кислотностью).

Калийные удобрения подразделяются на: а) концентрированные (к ним относятся хлористый калий, сульфат калия, 30%-ные и 40%-ные калийные соли (смесь тонкоразмолотых природных каинита или сильвинита с хлористым калием), а также поташ, калимагнезия, калий-электролит, зола и др.; б) сырые соли (сильвинит, каинит и др.), они получают механической переработкой (например, сортировка, дробление и размол) природных калийных солей;

Микроудобрения неорганические соединения, которые могут применяться в качестве удобрений, содержащие микроэлементы (например, бор в составе H_3BO_3 , молибдат аммония и др.).

Комплексные или многосторонние удобрения содержат одновременно два и более элементов питания. Они подразделяются на сложные, смешанные и сложно-смешанные.

Сложное – удобрение, содержащее не менее двух элементов питания, получаемых в едином технологическом процессе при химическом взаимодействии исходных компонентов (аммофос и др.).

Сложно-смешанное – удобрение, получаемое смешением готовых простых удобрений и введением в смесь жидких и газообразных продуктов.

Смешанное – удобрение, получаемое при смешивании простых и сложных удобрений.

Если удобрения, содержат 30% и более основных питательных элементов (в пересчете на сумму $N+P_2O_5+K_2O$), то они называются **концентрированными**. Ту часть удобрений, которая может быть использована растением, называют действующим веществом (д.в.). Оно выражается в процентах от физической массы для азотных удобрений на азот (N), в фосфорных – на P_2O_5 и калийных – на K_2O .

Выше было отмечено, что по характеру агрохимического воздействия удобрения делятся на прямые и косвенные и была дана краткая характеристика прямых удобрений. **Косвенные удобрения** характеризуются тем, что с их помощью оказывают химическое, физическое, микробиологическое воздействие на почву. При этом улучшаются условия для внесения основных удобрений в почву. К примеру, до внесения удобрений (азотных, фосфорных, калийных) необходимо предварительно регулировать значение кислотности. Для этого почву обрабатывают молотыми известняком, доломитом, иногда применяют гашеную известь. В некоторых случаях для мелиорации солонцов применяют гипс. Для поддержания кислотности почв используют гидросульфит натрия.

По агрегатному состоянию минеральные удобрения бывают твердые, жидкие, суспензированные, а **по строению** – по-

рошковидные, кристаллические и гранулированные. **Жидкие минеральные удобрения** – это растворы или суспензии питательных элементов в соответствующем растворителе.

В зависимости от состава минеральные удобрения могут хорошо растворяться в воде. Такие удобрения эффективно усваиваются растениями на почвах с любыми физико-химическими характеристиками.

Многие удобрения очень плохо растворяются в воде или не растворяются. Например, фосфорные удобрения подразделяются на водорастворимые, цитратнорастворимые и лимоннорастворимые. Отличительная особенность цитратнорастворимых удобрений в том, что они хорошо растворяются в аммиачном растворе цитрата аммония и, благодаря этому, в достаточной мере хорошо усваиваются растениями. Лимоннорастворимые фосфорные удобрения растворяются в лимонной кислоте с концентрацией 2%. Эти удобрения целесообразнее использовать на почвах с высокой кислотностью. На обычных почвах они усваиваются медленнее.

В некоторых случаях создают условия для того, чтобы удобрения быстро не вымывались из почвы. Для этого составы удобрений подбирают таким образом, чтобы у них была снижена растворимость водорастворимых питательных веществ.

Для пересчета дозы удобрений, выраженной в кг д.в. на 1 га на физическую массу удобрения, указанную дозу азота, P_2O_5 и K_2O делят на процент действующего вещества в соответствующем удобрении. Например, если нужно внести 120 кг K_2O на 1 га, то доза в физической массе при использовании хлористого калия (60% K_2O) будет составлять $120 : 60 = 2$ ц. Важнейшими физическими, физико-механическими и физико-химическими свойствами минеральных удобрений, определяющих их поведение при хранении, транспортировании и внесении в почву, являются влажность, гигроскопичность, влагоемкость, слеживаемость, сыпучесть, угол естественного откоса, гранулометрический состав, прочность гранул, рассыпчатость.

Влажность не должна превышать значений, утвержденных государственным стандартом и техническими условиями. Так, содержание массовой доли воды в аммиачной селитре и мочеви-

не должно превышать 0,2-0,3%, сульфате аммония – 0,6%, водорастворимых фосфорных удобрениях в зависимости от формы – 3-5, калийных – 1-4, нитроаммофоске – не более 0,8%. При отклонении влажности минеральных удобрений от стандартной снижается качество, меняются физико-механические свойства.

Гигроскопичность – свойство минеральных удобрений поглощать воду из окружающей среды с определенной интенсивностью при данных параметрах. Гигроскопичность оценивается по 10-балльной шкале. Сильной гигроскопичностью обладают кальциевая (9,5 балла) и аммиачная селитра (9,3 балла), средне-слабогигроскопичны мочевины (3,6), двойной гранулированный суперфосфат (4,7), хлористый калий (3,2-4,4).

Влагоемкость – показатель, от которого зависит механический распад удобрений. Предельная влагоемкость соответствует максимальной влажности удобрений, при которой сохраняется возможность удовлетворительного их внесения туковыми сеялками.

Слеживаемость – свойство минеральных удобрений образовывать фазовые контакты сцепления между зернами минеральных удобрений при определенных внешних условиях. Она определяется по сопротивлению и разрушению цилиндрика слежавшегося удобрения и оценивается по семибалльной шкале.

К сильнослеживающимся удобрениям относятся карбамид (с гранулами 0,2-1 мм) – 7 баллов, мелкокристаллический хлористый калий – 6 баллов. Слеживаемость аммиачной селитры, сульфата аммония и карбамида (фракция 1 – 3 мм) оценивается соответственно 3-4, 2-3 и 1-2 балла. Практически не слеживается сульфат калия. Уменьшению слеживаемости удобрений соответствуют выпуск их в виде крупных кристаллов и гранул, а также хранение и транспортировка в герметичной таре.

Рассыпчатость – состояние минеральных удобрений, характеризующее степень их агломерации, выраженное относительным качеством комков в процентах. Оценивается по 12-балльной шкале: чем выше рассыпчатость, тем выше балл.

Сыпучесть минеральных удобрений – их свойство свободно вытекать под воздействием гравитационных сил в условиях складского помещения. Равномерность распределения удобрений

ний по поверхности почвы зависит от сыпучести удобрений и конструкции машин, вносящих удобрения. Гранулометрический состав минеральных удобрений – процентное содержание минеральных удобрений по размерам в весовом отношении. Гранулометрический состав определяется просеиванием удобрений через набор сит различного диаметра. От удельного веса крупных и мелких фракций зависит рассеиваемость и слеживаемость удобрений. Удобрения, выровненные по гранулометрическому составу, можно более равномерно распределить по поверхности поля центробежными машинами.

Прочность гранул – свойство гранул минеральных удобрений, характеризующее их способность сохранять размеры и форму под воздействием внешних сил. Прочность гранул проверяется испытаниями на раздавливание (КГС на 1 см²) и истирание (в %), эти испытания проводятся на специальных приборах. Сохранность гранулометрического состава удобрений при хранении, транспортировке и внесении в почву определяется их физическими свойствами, сыпучестью, слеживаемостью.

Угол естественного откоса представляет собой угол образующей конуса свободно насыпанного удобрения с горизонтальной плоскостью. Угол естественного откоса является также показателем рассеиваемости удобрений. Этот показатель учитывается при строительстве складов, где удобрения хранятся насыпью, проектировании бункеров, транспортных средств.

Контрольные вопросы

1. Опишите классификацию минеральных удобрений по химическому составу.
2. Опишите классификацию минеральных удобрений по действующему питательному элементу.
3. Опишите классификацию минеральных удобрений агрохимическому воздействию.
4. Дайте определение понятию простые удобрения и перечислите, какие удобрения относятся к ним.
5. Дайте определение понятию комплексные удобрения и перечислите какие удобрения относятся к ним.
6. Какие агрегатные состояния бывают у удобрений?
7. Какое строение имеют удобрения?
8. Перечислите важнейшие физические, физико-химические и физико-механические свойств удобрений. Опишите их.

Глава 2

ФОСФОРНЫЕ УДОБРЕНИЯ, КОРМОВЫЕ ФОСФАТЫ, ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

2.1. Характеристика и виды фосфорных удобрений и кормовых фосфатов

Основу фосфорных удобрений и кормовых фосфатов составляют кальциевые соли фосфорной кислоты. Их называют простыми или односторонними фосфорными удобрениями. В составе фосфорных удобрений могут присутствовать сульфаты, фториды, ионы тяжелых металлов, мышьяк. В составе кормовых фосфатов такие примеси, в том числе, вредные отсутствуют. Веществом, определяющим качество фосфорных удобрений и кормовых фосфатов, является пентаоксид фосфора или его называют усвояемый оксид фосфора (V) - P_2O_5 . Сведения о производимых в достаточно больших масштабах и наиболее часто применяемых фосфорсодержащих удобрениях и кормовых фосфатах приведены таблице 1.

Таблица 1

Сведения о важнейших фосфорных удобрениях и кормовых фосфатах

Название удобрения		Основной компонент, содержащийся в удобрении	Количество усвояемого P_2O_5 , %
УДОБРЕНИЯ			
Фосфоритная мука		$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$	19-30
Суперфосфат		$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	
	простой		19-21
	двойной		42-50
Металлургические шлаки		$Ca_4P_2O_9$ + силикофосфаты	8-16

КОРМОВЫЕ ФОСФАТЫ		
Обесфторенный фосфат	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9 +$ силикофосфаты	28-41
Преципитат	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	46-48
Монокальцийфосфат	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	50-55
Динарийфосфат	Na_2HPO_4	48-49

Для того, чтобы составить характеристику фосфорных удобрений, исследовали их растворимость в воде в стандартных условиях. Стандартными растворами в данном случае называются водные растворы, у которых кислотность такая же, как и в природных почвенных растворах. По растворимости удобрения разделяются на следующие группы:

- 1) водорастворимые (в таких удобрениях основная часть соединений фосфора хорошо растворяются в воде, например, суперфосфаты;
- 2) цитратнорастворимые (такие удобрения, в которых соединения фосфора растворимы в аммиачном растворе лимоннокислого аммония. К данной группе относятся преципитат, обесфторенные фосфаты из некоторых фосфоритов, магниевый плавленый фосфат);
- 3) лимоннорастворимые (в них фосфорные соединения растворяются в 2%-ном растворе лимонной кислоты. К ним относятся обесфторенные фосфаты, фосфатшлак;
- 4) малорастворимые (такие фосфорные удобрения, которые частично растворяются в лимонной кислоте, например, фосфоритная мука).

Состав водо-, цитратно- и лимоннорастворимых фосфатов пересчитывают на P_2O_5 , это значение называют «усвояемый P_2O_5 », т.е. усвояемостью. Для оценки усвояемости кормовых фосфатов рассчитывают в них количество P_2O_5 , растворимое в 0,4%-ном растворе соляной кислоты (это значение практически равно предельной условной концентрации соляной кислоты в желудочном соке).

Применение водорастворимых и цитратнорастворимых удобрений обычно осуществляется на почвах с любыми свойствами (кислотность, влажность и т.д.) и под различные виды выращиваемых сельскохозяйственных культур. А при применении ли-

моннорастворимых и малорастворимых удобрений необходимо учитывать кислотность, так как они более эффективны на почвах с высокой кислотностью.

На растворимость фосфорных удобрений существенно влияют качество фосфатного сырья и способы его переработки. Степень растворимости фосфорных удобрений определяет форму выпуска: например, в виде порошков или в виде гранул. Целесообразным представляется выпуск цитратно-, лимонно- и труднорастворимых удобрений только в виде порошков, а водорастворимых удобрений – в виде гранул, и на производстве так и осуществляется. При гранулировании водорастворимых фосфорных удобрений улучшаются их физико-механические свойства, а это, в свою очередь, повышает агрохимический эффект на некоторых почвах. Например, если почва имеет повышенную кислотность, применяемые водорастворимые фосфатные удобрения практически сразу превращаются в труднорастворимые фосфаты железа или алюминия. А если же удобрения применять в виде гранул, такое превращение заметно замедляется и фосфаты сохраняются в более усвояемой форме.

Простые фосфорные удобрения в основном представлены простым и двойным суперфосфатами. Двойной суперфосфат содержит намного больше P_2O_5 , чем простой, в этой связи постепенно повышают объемы производства двойного суперфосфата и снижают объемы производства простого суперфосфата. Но с другой стороны, доля выпуска и простого, и двойного суперфосфата год за годом имеет тенденцию к снижению в связи с тем, что все больше производится сложных минеральных удобрений, в том числе и фосфорных.

Известно, что применение фосфорных удобрений способствует улучшению состояния почвы, а именно, ее фосфорного питания, при этом ускоряется рост и развитие растений, увеличиваются объемы и качество выращиваемых сельскохозяйственных культур. Повышение сопротивляемости растений к неблагоприятным условиям окружающей среды также зависит от потребления и усвоения растениями фосфорных удобрений.

В производстве минеральных удобрений особое внимание необходимо обращать на качество выпущенной продукции, важ-

но его постоянно улучшать. В то же время перед учеными и технологами ставится задача разработки новых способов получения удобрений, новых форм и составов сложных удобрений, в том числе и фосфорных.

Известно, что Республика Казахстан является одним из значимых регионов, обладающих большими запасами минерального сырья. Следовательно, и перспективы расширения использования минерального сырья в производстве удобрений представляются достаточно широкими.

По имеющимся сведениям, внутренние потребности страны составляют 2,6 млн. тонн в год. В то же время необходимо завоевывать и внешние рынки. По темпам развития производства и объему экспорта минеральных удобрений, есть основание полагать, что Казахстан со временем может стать крупнейшим поставщиком минеральных удобрений на мировой рынок. Потребности продовольственного рынка и увеличение мирового спроса на химическую продукцию обуславливают развитие химии в стране и ее значимость. Необходимо отметить, что доля химпрома в настоящее время не превышает одного процента, но в то же время в объеме экспорта химпром занимает четыре процента.

Сырьевых ресурсов в Казахстане достаточно для того, чтобы планировать реализацию новых проектов. Инвестиции в развитие крупнейшего производителя фосфорсодержащих соединений в стране – ТОО «Казфосфата» позволили увеличить объем добычи фосфорсодержащей руды до 4,3 млн. т/год, выпуск минеральных удобрений (аммофоса) – до 550 тыс. т/год, сложных удобрений – до 180 тыс. т/год, термической фосфорной кислоты – до 178,9 тыс. т/год, триполифосфата натрия – до 165,8 тыс. т/год. К 2017 г. в стране планируется ввод нового предприятия – ТОО «Chilisai Chemicals», которое предусматривает реализовать инвестиционный проект по производству моно- и диаммонийфосфата общей стоимостью \$304 млн. В состав комплекса будут входить производство помолы концентрата, заводы серной и фосфорной кислоты, вспомогательные объекты и завод по выпуску ДАФ/МАФ.

2.2. Характеристика фосфатного сырья

Фосфорные удобрения, кормовые фосфаты и фосфорная кислота производятся из природных руд, получивших название фосфориты и апатиты. Минералогический состав и строение апатитов и фосфоритов различаются, так как они зависят от их происхождения. Например, апатиты образовались в результате извержения вулканов, при кристаллизации и остывания расплавленной магмы. Фосфориты являются рудами осадочного происхождения. Они образовались в результате одновременного осаждения оксида кремния, апатита, гидроксидов железа и алюминия, карбонатов кальция и магния. Одновременно с указанными соединениями происходило осаждение и продуктов разрушения горных пород, имеющих различный химический состав.

Состав апатитов отличается тем, что в них фосфор содержится в виде соединения с общей формулой $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$, где X может обозначать фторид-ион, гидроксильную группу или хлорид-ион. В природе чаще всех встречается фторапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, сокращенно его состав можно обозначать формулой $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Фторапатит имеет зеленоватый цвет, кристаллы у него неправильной формы и полупрозрачные. При определенных условиях ионы кальция замещаются ионами стронция или других аналогов кальция, и в этой связи содержание пентаоксида фосфора в природном апатите ниже рассчитанной его величины. Состав химически чистого фторапатита соответствует 42,22% P_2O_5 , 55,59% CaO и 3,77% F, а природный содержит 40,7% P_2O_5 , и 2,8-3,4% F.

Апатиты отличаются крупнокристаллическим строением, в них нет полидисперсности и микропористости. Необходимо отметить, что наряду с фторапатитом в составе апатитовых руд имеются примеси других минералов, имеющих нефосфатную природу. Например, достаточно заметное количество нефелина – $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ и в количествах, значительно меньших содержится эгирин $[\text{Na}_2\text{Fe}](\text{SiO}_3)_2$, титано-магнетит $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{FeTiO}_3 \cdot \text{TiO}_2$, ильменит FeTiO_3 , сфен CaTiSiO_5 и др.

Фосфориты отличаются тем, что содержат фторапатит и апатитоподобные минералы переменного состава, которые называются

ся франколитами или фторкарбонатапатитами. Последние формируются в результате того, что некоторая часть ионов PO_4^{3-} изоморфно замещается во фторапатите карбонат-ионами CO_3^{2-} .

Основу фосфоритов составляет фосфатное вещество, формулу которого в общем виде можно выразить следующим образом: $\text{Ca}_{10-n/2}(\text{PO}_4)_{6-n}(\text{CO}_3)_n\text{F}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

В фосфоритовых рудах происходит плотное срастание нефосфатных материалов с основными фосфатными минералами. Частицы в фосфоритовых рудах имеют высокую дисперсность. К примесям, которые составляют основу нефосфатных материалов, относятся глауконит $(\text{K,Na})_2\text{O} \cdot (\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ (в значительных количествах) и 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 , каолин $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, кварц, гранит и др.

2.3 . Краткая характеристика месторождений фосфорсодержащих руд и состояние их эксплуатации

Фосфорсодержащие руды имеют большие запасы в странах СНГ, в промышленных масштабах освоены только некоторые. Характеристика месторождений апатитовых руд приведена в таблицах 2 и 3.

Апатитовые руды Хибинских месторождений перерабатываются в основном на комбинате «Апатит». В тот период, когда началась эксплуатация данного месторождения, руда была богатой на содержание пентаоксида фосфора, т.е. P_2O_5 , количество его было равно 32-34%. В течение 35 лет богатая руда практически начала истощаться, и в 60-70-х годах 20-го столетия содержание P_2O_5 в руде составляло почти в два раза меньше – 17,5-18%. При переработке руды применялся флотационный метод и в концентрате содержание P_2O_5 достигало 39,4 %. Кольский апатитовый комбинат был знаменитым и одним из лучших в мире и сейчас горнодобывающий комбинат «Апатит» производит самые необходимые фосфорные удобрения и другие фосфатные материалы, в которых остро нуждаются сельское хозяйство и тяжелая промышленность.

Таблица 2

Характеристика месторождений апатитовых руд

Название географического места расположения запасов апатитов	Название месторождения апатитово-нефелиновой руды	Количественное содержание P_2O_5 , %	Состояние эксплуатации
Хибинская тундра (Кольский полуостров)	Кукисвумчорское	29,1 (в верхней зоне) 18,0 (в нижней зоне)	Разведано и введено в действие
	Юкспорское	9,5 – 21,8	Разведано и введено в действие
	Расвумчорское	19,4 – 19,55	Разведано и введено в действие
	Саамское	Нет сведений	Разведано, но не введено в действие
	Куэльпорское	Нет сведений	Разведано, но не введено в действие
	Ено-Ковдорское	10,5% после переработки с целью извлечения железного концентрата	Разведано, но не введено в действие (в перспективе ожидается, что при обогащении получится концентрат с количественным содержанием P_2O_5 , равным 25-35%)

Таблица 3

Характеристика месторождений апатитов вне территории СНГ

Название географического места расположения запасов апатитов	Характеристика месторождения	Количественное содержание P_2O_5 , %
1	2	3
Северная Швеция и Центральная	взаимосвязаны с месторождениями фосфорсодержащих железных руд	8-13
Южно-Африканская Республика	Апатиты имеют контактное происхождение	34-40,5

1	2	3
Канада	Апатиты имеют гидро-термальное происхождение	Не приводится
Южная Норвегия	Апатиты имеют гидро-термальное происхождение	40-41,5
Испания	Апатиты имеют гидро-термальное происхождение	34.4-42,6
Китай (Цзянси)	взаимосвязаны с марганцовыми рудами	33,0
Бразилия (Минас-Жейрас)	Крупное месторождение	Не приведено
Уганда	Крупное месторождение	Не приведено

Характеристика фосфоритных месторождений зависит от формы залегания рудного тела. В этой связи они делятся на: платформенные и геосинклинальные.

Платформенный тип месторождений отличается тем, что в них руда в виде фосфоритных слоев залегает горизонтально и занимает большие площади, а между слоями располагаются прослойки пустых пород. Мощность слоев в данном случае небольшая (не выше 5 м).

Второй тип месторождений имеет геосинклинальный характер. Они отличаются линейностью, они вытянуты, залегание сложнее, чем в платформенных, здесь могут наблюдаться и крутые наклоны пластов. Между пластами фосфоритов в них располагаются фосфатно-кремнистые и фосфатно-карбонатные породы.

Оба типа фосфоритов делятся на: пластовые, желваковые, зернистые и ракушечные.

Казахстанские фосфориты являются пластовыми, они залегают в Джамбульской области в горах Каратау – это крупнейшие месторождения в мире. В таблице 4 приведена характеристика пластовых фосфоритов Казахстана.

В европейской части бывшего Советского Союза и в Северо-Западном Казахстане встречаются желваковые руды, они имеют разнообразные формы и разные цвета. Они расположены попеременно с кварцево-глауконитовыми, в некоторых местах с известковыми песками и глиной в виде желваков (камней). Временами их можно встретить в виде сцементированных с известью, глиной и кварцем плит образований.

Желваковые фосфоритные руды делятся, в свою очередь, на три вида, они называются песчанистые, глауконитовые и глинистые. На долю песчанистых фосфоритов приходится 60% от всех имеющихся в запасе фосфоритных руд. В таблице 5 охарактеризованы месторождения с песчанистыми фосфоритами.

Таблица 4

Характеристика пластовых фосфоритов Казахстана

Название географического места нахождения руды: Казахстан (Джамбульская область), горы Каратау	Название месторождения	Количественное содержание в пересчете на P_2O_5 , %	Состав примесей	Характеристика по содержанию пентаоксида фосфора
	Чулактау	До 26 (и не более 2-3% полуторных оксидов)	Кальций, магний, карбонат-ионы в виде доломита и магний в виде силиката	На некоторых участках количественное содержание P_2O_5 равно 36 %.
	Аксайское			
	Жанатас			
	Коксу			

В фосфоритах, называемых глауконитовыми, в основном состоят из глауконита, в их составе 24 % P_2O_5 , (чаще 18-20%), кремнезема (20-33%), и около 12-15% полуторных оксидов. Глауконитовые фосфориты в основном залегают в верхнем (рязанском) горизонте Егорьевского месторождения, находящегося в Московской области.

Фосфориты, названные глинистыми, характеризуются тем, что в их составе имеется около 24-29% P_2O_5 , нерастворимые остатки в пределах 3-5%). В глинистых фосфоритах содержится достаточно много кальцита и в малых количествах полуторные оксиды, примерно до 8%. Основное место расположения глинистых фосфоритов Вятско-Камский бассейн, находящийся в Кировской области и нижний горизонт Егорьевского месторождения.

Существуют еще так называемые зернистые фосфориты. Они залегают в Таджикистане и Восточной Сибири, однако они не освоены в промышленных масштабах. В Эстонии, в местности Маарду и в Ленинградской области встречаются ракушечные фосфориты, они насыщены фосфатными раковинами, содержа-

ние P_2O_5 в них небольшое, но у них есть преимущество – легко подвергаются обогащению и при этом получают концентрат с 29 % P_2O_5 .

В странах дальнего зарубежья достаточно крупными считаются месторождения в Северной Африке (Тунис, Алжир, Марокко) – в них 23-33% P_2O_5 , во Флориде с содержанием P_2O_5 , равным 18,4-34 % и на островах Тихого океана (36,7-41.2 % P_2O_5). Форсфоритные руды имеются и в Иордании.

Геологические запасы фосфатов в мире примерно составляют 475 млрд.т., а в пересчете на P_2O_5 66 млрд. т.

Таблица 5

Характеристика песчанистых фосфоритов

Название географического места нахождения фосфоритов	Название месторождения	Количественное содержание в пересчете на P_2O_5 , %	Характеристика по содержанию примесей
Казахстан, Актыюбинская область	Ново-Украинское	В основном низкое (12-16%), иногда отмечается максимальное содержание, которое достигает 19,5-20 %.	Большое количество нерастворимого остатка, в виде силикатов и кремнезема (до 30-50%), небольшое содержание полуторных оксидов (до 5-6%)
	Богдановское		
	Кандагачское		
Курская область	Щигровское (эксплуатируется)		
	Трухачевское		
	Красно-Полянское		
	Свободинское		
	Полпинское (эксплуатируется)		
Брянская область	Козелкинское		
	Сеннинское		
	Бурковско-Глаженское		
	Толвинско-Нетвинское		
	Подбужское		
Калужская область	Подбужское		
	Слободско-Которецкое		
	Бычковское		
	Новоселкинское		
	Труфановское		

2.4. Способы переработки фосфатов

Суть переработки фосфатов с целью получения удобрений заключается в том, что необходимо осуществить перевод их в растворимое состояние. Необходимо отметить, что обычно природные фосфориты не растворяются ни в воде, ни в почвенных растворах.

Выбор способов переработки зависит от химических и физических свойств фосфатных руд, от того, какие химические соединения составляют их основу, каков минералогический состав, какова цель применения производимой продукции. В любом случае в первую очередь природные фосфатные материалы подвергаются физической обработке, т.е. их сначала разламывают, затем производят обогащение. При обогащении применяются способы сухой или мокрой сепарации, также обжига и флотации и некоторые другие. К распространенным способам переработки фосфорсодержащих руд относятся механические (размол), физико-механические (флотационное обогащение) и химические.

При осуществлении механических и физико-механических способов во многих случаях получают фосфоритную муку. Она сама является готовым к применению продуктом. Химические способы переработки фосфорсодержащего сырья в виде фосфатов сводятся к тому, что их обрабатывают минеральными кислотами. Чаще всего применяют серную, азотную и фосфорную, иногда и соляную. Отмечаем, что фосфорная кислота и сама является продукцией переработки фосфатов, она выступает в качестве промежуточного продукта. Есть способы переработки фосфатов при повышенных температурах, например, при 1200-1800°, такие способы также относятся к химическим. Иначе эти способы (методы) называются термическими, например, к ним относятся электротермическая возгонка фосфора, термическое разложение щелочными и щелочноземельными соединениями, гидротермическое обесфторивание).

2.4.1. Области применения и значение фосфатов

Фосфорсодержащие руды в основном применяются в производстве минеральных удобрений. Кроме того, они находят при-

менение в процессах получения элементарного фосфора и фосфорсодержащих промышленных продуктов, а также в черной и цветной металлургии.

В металлургии составляют смеси из фосфорных и железных руд, затем выплавляют малофосфористые железные руды в доменной печи. Использование апатито-нефелиновых руд в литейном деле приводит к получению металла, в котором наблюдается повышенное содержание фосфора. Фосфорсодержащие руды используются для получения фосфида меди (известно, что фосфид меди заменяет серебросодержащие припои), а в производстве фосфористой бронзы фосфорные руды служат раскислителем. Содержание P_2O_5 в апатито-нефелиновых рудах, применяющихся в металлургии, не менее 28,5%.

Продукт первичной переработки природных фосфатов – фосфоритная мука – в основном используется для удобрения кислых почв, а к суперфосфату она добавляется в качестве нейтрализующего вещества. Особенно целесообразно ее применение на торфяных почвах, которые служат пастбищами и лугами для сенокосов. Возможное потребление фосфоритной муки в данном случае составляет 10% от общей потребности в пентаоксиде фосфора. Фосфоритную муку преимущественно производят из руд, в которых фосфорсодержащее вещество растворимо в почвенных растворах с повышенной кислотностью и в слабokonцентрированной фосфорной кислоте.

Известно, что если зерна фосфоритов имеют небольшие размеры и общая удельная поверхность рудного материала увеличивается, то у них высокой становится химическая активность и повышается агрономическая ценность. Для производства фосфоритной муки преимущественно используются платформенные желваковые и ракушечные фосфориты.

Фосфаты, как химические соединения широко применяются в различных отраслях народного хозяйства.

К фосфатным химическим веществам относятся соли и эфиры фосфорных кислот. Это, в основном, средние фосфаты, полимерные или конденсированные фосфаты. Фосфатные соединения еще представлены фосфатами бора – BPO_4 , алюминия – $AlPO_4$.

Широко известные удобрения, в состав которых входят несколько биогенных химических элементов, также в основном, являются фосфатами. Например, гидрофосфат аммония, содержащий и азот, и фосфор, называемый диаммонийфосфатом, является одним из важнейших удобрений. Он применяется чаще всего как удобрение для многих типов почв и в качестве добавок к корму животных.

Особенностью фосфатов является то, что они находят применение и в различных отраслях промышленности, например, в электротехнике, нефтедобыче, в производстве лакокрасочных веществ и строительных материалов, а также для получения определенных видов покрытий.

Фосфаты вводятся в виде компонентов в состав оптического и некоторых других видов стекол и фарфора. Стоматологический цемент также имеет в своем составе фосфаты. В тяжелой промышленности эти соединения находят применение в металлообработке, литейном производстве. В легкой промышленности, в частности, при изготовлении текстиля, кожаных изделий, фотоматериалов, бумаги также необходимы фосфаты.

Фосфаты являются неотъемлемой составной частью моющих веществ. В данном случае имеет важное значение их способность смягчать воду и растворять минеральные загрязнения, благодаря своим химическим свойствам и особенностям строения молекул. Здесь уместно будет отметить, что в цивилизованных странах в производстве моющих средств применяют вместо фосфатов биологически инертные вещества – цеолиты, они являются альтернативой фосфатам. Объясняется это тем, что применение фосфатов в составе моющих средств приводит к усиленному загрязнению окружающей среды, особенно природных водоемов. Дело в том, что с бытовыми сточными водами в природные водоемы попадает большое количество водорастворимых фосфатов, они как бы являются удобрениями и природные водоемы подвергаются эвтрофикации, это приводит к активному росту сине-зеленых водорослей. Вода становится непригодной для жизнедеятельности организмов и даже представляет опасность для человека. В этой связи во многих Западных странах применение различных фосфатов, например, техничес-

кого тринатрийфосфата запрещено или ограничено. Но, к сожалению, население многих стран все еще использует моющие средства, изготовленные на фосфатной основе, хотя этим наносится непоправимый вред природному богатству – воде.

Еще одна область применения фосфатов – это пищевая промышленность. Фосфаты обладают свойством связывать влагу и благодаря этому они используются в переработке мяса и рыбы, кондитерской и молочной промышленности.

Для применения в пищевой промышленности разрешены моно-, ди-, три-, пиро- и поли-фосфаты. В зависимости от способности растворяться в воде и в солевых растворах, специфика использования в разных сферах пищевой промышленности фосфатов сильно различается. Например, в мясном и рыбном хозяйстве пригодны пищевые фосфаты, которые хорошо растворяются в воде и солевых растворах. К ним относятся ди – или пирофосфаты E450, соли пирофосфорной кислоты $H_4P_2O_7$; трифосфаты E451, соли триполифосфорной кислоты $H_5P_3O_{10}$; полифосфаты E452, смеси солей линейно конденсированных полифосфорных кислот.

Известно, что в зависимости от способности подвергаться гидролизу в водных растворах, фосфаты бывают кислыми, нейтральными и щелочными. И в этой связи также важно учитывать их свойства при применении в переработке мясных продуктов. Например, для эмульгированных мясных продуктов лучше всего подходят фосфаты с pH от 7,0 до 8,3, а при приготовлении рассолов для целномышечных мясных продуктов используют фосфаты с pH от 8,3 до 9,3. Как видно, практически все пищевые фосфаты и их смеси, используемые в мясоперерабатывающей и рыбной промышленности, имеют щелочную реакцию. При добавлении щелочных фосфатов к мясу и рыбе происходит возрастание pH, и, следовательно, увеличивается влагосвязывающая способность белков.

Фосфаты, имеющие в водной среде кислую реакцию, служат для размягчения и набухания соединительных тканей белков и улучшения цветообразования. Добавление фосфатов приводит к увеличению ионной силы мышечной ткани и изменению соотношения активированных и набухающих белков, при этом

усиливается иммобилизация добавленной воды и эмульгирование жира.

В целом, добавление фосфатов приводит к увеличению выхода готовой продукции, сокращению потерь и миграции влаги при размораживании, термической обработке, сокращению продолжительности посола, улучшению текстуры и консистенции, цвета и вкуса готовых мясо- и рыбопродуктов, замедлению прогорания жиров. Обработанные пищевыми фосфатами мясные, рыбные и морепродукты являются более сочными, нежными и более ценными с пищевой точки зрения. Обработку мяса, рыбы и морепродуктов фосфатами необходимо осуществлять только до тепловой обработки.

В настоящее время фосфаты в индивидуальном виде практически не используются в промышленных технологиях. Для получения заданных свойств, а именно, pH, растворимость в воде, в растворах солей готовят смеси фосфатов. При составлении таких смесей фосфатов, несомненно необходимо учитывать свойства исходных фосфатов. Смешение фосфатов позволяет получить пищевые фосфатные добавки с заданными свойствами. Например, монофосфаты позволяют получить смеси с такой буферной емкостью, которая позволяет стабилизировать pH конечного продукта на долгое время, не влияя на свойства мышечных белков. Пирофосфаты и триполифосфаты способствуют эмульгированию жира.

Необходимо отметить, что существуют определенные нормы для добавления фосфатов к пищевой продукции. Например, к 1 кг мясного сырья нельзя добавлять фосфаты в количестве, превышающем 5 грамм в пересчете на P_2O_5 . Добавление к рыбным продуктам зависит от их вида, но их количество находится в пределах 1-5 г в пересчете на пентаоксид фосфора.

Если случается так, что человек употребляет фосфаты больше нормы, т.е. больше разрешенных количеств, то наносится непоправимый вред его здоровью, например, может происходить ухудшение усвоения кальция, отложение солей в почках, и развитие остеопороза. Содержание посторонних примесей не должно превышать лимиты, установленные для того или иного фосфатного препарата Всемирной Организацией Здравоохранения (ФАО/ВОЗ).

2.5. Фосфоритная мука, характеристика и получение

Ранее было показано, что продуктом первичной переработки фосфатов является фосфоритная мука. Это сухой, пылящий, тонкий порошок, имеющий цвета: серый, желтоватый и бурый. Фосфоритная мука не обладает гигроскопичностью, она не слеживается, но ее можно рассеивать механическими сеялками. Имеет предельную влагоемкость, равную 3,7%. При достижении предельной влажности фосфоритная мука становится несипучей. Особенность фосфоритной муки заключается в том, что она является трудноусвояемым минеральным удобрением. Это удобрение получается при размоле фосфоритов – осадочных горных пород, образовавшихся преимущественно минералами группы апатита.

В составе фосфоритной муки 19–30% P_2O_5 в виде $Ca_3(PO_4)_2$. Фосфат кальция очень плохо растворяется в воде, поэтому фосфоритную муку, как удобрение, можно применять только на почвах с повышенной кислотностью, каковыми являются подзолистые и торфяные. В таких почвах фосфат кальция – $Ca_3(PO_4)_2$ подвергается гидролизу и постепенно переходит в дигидрофосфат $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, который легче усваивается растениями.

На усвояемость фосфоритной муки влияет тонкость помола (тонина размола). Тонину размола оценивают количеством и диаметром частиц, оставшихся на сите после просеивания. Стандартом предусмотрено, чтобы остаток на сите должен составлять не более 10% от общего количества просеиваемой муки и диаметр их частиц должен составлять 0,18 мм. Кроме того, усвояемость зависит от наличия совместно вносимых кислых удобрений, например, сульфата аммония – $(NH_4)_2SO_4$ или органического удобрения. Фосфоритная мука используется для приготовления навозных и торфяных компостов. Необходимо отметить, что основное достоинство фосфоритной муки, как удобрения – её дешевизна; также это удобрение не представляет опасности для окружающей среды и оно обладает свойством действовать долго после применения, т.е. отмечено длительное последствие.

Из практики сельскохозяйственных работ известно, что одним из важнейших и действенных приемов повышения плодородия

дия почвы является фосфатирование почв. Так вот фосфоритную муку применяют для фосфатирования почв, при этом для повышения эффективности ее обрабатывают небольшими количествами кислот, в пределах 4-8% от массы муки.

Промышленностью выпускается фосфоритная мука четырех сортов: высший сорт должен содержать P_2O_5 не менее 30% (этот сорт получается при флотации фосфоритов), первый сорт имеет в составе не менее 25% P_2O_5 , второй сорт характеризуется тем, что в его составе не менее 22% P_2O_5 и третий сорт – не менее 19% P_2O_5 . Содержание влаги в высшем сорте не более 1,5%, в остальных – до 3%. Выше было отмечено, что фосфоритная мука применяется в качестве удобрения, а также для фосфатирования почв, а во многих случаях она служит в качестве сырья в производстве минеральных удобрений.

Как было уже отмечено выше, фосфоритную муку производят из природных фосфоритных руд. Используются при этом флотационные методы. На выбор способа флотации влияет состав сырья. Перерабатывают фосфорит либо без обогащения, либо проводят глубокое обогащение. Остановимся на процессе переработки руды без обогащения.

В данном случае руду в первую очередь подвергают грубому дроблению (если размеры кусков больше, чем 50-100 мм), применяются щековые или молотковые дробилки. Кроме того, порядок проводимых операции зависит от влажности сырья. Обычно на переработку поступает фосфатное сырье с влажностью, равной 7-16%, в процессе дальнейшей переработки после грубого дробления его направляют на сушку. Приведенная на рисунке 1 технологическая схема отражает процесс получения фосфоритной муки. После грубого помола, произведенного в дробилках, руда поступает в бункер 2 и загрузочную камеру 3 и топочными газами сушится в противоточных барабанных сушилках 4, при этом достигается конечная влажность, равная 1,5%. Барабан в сушилке устанавливается под углом 6°, количество оборотов в минуту 1-8, газы через барабан проходят со скоростью 1,5-2,0 м/сек. Температура на входе в сушильный барабан обычно равна 500-750° более точная величина ее зависит от величины влажности поступающего сырья, отходящие газы

имеют температуру 100-120°. В сушильных барабанах внутри устанавливаются насадки, они обеспечивают пересыпание материала. Периодически совершается сьем влаги, и он составляет 40-60 кг/ч с 1 м³ объема сушильного барабана. Длина сушильных барабанов может быть разной, традиционно при длине 3,5-7 диаметров диаметр барабанов может составлять 1,2-2,8 м. Для примера можно привести такие данные: если руда имеет среднюю влажность, равную 14%, сушилка имеет диаметр 1,5 м и длину 14 м (объем 24,8 м³), то производительность сушилки 300-350 т/сутки.

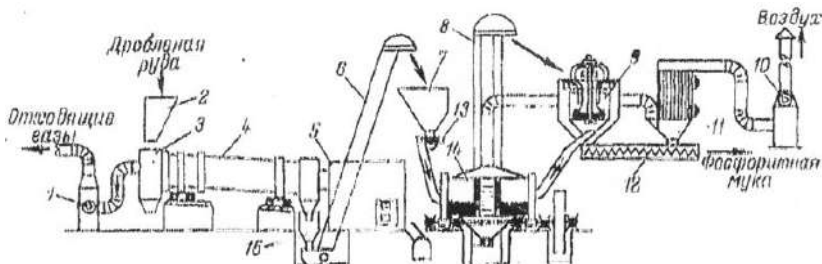


Рис. 1. Технологическая схема получения фосфоритной муки:

- 1, 10 – вентиляторы; 2, 7 – бункеры; 3 – загрузочная камера;
4 –сушильный барабан; 5 – топка; 6, 8 – элеваторы; 9 – воздушный сепаратор;
11 – рукавный фильтр; 12 – шнек; 13 – питатель;
14 – двухкамерная шаровая мельница; 15 – молотковая дробилка

После сушки фосфорит подвергается дроблению в молотковых дробилках 15, при этом размеры кусков доводятся до 10-15 мм. Далее производят более тонкое измельчение в шаровых мельницах 14. Их производительность равна 15-24 т/ч в расчете на фосфоритную муку. В некоторых случаях, когда работают с небольшими установками, применяются мельницы кольцевого типа, их производительность составляет 2,5-3,5 т/ч. А если использовать электроимпульсную дробилку, то можно получать фосфоритную муку с размерами частиц и меньше, чем 50 мк. Такая фосфоритная мука может иметь более ярко выраженные удобрительные свойства по сравнению с обычной фосфоритной мукой.

Из шаровой мельницы фосфорит непрерывно с помощью элеватора 8 подается в воздушный сепаратор 9. В воздушном сепараторе более крупные частицы отделяются от частиц, измельченных тонко, и снова направляются в мельницу на повторный размол. Готовая фосфоритная мука шнеком 12 передается в силосные хранилища. В процессе переработки фосфорита без обогащения происходит запыление атмосферы, и в этой связи воздух необходимо очищать. Очищение воздуха от пыли осуществляют в рукавных фильтрах 11 и с помощью вентилятора 10 выбрасывают в окружающую среду.

Еще один способ переработки фосфоритов с целью получения фосфоритной муки – это **флотационное обогащение**. Данный процесс состоит из трех стадий. Первая стадия является основной флотацией, она завершается получением промежуточного концентрата, при этом осуществляется отделение основной массы пустой породы, так называемых хвостов. Пустую породу (хвосты) классифицируют и отстаивают, затем отстаивают и откачивают в хвостохранилище. Жидкую среду, т.е. слив, стекаемый из сгустителей применяют снова в качестве оборотной воды на следующих стадиях. Промежуточный концентрат, полученный в первой стадии направляется на вторую стадию, которая является первой и второй перечисточной флотацией. После первой перечистки получается обедненная фракция и ее возвращают на основную флотацию. А обогащенная фракция первой перечистки подвергается второй перечистке, при этом получают концентрат и хвосты, и они направляются на третью стадию. В третьей стадии производится катионная флотация и перечистка. Получаемые во второй и третьей перечистках концентраты сгущают, фильтруют. При этом они формируются в виде лепешек и высушиваются.

Таблица 6

Физико-химические характеристики фосфоритной муки

<i>Показатели</i>	<i>Норма</i>
1	2
Минеральные вещества, %:	
Фосфат	64
Глауконит и гидрослюда	22

1	2
Кварц	7
Кальцит	0,7
Сидерит	2
Пирит и гидроксиды железа	3,5
Сульфаты, в том числе сульфат кальция	0,7
Прочие	0,1
Химический состав, %:	
P_2O_5 , не менее	20+/-0,5
Оксид кальция	34,8
Оксид магния	1,4
Оксид железа	до 5
Оксид алюминия	2,4
Фтор	2,3
Диоксид углерода	4
Оксиды калия и натрия в сумме	2
Диоксид кремния	16
Диоксид серы	3,8
Физические свойства:	
Крупность частиц (остаток на сетке 0,18 мм), %, не более	10
Влажность, %, не более	1,5

Оборудование, применяющееся в производстве фосфоритной муки является стандартным, оно включает щековые дробилки производительностью 10-50 или 120-200 т/ч., они используются для крупного дробления. Барабанные сушилки с насадкой были описаны выше. Более подробно опишем шаровую мельницу, применяющуюся для более тонкого измельчения фосфоритной муки. Она имеет производительность 15-24 т/ч, при этом диаметр стального барабана 2,2 м и длина 6 м. В барабан загружается 30 т стальных шаров. Барабан вращается с частотой около 22,5 об/мин. В связи с тем, что в процессе переработки фосфатных руд с получением фосфоритной муки образуется много пыли, все оборудование закрывают герметически.

Операции сушки руды и процесс ее измельчения в шаровой мельнице автоматизированы и это требует затрат энергии. По произведенным расчетам установлено, что на 1 тонну пентаоксида фосфора в фосфоритной муке расходуется 150-410 кВт·ч электроэнергии. В настоящее время производится около 4 млн. тонн фосфоритной муки. В промышленности прогнозируется,

что производство фосфоритной муки и в будущем сохранится на этом уровне. Получаемая в производстве фосфоритная мука должна иметь определенные свойства, соответствующие требованиям. Такие физико-химические характеристики фосфоритной муки приведены в таблице 6.

Контрольные вопросы

1. Чем отличаются фосфорные удобрения от кормовых фосфатов?
2. По содержанию какого соединения оценивается качество фосфорных удобрений и кормовых фосфатов?
3. Назовите основной компонент в составе фосфоритной муки, простого и двойного суперфосфата.
4. Назовите основной компонент в составе обесфторенного фосфата, преципитата, монокальцийфосфата, нинатрийфосфата.
5. Перечислите группы фосфорных удобрений различающихся по растворимости в стандартных условиях.
6. Как оценивается усвояемость кормовых фосфатов?
7. От каких факторов зависит растворимость фосфорных удобрений?
8. Назовите виды сырья для производства фосфорных удобрений и кормовых фосфатов.
9. Опишите состав, строение апатитов и фосфоритов.
10. Перечислите основные месторождения фосфатных руд и состояние их эксплуатации.
11. Кратко опишите вопрос о применении фосфатов.
12. Какие методы применяются для переработки фосфатов?
13. Охарактеризуйте вещество, называемое фосфоритной мукой.
14. Почему фосфоритная мука может усваиваться растениями только на кислых почвах?
15. Как улучшить усвояемость фосфоритной муки?
16. Какова цель применения фосфоритной муки и как повышают эффективность ее действия?
17. Опишите процесс переработки руды без обогащения с целью получения фосфоритной муки
18. Опишите процесс получения фосфоритной муки путем флотационного обогащения фосфоритной руды.

2.6. Простой суперфосфат

2.6.1. Общая характеристика простого суперфосфата

Одним из распространенных водорастворимых фосфорных удобрений является простой суперфосфат. Он получается при

действию серной кислоты на природные фосфатные руды. Простой суперфосфат является порошками или гранулами серого цвета. Основное фосфорсодержащее вещество в составе простого суперфосфата – моногидрат монокальцийфосфата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Это соединение является действующим веществом суперфосфата, как удобрения. В составе простого суперфосфата содержится фосфорная кислота в свободном виде. Структура простого суперфосфата представлена твердыми фазами, между которыми распределена жидкая фаза. В составе твердой фазы имеются фосфаты кальция, железа, алюминия, сульфат кальция CaSO_4 с примесью полугидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, сульфат стронция SrSO_4 , неразложившиеся минералы, кремнегель $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и другие. Твердые фазы составляют 75-80%, из которых 50-55% приходится на долю балластной примеси сульфата кальция, который является балластом в составе суперфосфата. В этой связи простой суперфосфат считается низкоконцентрированным удобрением. Свободная фосфорная кислота находится в жидкой фазе удобрения и она насыщена основным веществом – монокальцийфосфатом. Необходимо отметить, что в составе простого суперфосфата катионы Na^+ , K^+ , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и анионы AlF_6^{3-} , SiF_6^{2-} , F^- и др. присутствуют в качестве примесей.

Количественное содержание усвояемого пентаоксида фосфора в простом суперфосфате равно 19-21%.

От содержания фосфорной кислоты в свободном виде и от содержания влаги зависят физические свойства простого суперфосфата. Суперфосфат с повышенным содержанием свободной фосфорной кислоты, так называемый кислый суперфосфат, слеживается, плохо рассеивается, разрушает тару из бумаги, способствует усилению коррозии туковых сеялок. Для того, чтобы улучшить физические свойства, т.е. предотвратить вышеуказанные негативные явления, суперфосфат подвергают нейтрализации, при этом используются мел, известняк, фосфоритная мука или другие вещества с аналогичными характеристиками и свойствами. После этого продукт гранулируют и сушат.

Реакции нейтрализации способствуют снижению гигроскопичности простого суперфосфата, так называемая гигроскопическая точка при этом повышается от 60-65% до 70-80%), про-

цесс грануляции также обеспечивает снижение гигроскопичности. А прочность гранул повышается благодаря сушке.

Одной из характеристик простого суперфосфата является слеживаемость. Она отражает процесс кристаллизации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ из жидкой фазы, это нежелательный процесс, поэтому принимаются меры для предотвращения слеживаемости суперфосфата. Предотвращение слеживаемости достигается тем, что суперфосфат выдерживают на складе до тех пор, пока полностью не прекратится процесс кристаллизации. Нейтрализованный и выдержанный определенное время на складе суперфосфат называется вызревшим, его складывают и он практически не слеживается и хорошо рассеивается.

Простой гранулированный суперфосфат производят из апатитового концентрата, в некоторых случаях к нему добавляют микроэлементы, например, бор, марганец и молибден. Выпускают и без добавок микроэлементов. Качество должно соответствовать требованиям государственного стандарта.

Для хранения и транспортировки простого суперфосфата применяются битумированные многослойные бумажные или полиэтиленовые мешки. Перед затариванием его необходимо охладить до 40 °С, иначе применяемая тара разрушается. Иногда гранулированный суперфосфат перевозят и насыпью.

Суперфосфат в качестве простого удобрения широко и эффективно используется для выращивания любых культур и на почвах с различными характеристиками. Часто он применяется для сухого тукосмешения при изготовлении сложных, сложно-смешанных удобрений.

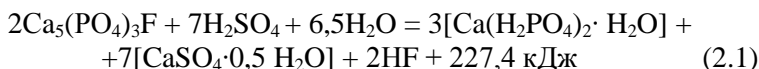
2.6.2. Теоретические основы производства простого суперфосфата

Производство простого суперфосфата основано на реакции взаимодействия фторапатита с серной кислотой. Природный фторапатит, основу которого составляют средние фосфаты, не растворяется в воде и в почвенных растворах, поэтому его необходимо превратить в растворимое состояние, т.е. в гидрофосфа-

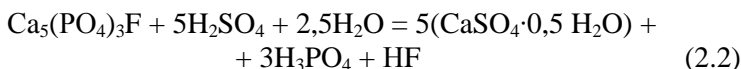
ты. При получении простого суперфосфата превращают в дигидрофосфат кальция или его называют монокальцийфосфат.

Процесс производства простого суперфосфата можно разделить на четыре стадии. На первой стадии измельченный фосфат смешивают с серной кислотой, получается суперфосфатная пульпа. На второй происходит затвердевание суперфосфатной пульпы в камерах. Третья стадия заключается в дозревании суперфосфата на складе; затем производят нейтрализацию и грануляцию.

Суммарное уравнение процесса разложения природного фторапатита серной кислотой можно выразить уравнением:



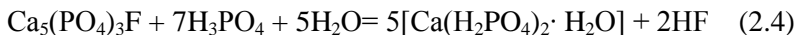
На практике разложение природного фторапатита при получении простого суперфосфата протекает в две стадии. Первая стадия начинается сразу же после смешения реагирующих веществ и протекает примерно 20-40 минут в суперфосфатных камерах. Эта стадия процесса разложения заканчивается тем, что примерно только 70% фторапатита взаимодействует с серной кислотой с образованием фосфорной кислоты и полугидрата сульфата кальция (реакция 2.2).



Сульфат кальция сразу начинает образовывать кристаллы из-за того, что он плохо растворяется в фосфорной кислоте. Из микрокристаллов сульфата кальция формируется структурная сетка, она удерживает большое количество жидкой фазы и вся суперфосфатная масса затвердевает. Одновременно происходит перекристаллизация полугидрата сульфата кальция в ангидрит (реакция 2.3), этот процесс также способствует схватыванию суперфосфатной массы.



Вторая стадия разложения начинается сразу после того, как серная кислота израсходуется полностью, в этой стадии оставшиеся 30% апатита подвергается разложению фосфорной кислотой (реакция 2.4).



В данной стадии образуется монокальцийфосфат, он не выпадает в осадок, а начинает насыщать раствор фосфорной кислоты и формируются кристаллы $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Через некоторое время раствор становится насыщенным и скорость реакции 2.4 значительно замедляется, т.е. она становится медленнее, чем реакция 2.2, причиной этому служит то, что фосфорная кислота намного менее активна, чем серная и, к тому же, в данной стадии происходит более активно кристаллизация твердых фаз. Формирование твердых фаз начинается в суперфосфатных камерах (степень разложения при этом составляет 84-87%) и продолжается в дальнейшем еще в течение 5-20 суток хранения суперфосфата на складе (степень разложения достигает 90-95%). На складе заканчивается кристаллизация, этот процесс называют складским дозреванием и только тогда разложение фторапатита считают практически законченным. Необходимо отметить, что даже после складского дозревания в суперфосфате остается небольшое количество неразложившегося фосфата и фосфорной кислоты в свободном виде. Для того, чтобы ускорить процесс разложения фосфата на складе, суперфосфат необходимо охлаждать до 30-50 °С распылением и перелопачиванием. При охлаждении происходит кристаллизация $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ из жидкой фазы, за счет этого повышается концентрация фосфорной кислоты и разложение фосфата ускоряется.

На скорость разложения фосфатного сырья оказывают существенное влияние норма и концентрация серной кислоты, температура процесса, степень измельчения фосфата.

Норму серной кислоты для проведения процесса разложения апатитового концентрата рассчитывают согласно стехиометрии реакции 2.1. Она составляет 63,47 кг 100%-ной H_2SO_4 на 100 кг сырья. Для того, чтобы ускорить процесс разложения, на практике норму расхода серной кислоты увеличивают до 68-72 кг.

От концентрации серной кислоты зависит не только скорость разложения фосфатного материала, но и характер образующихся пленок кристаллов сульфата кальция. Если концентрации кислоты низкие, то не происходит пересыщение раствора сульфатом кальция и образуются хорошо выраженные, достаточно крупные кристаллы сульфата кальция. Они формируют на поверхности фосфата пористую, рыхлую пленку, эта пленка не препятствует протеканию жидкой фазы к поверхности фосфата. В этих условиях разложение фосфатов протекает с достаточно высокой скоростью. Если же концентрации серной кислоты высокие, то раствор очень скоро насыщается и пересыщается сульфатом кальция. Выпадающие из раствора в большом количестве кристаллы сульфата кальция бывают мелкими, игольчатыми, они плотнее покрывают поверхность фосфата, следовательно, и жидкости становится труднее проникать и реакция резко замедляется.

Установлено, что наиболее оптимальной концентрацией серной кислоты в суперфосфатной реакционной пульпе является величина 5-10% и при ней достигается максимальная скорость разложения фосфата. Однако на практике, обычно, применяют кислоту, начальная концентрация которой 68,5-69,5%. Такое различие между расчетной и практической величиной концентрации серной кислоты объясняется тем, что при непрерывности ведения процесса разложения серную кислоту вводят в реакционную пульпу, которая имеет постоянный объем, эта пульпа уже содержит в жидкой фазе фосфорную кислоту (соответственно, определенное количество воды). Из этого следует, что вводимая серная кислота разбавляется примерно до 30%. Концентрацию серной кислоты не рекомендуется снижать, так как с кислотой тогда вводилось бы большое количество воды, а это бы приводило к тому, что образовался бы мажущийся влажный суперфосфат или бы пульпа вовсе не схватывалась бы.

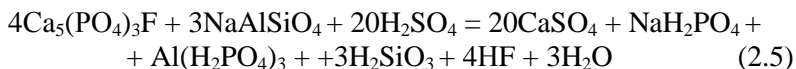
Повышение температуры приводит к увеличению скорости разложения и в данном случае интенсивно выделяются фторсодержащие газы и, кроме того, испаряется большое количество воды. В итоге снижается влажность суперфосфата. Но необходимо отметить, что при очень высокой температуре ухудшаются

физические свойства суперфосфата. Температура в суперфосфатной камере, равная 115-120 °С, является наиболее оптимальной. Оптимальная температура поддерживается за счет тепла реакции и подогрева исходной серной кислоты до 55-65 °С.

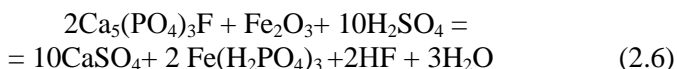
Степень измельчения фосфата также влияет на скорость разложения. Известно, что с увеличением поверхности частиц вероятность столкновения их становится больше и чем мельче частицы, тем быстрее идет реакция. Однако, с другой стороны на повышение тонины помола фосфатного материала расходуются также энергия. Желательно в производстве суперфосфата использовать апатитовый концентрат, в котором содержание частиц размером 160 мкм и более составляет 11,5%.

На скорость разложения фосфатной руды оказывают существенное влияние еще интенсивность и продолжительность перемешивания взаимодействующих реагентов. Чем более интенсивно перемешивается пульпа, тем более однороднее она становится, это приводит к снижению степени пересыщения раствора в пограничном слое и формированию кристаллов сульфата кальция с более крупными размерами частиц. Пленки на фосфатах становятся более рыхлыми и пропускают больше жидкости, т.е. способствуют более частым столкновениям взаимодействующих частиц и скорость реакции повышается. Перемешивание пульпы в течение 5-7 мин (не более) способствует предотвратить преждевременное затвердевание.

Процесс разложения фосфатного материала серной кислотой сопровождается побочными реакциями, например, происходит взаимодействие фторапатита с алюмосиликатами:

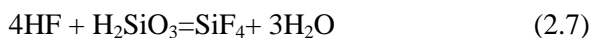


В результате указанной реакции выделяется кремниевая кислота, она обеспечивает схватывание суперфосфата. Протекают реакции разложения природных оксидов железа:

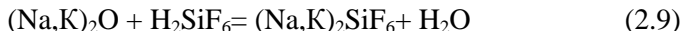


Кроме того, происходит разложение минеральных примесей, присутствующих в фосфатном сырье, при этом в раствор переходят гидрофосфаты натрия, калия, алюминия и железа.

Выше было показано, что при разложении фторапатита выделяется фторид водорода, он взаимодействует с кремниевой кислотой, присутствующей в фосфатном сырье. Происходит образование тетрафторида кремния (реакция 2.7). В этой связи в газообразных выбросах фосфорного производства всегда содержится фтор в виде SiF_4 .



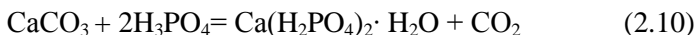
Фтор частично остается еще и в самой продукции, т.е. в суперфосфате в виде кремнефтористоводородной кислоты или силикатов, они формируются в соответствии с реакциями 2.8 и 2.9.



При выделении газов (тетрафторида кремния, воды в виде паров) из реакционной смеси способствует формированию пористой структуры суперфосфата на стадии затвердевания и вследствие этого улучшаются его физические свойства.

После складского дозревания у суперфосфата кислотность бывает высокая. Учитывая то, что для применения в качестве удобрений химические соединения должны соответствовать определенным требованиям, необходимо принимать меры для уменьшения кислотности готовой продукции, в данном случае, простого суперфосфата. В составе суперфосфата после складского созревания имеется 5,5% свободного P_2O_5 . Дозревший суперфосфат имеет высокую кислотность. Для снижения кислотности суперфосфат подвергают нейтрализации, при этом применяют твердые добавки. Обычно для нейтрализации простого суперфосфата используются известняк или мел, доломит, фосфоритная мука, обесфторенные фосфаты и некоторые другие химические соединения или вещества. При использовании каль-

цийсодержащих добавок свободная фосфорная кислота вступает в химическое взаимодействие с ними и образуется дигидрофосфат кальция, наблюдается выделение углекислого газа (реакция 2.10).



Нейтрализация способствует не только снижению кислотности, но увеличению массы твердой фазы и улучшению физических характеристик получаемой продукции. Но в то же время нельзя добавлять нейтрализующие вещества в избытке, так увеличение их концентрации может смещать равновесие в сторону образования ортофосфата кальция, т.е. может произойти обратный процесс (реакция 2.11) и содержание усвояемого пентаоксида фосфора может резко уменьшиться.



2.6.3. Технологическая схема получения простого суперфосфата

Получение простого суперфосфата в производстве осуществляется по технологической схеме, изображенной на рисунке 2. Используется вращающаяся камера, она называется кольцевой. Способ является непрерывным.

Процесс проводится следующим образом: в напорном баке 1 подогревают серную кислоту до 55-65 °С и из бака направляют ее в кислотный смеситель 2, в котором происходит разбавление водой до тех пор, пока концентрация серной кислоты не станет равной 68-68,5%. Через щелевой расходомер 3 серную кислоту непрерывно дозируют в смеситель 6 и в этом смесителе некоторое время (несколько минут) смешивают с исходным сырьем, т.е. с апатитовым концентратом, который поступает из бункера 4 через весовой дозатор 5. При смешении образуется густая пульпа и она при температуре 110-115 °С непрерывно поступает в суперфосфатную камеру 7. В камере 7 процесс разложения апатита продолжается. Происходит затверждение (схватывание)

суперфосфатной массы, ее срезают фрезерными ножами 9. Срезанный суперфосфат из камеры подают через центральную разгрузочную трубу 8 на склад ленточным транспортером 10. После этого суперфосфат подается на разбрасыватель 11, с помощью которого он разбивается на комки, при этом часть влаги испаряется и суперфосфат охлаждается.

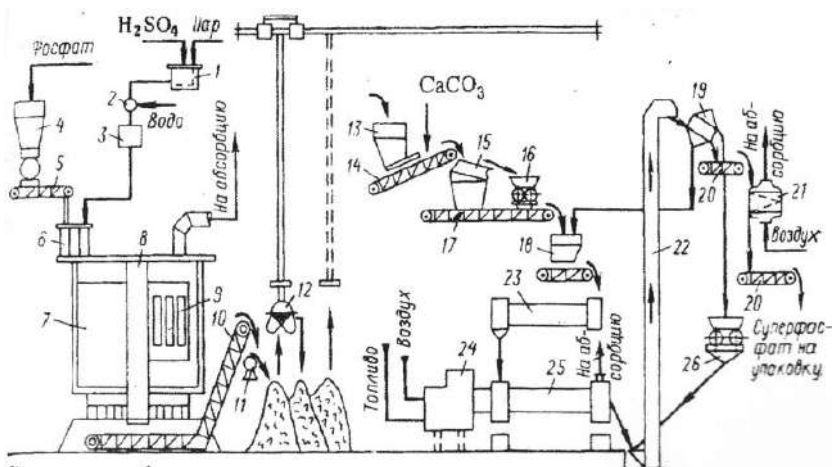


Рис. 2. Технологическая схема получения простого гранулированного суперфосфата:

- 1 – напорный бак; 2 – кислотный смеситель; 3 – щелевой расходомер;
- 4 – бункер; 5 – весовой дозатор; 6 – шнековый смеситель;
- 7 – суперфосфатная камера; 8 – центральная (разгрузочная) труба; 9 – фрезер;
- 10, 14, 17, 20 – транспортеры; 11 – разбрасыватель; 12 – грейферный кран;
- 13 – бункер для вызревшего суперфосфата; 15, 19 – грохоты;
- 16, 26 – валковые дробилки; 18 – бункер для нейтрализованного суперфосфата;
- 21 – холодильник; 22 – элеватор; 23 – барабанный гранулятор;
- 24 – топка; 25 – барабанная сушилка

Фторсодержащие газообразные выбросы направляются для очистки в абсорбционные камеры, орошаемые водой или разбавленной кремнефтористоводородной кислотой. При этом происходит циркуляция в камерах и получается кремнефтористоводородная кислота с концентрацией 8-10%. Эта кислота направляется на переработку.

После всех этих операции полученная суперфосфатная масса отправляется на дозревание на склад. В течение 5-20 суток суперфосфат хранится на складе в кучах высотой 6-10 м. В процессе дозревания с помощью грейферного крана 12 суперфосфат 2-3 раза перелопачивают для охлаждения.

После дозревания, т.е. после хранения на складе суперфосфат смешивают с сухим молотым известняком (или с другими нейтрализующими веществами) для нейтрализации. Затем продукт отсеивают от крупных частиц на грохоте 15 и подвергают измельчению в валковой дробилке 16. После измельчения порошкообразный суперфосфат в барабанном грануляторе 23 смешивают с ретуром. Начинают процесс грануляции, для этого суперфосфат увлажняют до 13-17% и, вращая барабан, окатывают в гранулы округлой формы. Необходимо отметить, что если грануляцию проводить с помощью пара и при температуре 60-75 °С прочность гранул повышается.

Сушку гранул осуществляют топочными газами в прямой барабанной сушилке 25. Топочные газы на входе имеют температуру 600-650 °С, а на выходе 110-120 °С. После сушки гранулы суперфосфата классифицируют на виброгрохоте 19. Товарным продуктом является фракция с размерами гранул 1-4 мм. Эту фракцию охлаждают в аппарате КС 21 и подают на затаривание. Оставшуюся фракцию с более мелкими частицами, направляют на грануляцию, а фракцию с более крупными частицами измельчают в дробилке 26 и возвращают элеватором 22 на грохот.

Контрольные вопросы

1. Опишите простой суперфосфат: состав, строение, внешний вид, способ получения. Почему простой суперфосфат является низкоконтентированным удобрением?
2. Назовите формулу основного действующего компонента простого суперфосфата.
3. Как оценивается усвояемость простого суперфосфата?
4. От каких факторов зависят физические свойства простого суперфосфата?
5. Почему необходимо проводить нейтрализацию простого суперфосфата, какие положительные результаты получаются при этом?
6. Каковы условия гранулирования простого суперфосфата и какие положительные результаты нужно ожидать после гранулирования?

7. Опишите способ получения простого суперфосфата, приведите реакции, составляющие теоретические основы способа.
8. Перечислите основные операции технологического процесса.
9. Опишите технологическую схему получения простого суперфосфата камерным способом.
10. Приведите обоснование выбора оптимальных условий разложения фосфата серной кислотой: нормы расхода кислоты, ее концентрации, температуры.
11. Чем вызвана необходимость длительного складского дозревания камерного суперфосфата. Опишите химические реакции, протекающие при складском дозревании.
12. Какие звенья технологического процесса сопровождаются выделением вредных газов и как осуществляется их очистка?

2.7. Двойной суперфосфат

2.7.1. Общая характеристика двойного суперфосфата

Концентрированное фосфорное удобрение, которое получают разложением природных фосфорных руд раствором фосфорной кислоты, называют двойным суперфосфатом. В его составе 42-50% усвояемого пентаоксида фосфора (P_2O_5), а в водорстворимом состоянии содержится 37-42% P_2O_5 . В простом суперфосфате содержится пентаоксида фосфора в 2-3 раза меньше, чем в двойном. Внешний вид и фазовый состав двойного суперфосфата практически такой же, как у простого суперфосфата. Но есть и преимущественное отличие, которое заключается в том, что в двойном суперфосфате нет сернокислого кальция, являющегося балластом.

В составе двойного суперфосфата, так же, как и в простом суперфосфате содержится свободная фосфорная кислота. Этот фактор определяет гигроскопичность продукта. Если двойной суперфосфат содержит 1,5-2,0% P_2O_5 в виде свободной фосфорной кислоты, то его высушивают до стабильного значения влажности 3-4%. Данное удобрение способно поглощать влагу из воздуха до тех пор, пока не установится равновесие между свободной фосфорной кислотой, содержащейся в нем и воздухом (с определенным значением влажности).

Таблица 7

**Регламентированные требования, предъявляемые к качеству
двойного суперфосфата**

Показатели, характеризующие качество	Марка А	Марка Б	
		I сорт	II сорт
Содержание, масс %			
P_2O_5 усв.	49±1	46±1	43±1
P_2O_5 своб., не более	2,5	4,5	5,0
воды, не более	3	4	4
Гранулометрический состав, %			
гранулы размером менее 1 мм, не более	4	4	4
гранулы размером от 2 до 4 мм, не менее	85	85	85
гранулы размером более 6 мм	Отсутствие		
Статическая прочность гранул, МПа, не менее	1,8	1,8	1,5
Прочность гранул на истирание, %, не менее	97	97	97
Рассыпчатость, %	100	100	100

Двойной суперфосфат выпускается в гранулированном виде. Его нейтрализуют известняком или аммиаком.

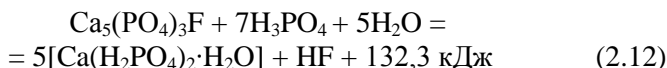
Качество двойного суперфосфата должно соответствовать государственному стандарту. Регламентированные требования к его качеству приведены в таблице 7.

Агрохимическая эффективность двойного суперфосфата практически такая же, как у простого. Но главное преимущество его по сравнению с простым – это более высокая концентрация усвояемого P_2O_5 в его составе. Важным моментом в производстве двойного суперфосфата является то, что для получения его можно использовать фосфатные руды с более низким содержанием P_2O_5 . Необходимо отметить, что такие руды для получения простого суперфосфата непригодны. В этой связи производство двойного суперфосфата во многих странах стараются увеличить.

Транспортировка двойного суперфосфата осуществляется в некоторых случаях насыпью, а чаще в упакованном виде, для упаковки используют пятислойные бумажные битумированные, ламинированные или полиэтиленовые мешки.

2.7.2. Теоретические основы производства двойного суперфосфата

Технология получения двойного суперфосфата основана на разложении природных фосфатных материалов фосфорной кислотой, при этом протекает реакция:



В природной фосфорной руде содержатся различные примеси, они одновременно взаимодействуют с фосфорной кислотой. В этой связи в состав двойного суперфосфата переходят дигидрофосфат магния $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, ортофосфаты алюминия и железа $(\text{Al}, \text{Fe})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, фториды кремния, сульфат кальция. В виде газообразных веществ выделяются фторид кремния, фторид водорода и пары воды.

Скорость реакции взаимодействия фторапатита с фосфорной кислотой постепенно уменьшается. В самом начале процесса в реакцию вступает фосфорная кислота, пока еще ненасыщенная фосфатами кальция и скорость реакции достаточно высокая. Постепенно в фосфорную кислоту попадает все больше ионов кальция, она подвергается нейтрализации и активность ее, как кислоты, снижается. По мере насыщения жидкой фазы ионами кальция наблюдается образование осадков фосфатов кальция, т.е. процесс кристаллизации. Образовавшиеся осадки в виде пленок начинают экранировать частицы исходного фосфатсодержащего сырья. Скорость реакции уменьшается, она зависит в дальнейшем от проницаемости образующихся пленок, от их состава, на которые в свою очередь влияет концентрация кислоты.

При использовании для разложения природного фосфата концентрированной фосфорной кислоты, содержащей 48-55% P_2O_5 , образуется дигидрофосфат кальция и его кристаллы в виде рыхлых пленок оседают на поверхности исходного сырья. В начале процесса, пока ионы водорода имеют высокую активность, соль $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ осаждается с высокой скоростью. Постепенно, с увеличением массы образующегося целевого про-

дукта, пленки из его кристаллов становятся толще, происходит затвердевание пульпы и скорость реакции начинает уменьшаться. Для того, чтобы полностью осуществить разложение исходного фосфата, необходимо продолжительное дозревание на складе.

Если же для разложения фосфата применяют разбавленную фосфорную кислоту с содержанием 28-37% P_2O_5 , то на частицах исходного фосфата происходит осаждение мельчайших кристаллов гидрофосфата кальция ($CaHPO_4$) в виде тонкой непроницаемой пленки. Скорость реакции резко замедляется, даже если образовалось небольшое количество дикальцийфосфата. Ионы водорода становятся менее активными. Для ускорения процесса разложения фосфата в промышленности проводят обезвоживание реакционной пульпы. По мере уменьшения воды в пульпе повышается концентрация фосфорной кислоты и из раствора кристаллизуется монокальцийфосфат. Активность ионов водорода возрастает и степень разложения фосфата повышается.

При проведении процесса разложения природных фосфатов с целью получения двойного суперфосфата немаловажное значение имеет качество фосфорной кислоты. Важно выбрать оптимальную ее норму и знать, каким способом она получена. Достаточно активно в реакцию вступает фосфорная кислота, полученная термическим способом и экстракционная фосфорная кислота, полученная из апатитового концентрата. Они не загрязняются соединениями магния, например, его оксидами и фосфатами.

Норма чистой фосфорной кислоты, рассчитанная в соответствии со стехиометрией на 100 масс. ч. разлагаемого апатитового концентрата определяют по уравнению (2.12) по формуле

$$n_{H_3PO_4} = \frac{2,33[P_2O_5_{\text{ап.}}]}{P_2O_5_{\text{своб.}}} \cdot 100.$$

В этом уравнении 2,33 – стехиометрический коэффициент, соответствующий расходу P_2O_5 , содержащегося в кислоте на единицу P_2O_5 , содержащегося в апатите; $[P_2O_5 \text{ ап.}]$ – массовая доля пентаоксида фосфора – P_2O_5 в апатитовом концентрате, %;

[P₂O₅ своб.] – массовая доля пентаоксида фосфора – P₂O₅ в фосфорной кислоте, %.

А если применяется экстракционная фосфорная кислота, то ее норму рассчитывают в соответствии с концентрацией ионов водорода по формуле

$$n = \frac{\left(\frac{2a}{56,1} + \frac{2b}{40,3} + \frac{2c}{159,7} + \frac{2d}{102} - \frac{2e}{142} \right) \cdot 100}{[H^+]}$$

В этом уравнении [H⁺] – концентрация ионов водорода в фосфорной кислоте %; a, b, c, d, e – массовая доля оксидов в фосфате, соответственно, CaO, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃, P₂O₅%. Цифровые значения, приведенные в уравнении, равные 56,1; 40,3; 159,7; 102; 142 выражают массы 1 моль приведенных оксидов.

При практическом осуществлении разложения фосфатов, как правило, фосфорная кислота берется в избытке, примерно, 100-110% от рассчитанного стехиометрического количества. Разложение фосфатов проводят в камерах и реакторах, степень разложения при этом не превышает 60-70%. Более полное разложение до 80% достигается только при длительном вызревании или сушке. Увеличивать норму фосфорной кислоты выше рассчитанной нецелесообразно, так как при этом заметно ухудшаются физические характеристики суперфосфата.

Интенсивность и эффективность разложения природных фосфатов фосфорной кислотой с целью получения двойного суперфосфата повышаются с увеличением дисперсности исходного сырья и скорости перемешивания пульпы.

2.7.3. Технологические схемы производства двойного суперфосфата

В производстве двойного суперфосфата применяются два метода: камерный (при его осуществлении применяется концентрированная фосфорная кислота, содержащая до 55% P₂O₅) и по-

точный (при его осуществлении применяется фосфорная кислота с низкой концентрацией (28-32%) P_2O_5 или средней – 37% P_2O_5).

Камерный метод. Технологическая схема камерного метода производства двойного суперфосфата аналогична схеме получения простого суперфосфата, представленного на рисунке 2.

Разложение апатитового концентрата или флотоконцентрата проводят концентрированной фосфорной кислотой. Процесс протекает непрерывно в смесителе и суперфосфатной камере. Получающийся продукт называют камерным суперфосфатом, его необходимо подвергать складскому дозреванию достаточно долго. После складского дозревания продукцию нейтрализуют и гранулируют. На параметры технологического режима производства двойного суперфосфата существенно влияет вид исходного фосфата. Если разложению подвергается апатитовый концентрат, то образующийся в суперфосфатной камере продукт получается плотным и мажущимся, его трудно выгружать из камеры и он плохо подвергается складскому дозреванию. В этой связи в смеситель в непрерывном режиме добавляют известняк в количестве 3% от общей массы апатита. Из добавляемого известняка в ходе процесса выделяется углекислый газ и он, в свою очередь, обеспечивает пористость и рыхлость формирующейся суперфосфатной массы. Выше было указано, в процессе разложения апатитов наблюдается выделение газообразных веществ, в числе которых есть соединения фтора. В этой связи чтобы уменьшить выделение фтористых соединений в газообразном виде, часто добавляют в смеситель сернокислый натрий. Если же в процессе используется фосфорная кислота более низкой концентрации (51-52% P_2O_5), то в смеситель добавляют серную кислоту.

Производительность выпуска двойного суперфосфата составляет 30-40 т/ч. Основные параметры технологического цикла двойного суперфосфата иллюстрированы в таблице 8.

Нейтрализация, гранулирование и сушка проводятся в том же режиме, что и в технологии простого суперфосфата. Полученную продукцию классифицируют на грохотах, товарная фракция с размерами частиц 1-4 мм охлаждается до 40 °С и затаривается.

Камерный способ обладает существенными недостатками, это – необходимость длительного складского дозревания двойного суперфосфата. К тому же, при этом в окружающую среду выбрасываются вредные фтористые соединения. Еще одним недостатком камерного способа является то, что при его осуществлении необходимо применять концентрированную фосфорную кислоту. Такие недостатки не наблюдаются при проведении производства в поточном режиме.

Таблица 8

Основные параметры технологического цикла получения двойного суперфосфата

Показатели процесса	Для апатитовых концентратов	Для фосфоритных концентратов
Концентрация H_3PO_4 , %	52-54	48-50
Температура фосфорной кислоты, °С	60-65	40-60
Норма фосфорной кислоты, % (от стехиометрической)	110	100
Продолжительность смешения пульпы в смесителе, с	360	90
Продолжительность камерного процесса, ч	1-1,5	1-1,5
Содержание P_2O_5 своб. в продукте после нейтрализации, %	2,5	4,5
Коэффициент разложения фосфата в суперфосфата, %		
камерном	60	70
гранулированном, высушенном	70-80	75-80

Поточный метод. Поточный метод получения двойного суперфосфата отличается тем, что в качестве исходного сырья используются легкоразлагаемые фосфориты (например, кингисеппский флотоконцентрат) и фосфорная кислота, в которой содержание пентаоксида низкое или среднее (28-37% P_2O_5). Фосфорная кислота должна быть получена экстракционным способом из апатитового концентрата. Фосфорит смешивается с фосфорной кислотой в реакторах, при этом степень разложения исходного сырья не превышает 60%. Дальнейшее разложение реакгентного фосфата протекает в различных сушилках: распылительных (РС), распылительно-кипящих сушилках-грануляторах

(РКСГ) или барабанных грануляторах сушилках (БГС), в которые помещается реакционная пульпа. Наиболее перспективными представляются схемы с аппаратом БГС, в которых одновременно протекают процессы грануляции и сушки и это намного упрощает схему технологии и повышает производительность технологического цикла. На рисунке 3 приведена технологическая схема производства двойного суперфосфата поточным методом и показаны аппараты БГС.

Фосфоритная мука подается из бункера 2 с помощью весового дозатора 10. Подача фосфоритной муки постоянно дозируется в реактор первой ступени 12 емкостью 40 м³.

В реактор первой ступени 12 из напорного бака 1 через дозатор 11 подается фосфорная кислота, содержащая 35-37% Р₂О₅. Образуется реакционная пульпа и она перемещается в реактор второй ступени 13 емкостью 100 м³. В реакторах установлены трехлопастные мешалки. В оба реактора подается острый пар и в них поддерживают разрежение 50-100 Па. Разложение осуществляется в течение времени не менее 60 мин., температура при этом равна 90-105 °С.

После реактора второй ступени пульпа имеет влажность 35%, она подается погружным насосом 14 в аппарат БГС 15. В аппарате БГС происходит сушка пульпы и грануляция продукта, одновременно протекает дальнейшее разложение фосфата. В аппарат БГС поступает в это же время также ретур, это мелкая фракция двойного суперфосфата. Массы ретура и готового двойного суперфосфата относятся как 3:1.

Для разбрызгивания пульпы на слой сухого ретура используются пневматические форсунки. При насаивании суперфосфатной пульпы на мелкие частицы ретура происходит образование и рост гранул. Сформированные гранулы сушат с помощью топочных газов, при этом температура на входе в аппарат 600-700 °С, а на выходе 110-120 °С. После сушки двойной суперфосфат имеет влажность не более 4%. Продукцию классифицируют с использованием грохотов 19 и 20, разделяют на три фракции. Самую крупную фракцию подвергают измельчению в дробилке 18, перемешивают с самой мелкой фракцией и смесь возвращают в аппарат БГС. Фракция, в которой частицы имеют

размеры 1-4 мм, является товарной, ее нейтрализуют с помощью аммиака в барабане 7, затем в аппарате КС 17 продувают воздухом для охлаждения до температуры 35-40 °С, после этого продукт отправляется на склад.

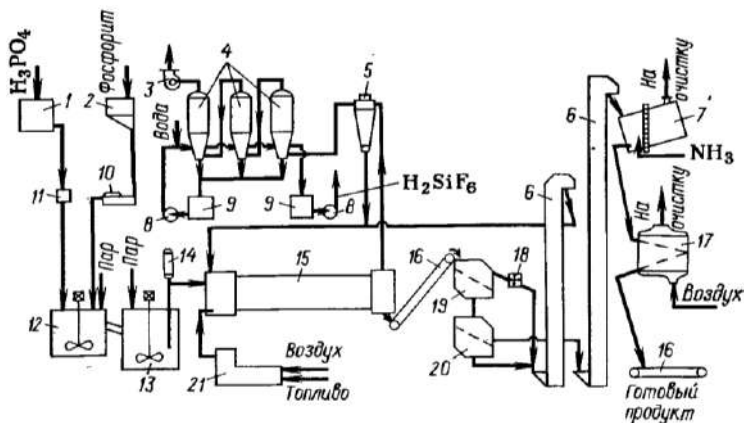


Рис. 3. Технологическая схема получения двойного суперфосфата поточным методом:

- 1 – сборник фосфорной кислоты; 2 – бункер фосфата; 3 – вентилятор;
- 4 – абсорберы типа Вентури; 5 – одиночный циклон; 6 – элеваторы;
- 7 – аммонизатор; 8 – насосы; 9 – сборники; 10, 11 – дозаторы;
- 12, 13 – реакторы; 14 – погружной насос; 15 – аппарат БГС;
- 16 – ленточные конвейеры; 17 – холодильник КС; 18 – молотковая дробилка;
- 19, 20 – односитные грохоты; 21 – топка

В процессе производства двойного суперфосфата образуются газообразные вещества, имеющиеся в их составе фтористые соединения поглощают водой в абсорберах 4. Также производят очистку воздуха из аммонизатора 7 от аммиака, при этом применяют фосфорную кислоту или воду.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте двойной суперфосфат, способ его получения, реакции, составляющие теоретические основы процесса получения.
2. От чего зависит гигроскопичность двойного суперфосфата?
3. В чем преимущество двойного суперфосфата перед простым суперфосфатом?

4. Какой фактор является существенным для производства двойного суперфосфата в плане использования фосфатного сырья?
5. Каковы особенности влияния концентрации и нормы фосфорной кислоты на скорость разложения фосфата фосфорной кислотой?
6. Какова причина повышения степени разложения фосфата в процессе выпарки суперфосфатной пульпы?
7. Опишите камерный метод получения двойного суперфосфата.
8. Опишите поточный метод получения двойного суперфосфата.
9. В чем преимущество технологической схемы производства двойного суперфосфата с аппаратом БГС?
10. Опишите устройство аппарата БГС и процесс гранулирования и сушки продукта.

2.8. Фосфорная кислота

2.8.1. Области применения и способы производства

Для получения фосфорной кислоты разработаны два способа, которые называются экстракционный и электротермический. Если получают фосфорную кислоту экстракционным способом, то ее называют экстракционной – ЭФК, если же применяют электротермический способ, кислота называется термической – ТФК. Экстракционный способ осуществляется путем разложении природных фосфатных материалов минеральными кислотами, например, сильной серной кислотой. При осуществлении электротермического способа элементный фосфор восстанавливают из природных фосфатов при высоких температурах, затем его окисляют до пентаоксида фосфора, который подвергают гидратации с получением фосфорной кислоты.

Качество получаемой продукции оценивается процентным содержанием фосфора в пересчете на его пентаоксид, так, в составе экстракционной фосфорной кислоты содержится 19-42% P_2O_5 . Содержание примесей зависит от качественного состава исходного фосфата. Для того, чтобы в кислоте было как можно меньше примесей, в качестве исходного материала берут чаще всего обогащенные фосфаты высокого качества, в которых содержание оксидов железа и алюминия достаточно низкое.

В отличие от экстракционной фосфорной кислоты термическая фосфорная кислота обладает более высокой концентра-

цией и чистотой. В ее составе 53-65% P_2O_5 в пересчете на H_3PO_4 это составляет 73-90%, а в качестве исходного сырья в производстве термической фосфорной кислоты применяются фосфаты более высокого качества как по содержанию фосфора, так и по чистоте.

Экстракционная фосфорная кислота в основном используется для получения минеральных удобрений (двойного суперфосфата, преципитата, аммофоса и др.), кроме того, она применяется в производстве различных технических солей.

Термическая фосфорная кислота преимущественно применяется в процессах получения кормовых фосфатов и ряда фосфорнокислых солей металлов, например, натрия, которые в свою очередь находят широкое применение для устранения жесткости воды, изготовления моющих веществ (стиральных порошков и др.), а также в пищевой, керамической, стекольной, текстильной отраслях промышленности. Применяется она и в производстве концентрированных удобрений, но уже в меньшей степени.

Известно, что в настоящее время возрастает спрос на различные концентрированные удобрения и кормовые фосфаты. В этой связи прогнозируется и возрастание темпов мирового производства фосфорной кислоты, при этом необходимо отметить, что 90-92% выпускаемой продукции приходится на долю экстракционной кислоты, а на долю термической лишь 8-10%.

2.8.2. Характеристика фосфорных кислот

Фосфорная или ортофосфорная кислота H_3PO_4 в чистом безводном виде представляет собой расплывающиеся на воздухе бесцветные гигроскопические кристаллы. Расплав фосфорной кислоты ($t_{пл}=42,35\text{ }^{\circ}C$) легко подвергается переохлаждению и при этом она превращается при $15\text{ }^{\circ}C$ в густую маслянистую жидкость, плотность ее равна 1880 кг/м^3 . Фосфорная кислота смешивается с водой в любых соотношениях, поэтому для различных целей можно готовить водные растворы ее с различным содержанием кислоты. От концентрации фосфорной кислоты

зависят ее физические свойства. Чем выше концентрация, тем выше плотность, вязкость и температура кипения, в таблице 9 показано изменение данных показателей свойств фосфорной кислоты в зависимости от концентрации. Особенностью фосфорной кислоты является то, что она может кристаллизоваться в виде гидрата $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Кристаллизация происходит из концентрированных растворов.

Если нагревать растворы фосфорной кислоты вначале происходит испарение молекул воды и одновременно может протекать процесс дегидратации воды из состава молекулы самой кислоты. При этом меняется состав фосфорной кислоты, происходит образование высококонцентрированной полифосфорной кислоты. Полифосфорная кислота состоит из разных фосфорных кислот, которые различаются строением и количеством молекул воды. К ним относятся ортофосфорная кислота H_3PO_4 , пирофосфорная $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, триполифосфорная $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ и т.д. Общая концентрация пентаоксида фосфора в их составе влияет на соотношение между фосфорными кислотами, в таблице 10 приведены составы полифосфорных кислот в зависимости от содержания пентаоксида. Из полифосфорных кислот путем добавления воды можно снова получить ортофосфорную кислоту, происходит гидратация и при этом выделяется тепло.

Таблица 9

Показатели свойств растворов фосфорной кислоты

Концентрация, %		Температура кипения, °С	Плотность, кг/м ³	Вязкость при 20 °С	
H_3PO_4	P_2O_5			МПа·с	сП
30	21,75	101,8	1179,4	2,6	2,6
50	36,22	108	1333,4	5,7	5,7
75	54,32	135	1572,5	24	24,0
100	72,45	261	1874,1	263	263,0

В промышленности выпускается техническая полифосфорная кислота, она содержит 70-80% P_2O_5 в пересчете на H_3PO_4 – 96-110%, эта кислота называется суперфосфорной кислотой. Ее плотность в пределах 1820-2000 кг/м³, температура замерзания 3-8 °С, вязкость очень большая (например при 20 °С вязкость

суперфосфорной кислоты с концентрацией 72,8% в пересчете на P_2O_5 составляет 312мПа·с, а с концентрацией 79,8% P_2O_5 – 1400 мПа·с. Для того, чтобы уменьшить вязкость, суперфосфорную кислоту хранят и транспортируют в нагретом виде.

Главное преимущество суперфосфорной кислоты в том, что в ней содержится большое количество P_2O_5 и эта кислота способна образовывать растворимые комплексные соединения. В этой связи суперфосфорная кислота широко используется для получения высококонцентрированных жидких и твердых удобрений и различных кормовых средств. К тому же, суперфосфорная кислота намного менее агрессивна к таре из металлов и сплавов по сравнению с ортофосфорной кислотой.

Таблица 10

Состав полифосфорных кислот в зависимости от общего содержания пентаоксида

Содержание, %		Содержание кислот различных форм, % (от P_2O_5 общ)					
H_3PO_4	P_2O_5	H_3PO_4	$H_4P_2O_7$	$H_5P_3O_{10}$	$H_7P_4O_{16}$	$H_8P_5O_{10}$	Высшие $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$
100	72,41	94,37	5,6	-	-	-	-
100,07	75,30	74,70	24,17	1,13	-	-	-
109,30	79,20	23,30	43,80	26,60	6,10	-	-
111,21	80,52	14,62	32,73	21,15	13,85	5,73	12,2
117,45	85,04	5,04	33,80	24,60	15,30	9,00	4,03
118,08	85,46	0,46	10,10	20,30	6,90	6,20	51,20

2.8.3. Физико-химические основы производства экстракционной фосфорной кислоты

В составе экстракционной фосфорной кислоты может содержаться 19-42% пентаоксида фосфора P_2O_5 , более точное количество зависит от способа производства и качественного состава исходного сырья. Состав производимой фосфорной кислоты регламентируется стандартами предприятий. Наиболее чистая кислота высокого качества получается при использовании апатитового концентрата. При упаривании содержание P_2O_5 можно увеличить от 29-32 до 45-54%. Состав (в %) экстракцион-

ной фосфорной кислоты, полученной из апатитового приведен в таблице 11.

Фосфорная кислота, производимая из фосфоритов, имеет низкое содержание пентаоксида фосфора P_2O_5 (около 19%), но в то же время в ней много примесей, например, много магния в пересчете на оксид 3,5%. Экстракционная фосфорная кислота используется еще для производства кормовых фосфатов, но в данном случае ее подвергают обесфториванию, и она должна содержать не менее 45% P_2O_5 , а примесей фтора и мышьяка должно быть не более 0,2 % и 0,0009%, соответственно.

Экстракционную фосфорную кислоту транспортируют в железнодорожных цистернах, изготовленных из стали, стойкой к кислотам или цистерны должны быть гуммированными.

При разложении фосфатов серной кислотой одновременно кристаллизуется и сульфат кальция, его отделяют вакуум фильтрами.

Таблица 11

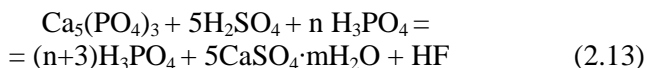
Состав экстракционной фосфорной кислоты

Компоненты, содержащиеся в фосфорной кислоте	Фосфорная кислота		Компоненты, содержащиеся в фосфорной кислоте	Фосфорная кислота	
	До упаривания	После упаривания		До упаривания	После упаривания
Пентаоксид фосфора P_2O_5	29-30	52-54	MgO	0,01-0,03	0,02-0,04
Оксид кальция CaO	0,1-0,2	0,1-0,3	SiO ₂	0,6-0,9	0,1-0,3
Триоксид серы SO ₃	2,5-3,2	3,4-4,2	F	1,7-1,9	0,5-0,7
Оксид железа (III) Fe ₂ O ₃	0,35-0,45	0,7-0,75	Na ₂ O	0,01-0,02	0,02-0,03
Оксид алюминия Al ₂ O ₃	0,3-0,4	0,55-0,6	K ₂ O	0,03-0,04	0,05-0,06

Химизм процесса. Разложение фосфатов осуществляется путем смешения предварительно измельченного фосфата с серной кислотой. Образующаяся густая малоподвижная пульпа плохо подвергается перемешиванию. Для того, чтобы пульпа пе-

ремешивалась, и реагенты могли беспрепятственно взаимодействовать, в экстрактор необходимо вводить растворы разбавления. Такими растворами разбавления могут служить продукционная фосфорная кислота и промывные растворы. Для создания оптимальных условий перемешивания поддерживают соотношение между жидкой и твердой фазой примерно в интервале 1,7:1 ÷ 3,5:1.

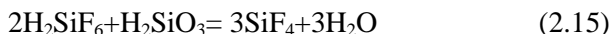
Таким образом, в разложении фосфата участвует и фосфорная кислота и реакция протекает согласно уравнению 2.13:



Количество молекул воды в гидратной молекуле сульфата кальция может быть разным $n=2$, $n=0,5$ и $n=0$, это зависит от температуры, при которой протекает реакция разложения и заданной концентрации применяемой фосфорной кислоты. При $n=2$ сульфат кальция называется дигидратом, при $n=0,5$ – полугидратом и при $n=0$ ангидритом и в этой связи способы производства фосфорной кислоты называется дигидратный, полугидратный и ангидритный. В промышленности в основном получают фосфорную кислоту дигидратным и полугидратным способами. Если температура поддерживается в пределах 70-80 °С, а концентрация фосфорной кислоты в пересчете на P_2O_5 , равной 20-32%, то получается стабильный дигидрат сульфата кальция. При более высоких температурах (90-100 °С) и концентрациях фосфорной кислоты (35-42% P_2O_5) получается полугидрат сульфата кальция.

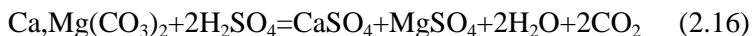
Выше было указано, что в фосфатном сырье содержатся примеси, состоящие из нефосфатных минералов, они разлагаются одновременно с фторапатитом. Их разложение протекает в виде побочных реакции, которые требуют дополнительного расхода серной кислоты, к тому же, происходит снижение выхода выпускаемой целевой продукции, т.е. фосфорной кислоты и наблюдается ухудшение ее качества. Присутствующие в фосфатном сырье в качестве примесей нефелин, глауконит, глины и другие силикаты подвергаются разложению, при этом в раствор пе-

реходят катионы натрия – Na^+ , железа – Fe^{3+} , алюминия – Al^{3+} , кремниевая кислота. Происходит реакция взаимодействия кремниевой кислоты с фторидом водорода (который также является побочным продуктом разложения), образуется кремнефтористоводородная кислота (реакция 2.14), она, в свою очередь, разлагается частично на фтористый кремний и воду (реакция 2.15).



Чем выше температура, тем более вероятной становится реакция 2.15 и в газовой фазе становится все больше фтора. Кремнефтористоводородная кислота, кроме того, может вступать в реакции взаимодействия с оксидами растворимых примесей в виде минералов нефелина и глауконита. При этом формируются плохо растворимые фториды кремния в виде осадков.

В природных фосфатах содержатся в качестве примесей карбонаты кальция, магния и оксид железа (III) и оксид алюминия (их еще называют полуторными оксидами). Присутствие указанных примесей также значительно влияет на процесс получения фосфорной кислоты. Карбонаты сами подвергаются разложению (реакция 2.16), при этом выделяется диоксид углерода в газообразном виде и образуются сульфат кальция (выпадает в осадок) и сульфат магния (переходит в фосфат магния $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$).



Газообразный диоксид углерода способствует образованию пены в реакторах, которая препятствует стабильному протеканию процесса.

Оксиды железа и алюминия, в свою очередь, взаимодействуют с фосфорной кислотой, образуются, соответственно, фосфаты железа и алюминия (реакция 2.17), которые, являясь растворимыми соединениями, уменьшают активность фосфорной кислоты.



Если применять такую фосфорную кислоту, содержащую такие примеси, для получения удобрений, то и качество удобрений считается низким, так как в них часть P_2O_5 остается в неусвояемой форме. Если в исходном сырье содержание оксида железа большое, то образующиеся фосфаты железа растворяются меньше и выпадают в осадок. Соответственно, выход фосфорной кислоты снижается. При содержании оксида железа в соотношении с пентаоксидом фосфора ($\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{P}_2\text{O}_5$), равном 0,007-0,08, переработку фосфатного сырья серной кислотой проводить нецелесообразно.

В зависимости от содержания оксида кальция в апатитовом концентрате, производят теоретический расход серной кислоты, необходимой для разложения, расчет ведут по уравнению 2.18.

$$[\text{CaO}] \cdot (98/56) = [\text{CaO}] \cdot 1,75 \quad (2.18)$$

Для разложения апатитов, которые содержат магний, также рассчитывают расход кислоты по формуле 2.19.

$$[\text{MgO}] \cdot (98/40,3) = [\text{MgO}] \cdot 2,43 \quad (2.19)$$

В этих формулах: $[\text{CaO}]$ и $[\text{MgO}]$ – массовые доли оксида кальция и оксида магния в фосфатном сырье, %; 98,56 и 40,3-молярные массы H_2SO_4 , CaO , MgO , г/моль.

На практике количество серной кислоты берут больше, чем рассчитанное теоретически, так как в исходном сырье присутствует большое количество и других примесей, на разложение которых требуется дополнительный расход серной кислоты. В некоторых случаях исходное фосфатное сырье необходимо подвергать предварительному процессу декарбонизации и обезмагивания для уменьшения расходных норм серной кислоты.

Скорость разложения. На скорость разложения фосфатных материалов с применением серной кислоты при добавлении раствора разбавления фосфорной кислоты, влияет концентрация серной кислоты, вводимой в реакционную смесь (такая же зави-

симость наблюдалась и в производстве простого суперфосфата). Как было указано выше, что наибольшая скорость растворения апатита наблюдается в интервале концентрации серной кислоты 5-10%. На практике в условиях производства процесс проводят при концентрациях серной кислоты в смеси, близких к оптимальному значению, но не более 20%.

Разложение фосфатов кислотами протекает тем интенсивнее, чем выше температура, чем мельче частицы сырья и выше скорость перемешивания реагирующих веществ. У кристаллического апатита площадь общей поверхности зерен небольшая, поэтому он и разлагается медленнее, чем фосфориты.

Кристаллизация сульфата кальция. Как видно из описания химизма процесса получения фосфорной кислоты, немаловажным фактором в нем является кристаллизация сульфата кальция. Фосфаты с высокой степенью можно разложить за 1,0-1,5 ч. Однако на практике на процесс экстракции тратится 4-8 ч. Более длительная продолжительность необходима для формирования более крупных кристаллов сульфата кальция. Чем крупнее кристаллы сульфата кальция, тем легче они фильтруются и промываются от фосфорной кислоты и тем меньше воды на это расходуется.

Для того, чтобы формировался крупнокристаллический кальций, растворы должны быть не пересыщенные в этих условиях, скорость образования центров кристаллизации невысокая. На практике пересыщенные растворы удается получить, если процесс вести непрерывно, увеличивать время экстракции, увеличивать объем реагирующих веществ, осуществлять внешнюю и внутреннюю циркуляцию пульпы. При создании таких условий практически не появляются новые зародыши и создается постоянная смесь пересыщения (0,5-0,7).

Кроме того, необходимо поддерживать содержание в жидкой фазе свободной серной кислоты, примерно 1,5-2,5% в пересчете на SO_3 . В том случае, когда присутствует избыток кислоты, растворимость сульфата кальция увеличивается и, соответственно, уменьшается степень пересыщения раствора. От присутствия примесей также зависят форма и размеры кристаллических образований сульфата кальция. Например, в присутствии

кремнефтористоводородной кислоты (H_2SiF_6), соединений алюминия и железа в виде примесей происходит резкое укрупнение кристаллов, они из удлиненных игловидных превращаются в более укороченные, изометрические. Для того, чтобы кристаллизация протекала более стабильно, необходимо проводить процесс при постоянной температуре.

Кроме всего, при кристаллизации дигидратной формы сульфата кальция происходит совместное осаждение ионов HPO_4^{2-} , они внедряются в кристаллическую решетку гипса. Следовательно, уменьшается содержание фосфора в основной целевой продукции, т.е. происходит потеря P_2O_5 и, к тому же, гипс получается с примесями и дальнейшее его использование также становится затрудненным.

2.8.4. Технологические схемы производства экстракционной фосфорной кислоты

Технологические схемы производства экстракционной фосфорной кислоты, осуществляемые в промышленных масштабах, основаны на дигидратном и полугидратном процессах.

Дигидратный способ производства осуществляется достаточно просто и его аппаратное оформление отработано хорошо. Но его недостаток заключается в том, что производственная фосфорная кислота имеет небольшую концентрацию (не более 32% P_2O_5) и процесс протекает с небольшой скоростью и на стадии разложения фосфата и на стадии кристаллизации фосфогипса и фильтрации пульпы. В этой связи в промышленности все больше уделяется внимания на полугидратный способ производства и проводятся работы, направленные на более широкое его внедрение.

Полугидратный процесс способствует получению фосфорной кислоты с более высокой концентрацией (36-42% в пересчете на P_2O_5) и одновременно повышению интенсивности и производительности промышленного оборудования. Полугидратные процессы подразделяются на одностадийный и двухстадийный с перекристаллизацией сульфата кальция. В двухстадийном про-

водится дополнительная операция, следовательно усложняется технологический процесс. На территории СНГ в основном производят экстракционную фосфорную кислоту с использованием одностадийного полугидратного метода.

Дигидратный и одностадийный полугидратный процессы можно объединить и проводить по единой технологической схеме. На рисунке 4 представлена принципиальная технологическая схема производства экстракционной фосфорной кислоты.

В технологии используется серная кислота с концентрацией 75 или 92%, она подается из сборника 4 в смеситель 3, в котором происходит ее смешение с оборотным раствором фосфорной кислоты, с раствором разбавления. Смесь серной и фосфорной кислот проходит через расходомер поступает в многосекционный экстрактор 5, сюда же поступает фосфат из бункера 1 с помощью ленточного дозатора 2. Поступление осуществляется непрерывным способом.

По мере поступления смеси кислот и фосфата, т.е. пульпы, начинает протекать реакция взаимодействия и, соответственно, в экстракторе состав пульпы меняется. Происходит образование фосфорной кислоты и кристаллизация сульфата кальция. В зависимости от состава и качества фосфатного материала и заданного технологического режима процесса экстракции, пульпа находится в экстракторе от 4-5 до 7-8 ч. Фосфат при этом разлагается практически на 98-98,5%.

В ходе процесса выделяется тепло и температура в экстракторе повышается. Но температуру необходимо поддерживать на уровне 70-75 °С в дигидратном процессе или на уровне 95-102 °С в полугидратном процессе. Для того, чтобы поддерживать температуру на необходимом уровне, пульпу из предпоследней секции экстрактора с помощью погружного насоса 8 подают в вакуум-испаритель 16, в нем она охлаждается и концентрируется, так как происходит испарение некоторой части воды под пониженным давлением (1980 Па). Охлажденную пульпу частично возвращают в первую секцию экстрактора, она способствует созданию затравки для кристаллизации сульфата кальция и роста его кристаллов, а другая часть пульпы направляют в промежуточную емкость экстрактора, оттуда с использованием погружного насоса 9 перекачивается на фильтрацию.

Некоторые схемы предусматривают установку дозревателя после экстрактора. В дозревателе, оборудованном медленно вращающимися мешалками, завершается процесс кристаллизации сульфата кальция и это намного облегчает процесс фильтрации.

При описании теоретических основ процесса получения экстракционной фосфорной кислоты было отмечено, что он сопровождается выделением газообразных веществ, содержащих фторид кремния (SiF_4) и фтористый водород (HF). В этой связи в технологической схеме предусмотрена стадия очистки газов от указанных соединений, так как попадая в атмосферу, они могут наносить огромный вред окружающей среде. Газы очищают в адсорберах, которые орошаются водой или разбавленной кремнефтористоводородной кислотой. Для очистки парогазовой смеси, выделяющейся из вакуум-испарителя имеется самостоятельная система 15, в которой и происходит абсорбция фтористых газов и конденсации водяных паров. Газы после очистки выбрасываются в атмосферу.

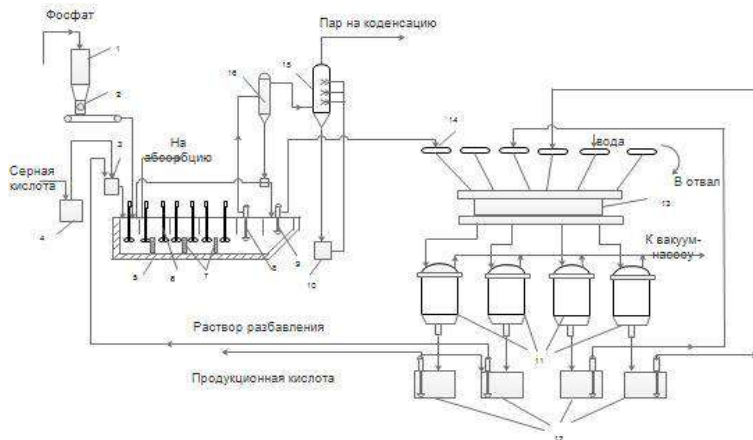


Рис. 4. Технологическая схема получения экстракционной фосфорной кислоты:

- 1 – бункер; 2 – ленточный дозатор; 3 – смеситель; 4,10,12 – сборники;
5 – экстрактор; 6 – мешалки; 7 – перегородка; 8, 9 – погружные насосы;
11 – сепараторы; 13 – подвижная головка вакуум-фильтра;
14 – питающий лоток; 15 – абсорбер фтористых газов; 16 – вакуум-испаритель

При абсорбции получают разбавленные растворы кремнефтористоводородной кислоты (H_2SiF_6), они используются для промывки фильтрующей ткани или возвращаются в процесс разложения фосфата в экстракторы. Концентрированные растворы отправляют в цех фтористых солей на переработку.

Получение готовой продукции предусматривает проведение фильтрации. Фильтрацию экстракционной фосфорной кислоты осуществляют на ленточных или карусельных вакуум – фильтрах. Экстракторы при этом устанавливают на нулевой отметке, а фильтры устанавливают на уровне 10 м, в этом случае фильтраты можно отводить самотеком.

Часть полученной фосфорной кислоты в виде основного фильтрата (Ф-1) отводится как продукционная и частично ее используют в качестве оборотной кислоты и возвращают в экстрактор в составе раствора разбавления. Трехкратно проводится противоточная промывка горячей водой при температуре 60 °С для дигидратного процесса и при 85-90 °С для полугидратного процесса. Раствор после промывки (его обозначают Ф-4) направляют на вторую промывку сульфата кальция. После второй промывки получается более концентрированный фильтрат (его обозначают Ф-3) направляют снова на первую промывку, полученный при этом промывной раствор (его обозначают Ф-2) в качестве раствора разбавления возвращают в экстрактор. Лотки с сульфатом кальция после промывки опрокидывают и выгружают в промежуточный бункер, после этого направляют в отвал. Осадок сульфата кальция отмывают обычно на 98,0-98,5%.

Для удаления сульфата кальция в отвал используется так называемый «сухой» или «мокрый» способ. «Сухой» способ заключается в том, что сульфат кальция с вакуум-фильтров направляется в бункер, из него с помощью коротких ленточных конвейеров и маятниковой дороги или путем погрузки на автотранспорт направляется на отвал на специальную площадку.

«Мокрый» способ или его называют «гидроудаление», заключается в том, что сульфат кальция в репульпаторе смешивают с водой в соотношении 1:3 и с помощью насосов направляют в шлаконакопитель, а воды после отстаивания после нейтрализации возвращают в репульпатор.

Полугидрат сульфата кальция при хранении частично превращается в дигидрат и по этой причине слеживается. В этой связи его дальнейшая переработка затрудняется. Чтобы избежать слеживания, полугидрат подсушивают и обрабатывают гексаметафосфатом натрия или известковым молоком и полугидрат заметно стабилизируется. Более эффективных результатов в отношении качества сульфата кальция можно добиться, если стабилизирующие добавки вводят в репульпатор при гидроудалении осадка.

Некоторые технологические схемы отличаются тем, что пульпу в экстракторе охлаждают путем обдува ее поверхности воздухом или барботируют через слой пульпы. Внешнюю циркуляцию пульпы заменяют на внутреннюю. При таких условиях становятся ненужными вакуум-испаритель, циркуляционные насосы, дополнительная система абсорбции фтористых газов и конденсации водяных паров. Воздушное охлаждение более эффективно только для высокотемпературных процессов, т.е. для полугидратного.

Необходимо отметить, что при использовании двухстадийных полугидратно – дигидратных и дигидратно-полугидратных процессов (в основном используются в странах дальнего зарубежья) с перекристаллизацией в специальной аппаратуре первоначально полученных мелких кристаллов, получается стабильный, хорошо фильтрующийся сульфат кальция с низким содержанием P_2O_5 (0,2-0,5%). Такой сульфат кальция применяется для получения вяжущих веществ, а степень превращения пентаоксида в фосфорную кислоту повышается на 2-2,5%.

В дигидратном процессе мощность единичной технологической линии производства экстракционной фосфорной кислоты достигает примерно 110 тыс. т в год в пересчете на P_2O_5 и в полугидратном процессе 140 тыс. т P_2O_5 в год.

2.8.5. Термическая фосфорная кислота

Производство термической фосфорной кислоты основано на двух основных стадиях: первая стадия предусматривает прове-

дение процесса получения желтого (белого) фосфора. Его получают, перерабатывая природные фосфатные материалы, электролизом. Вторая стадия заключается в том, что полученный фосфор окисляют до пентаоксида, затем подвергают гидратации и с образованием фосфорной кислоты. Как видно, получение фосфора из фосфатов является важнейшей стадией в производстве фосфорной кислоты, в этой связи необходимо остановиться на характеристике и свойствах элементарного фосфора, так как его свойства оказывают влияние на отдельные стадии процесса.

Белый фосфор. Фосфор – распространенный химический элемент, имеет несколько аллотропических модификации, на практике приходится встречаться с двумя: белой и красной. В жидком или растворенном состоянии (так же, как и в парах, при температуре ниже 1000 °С) фосфор состоит из четырех атомов. Выше температуры 1000 °С происходит диссоциация четырехатомных молекул на двухатомные. Распад двухатомных молекул совершается только при температуре выше 2000 °С. При охлаждении паров фосфора получается белая форма, она образована молекулами P_4 , характеризуется плотностью 1,8 г/см³, температурой плавления 44 °С и температурой кипения 275 °С. Белый фосфор при обычной температуре является бесцветным, твердым, токсичным, легко воспламеняющимся на воздухе веществом (очень реакционноспособное вещество!).

При хранении белый фосфор постепенно (очень медленно) переходит в более устойчивую красную форму. Переход сопровождается выделением тепла. Процесс можно ускорить нагреванием под действием света. Красный фосфор нетоксичен. На практике красный фосфор получают длительным нагреванием белого фосфора до температуры 280-340 °С в замкнутом пространстве. Красный фосфор нерастворим в сероуглероде, при нагревании возгоняется. Его пары при сгущении снова превращаются в белый фосфор. Красный фосфор в основном используется в спичечном производстве.

При освещении белый фосфор начинает приобретать желтую окраску, это связано с тем, что частично образуется небольшое количество красного фосфора, поэтому в промышленности и в технике элементарный фосфор называют желтым фосфором. В

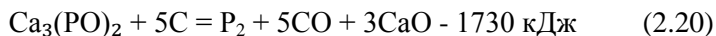
техническом желтом фосфоре содержание фосфора не менее 99,9% и примесей, нерастворимых в сероуглероде, не более 0,1%. Фосфор необходимо хранить и перевозить в цистернах, бочках из стали или емкостях из оцинкованного железа. Обязательное условие хранения или перевозки: фосфор должен быть покрыт слоем воды или фосфорной кислоты.

Взаимодействие фосфора с кислородом в зависимости от условия, ведет к образованию различных продуктов. При сгорании фосфора в избытке кислорода (или воздуха) получается его высший оксид – пентаоксид, его называют фосфорным ангидридом. Он представляет собой белый порошок. Чрезвычайно энергично притягивает влагу, т.е. у него очень высокая гигроскопичность. В этой связи часто применяется в качестве осушителя газов. В парах молекулы пентаоксида удваиваются. Они имеют вид – P_4O_{10} .

Взаимодействие пентаоксида с водой в зависимости от количества присоединенных молекул воды приводит к образованию трех основных гидратных форм: метафосфорной, пирофосфорной и ортофосфорной кислот. Безусловно, практическое значение имеет полная гидратация фосфорного ангидрида, при которой образуется термическая фосфорная кислота.

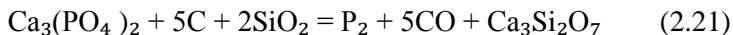
2.8.6. Получение фосфора способом электровозгонки

При переработке природных фосфатных материалов в электрических печах с использованием углерода в качестве восстановителя фосфор из фосфатов восстанавливается (реакция 2.20) и переходит в пары. Процесс называется электровозгонкой фосфора и широко применяется в производстве.



Процесс электровозгонки осуществляется следующим образом: углерод в виде кокса или антрацита вводят в шихту в небольшом избытке от теоретически рассчитанного стехиометри-

ческого, примерно 110-120%. Введение в шихту в качестве флюса кремнезема способствует увеличению скорости процесса в промышленных условиях. Кремнезем вступает в реакцию с выделяющимся оксидом кальция, образуется трикальцийдисульфат и эта реакция обеспечивает смещение равновесия реакции (2.21) вправо, в сторону образования фосфора.



Процесс протекает при температуре 1000-1300 °С, восстановление происходит практически полно и с достаточно высокой скоростью. На практике в печах поддерживается более высокая температура, обычно до 1530 °С, в таком случае обеспечивается более легкая выгрузка шлаков.

Полнота восстановления фосфатов зависит от соотношения $\text{SiO}_2 : \text{CaO}$, с другой стороны, если кремнезем вносится в избытке, он не взаимодействует с оксидом кальция, возгоняется вместе с фосфором и загрязняет целевой продукт – фосфор. В этой связи необходимо строго следить за количеством вводимого кремнезема, чтобы соотношение $\text{SiO}_2 : \text{CaO}$ не превышало 0,7-1. От природы флюса также зависит степень восстановления и скорость реакции. Если вводить в качестве флюса аморфный кремнезем, то скорость и степень восстановления фосфатов выше, чем при использовании кристаллического диоксида кремния.

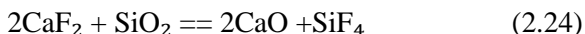
Полнота реакции восстановления фосфата при электровозгонке безусловно связана и со скоростью диффузии взаимодействующих веществ. Уменьшение размеров частиц, т.е. степень дисперсности реагентов в шихте и повышение температуры способствуют увеличению скорости диффузии и, соответственно, процесс восстановления интенсифицируется. Образование расплавов ведет к ускорению диффузии, в этой связи введение в реагирующую массу флюсов, способных образовывать плавящиеся полиэвтектические смеси, повышает скорость реакции.

Ряд побочных реакции имеет место при электровозгонке фосфора. Выше было указано, что в составе фосфатов в качестве примеси присутствует оксид железа. Оксид железа (III) в ходе протекания процесса восстанавливается углеродом (реакция

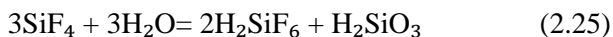
2.22), образовавшееся элементарное железо соединяется с активным фосфором и образуется (реакция 2.23) фосфид железа, его в технике называют феррофосфор.



Присутствующие в исходном сырье фториды кальция вступают в реакцию с вводимым кремнеземом, при этом в виде газообразного продукта образуется тетрафторид кремния SiF_4 (реакция 2.24).



Тетрафторид кремния абсорбируется водой, происходит образование кремниевой кислоты H_2SiO_3 , она также загрязняет целевой продукт – фосфор.



Кроме того, присутствующие сульфиды и сульфаты могут разлагаться с образованием сероводорода, карбонаты разлагаются с образованием диоксида углерода, он может восстановиться до монооксида углерода. При взаимодействии воды, присутствующей в реакционной смеси с образующимся чрезвычайно активным фосфором, формируется в виде газообразного ядовитого вещества фосфин – гидрид фосфора PH_3 , также имеет место образование фосфористой кислоты H_3PO_3 .

Как видно, при электровозгонке фосфора протекает очень много побочных реакции и образуется в достаточном количестве различные побочные продукты, загрязняющие целевую продукцию. В этой связи в промышленности проводят предварительную термообработку природного сырья с целью удаления воды и разложения некоторых минеральных и органических веществ.

2.8.7. Технологическая схема производства фосфора электровозгонкой

Производство фосфора состоит преимущественно из следующих стадий: первая стадия заключается в предварительной подготовке сырья; вторая стадия посвящена собственно процессу получения фосфора путем возгонки в электропечах; в третьей стадии проводят очистку печных газов от пыли; в четвертой стадии фосфор конденсируется.

Фосфориты, используемые в производстве фосфора, по своим качественным характеристикам, по содержанию примесей, влажности и т.д., должны соответствовать определенным требованиям государственного стандарта. Предварительная подготовка сырья зависит от его качества и в зависимости от его физико-химических характеристик проводят классификацию по размерам, сушат, подвергают декарбонизации, укрупняют мелкие фракций. Шихту составляют из фосфорита и кварцита с размерами кусков от 5 до 50 мм и добавляют кокс с размерами кусков от 3 до 25 мм. Если в фосфорите очень много мелкой фракции, ее укрупняют путем грануляции, агломерации и брикетирования. Гранулированный фосфорит и фосфорит в кусках дополнительно термически обрабатывают в шахтных печах или на машинах, предназначенных для обжига.

Выше было отмечено, что необходимо строго следить за количеством вводимого в качестве флюса, диоксида кремния или кварцита. Его необходимо вводить в шихту в расчете, чтобы соотношение масс оксидов кремния, алюминия, магния $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{CaO} + \text{MgO})$ в смеси (это называется модуль кислотности) было на уровне 0,75-0,90. При таком соотношении обеспечивается оптимальная температура плавления шихты и химические реакции протекают в заданном режиме.

Для электровозгонки фосфора используются трехфазные печи, снабженные самоспекающимися электродами.

На рисунке 5 иллюстрирована схема получения фосфора электротермическим способом. Предварительно подготовленный фосфат, рассчитанные количества кокса и кварцита дозированно подают из бункеров 1, с помощью ленточного транс-

портера, смешивают и загружают в электропечь 16 через бункеры шихты 5. В нижней части электропечи 16, на электродах, опущенных в шихту в месте их контакта происходит восстановление фосфатов, в этом же месте происходит повышение температуры до 1400-1500 °С. В результате реакции фосфор восстанавливается и в элементарном состоянии возгоняется и в виде паров непрерывным способом удаляется из электропечи.

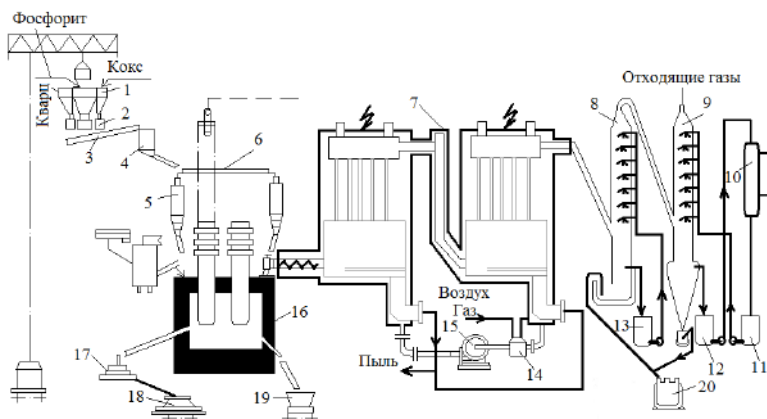


Рис. 5. Технологическая схема получения фосфора:

- 1 – бункеры для смешения фосфорита, кокса и кварцита,
2 – автоматические весы, 3 – ленточный транспортер, 4 – воронка,
5 – бункеры шихты, 6 – кольцевой питатель, 7 – электрофильтр,
8,9 – конденсаторы, 10 – холодильная установка, 11-13 – сборники
охлаждающей воды, 14 – топка, 15- вентилятор, 16 – электрическая печь,
17 – грануляционная мельница, 18 – шлаковоз, 19 – ковш для феррофосфора,
20 – сборник фосфора

Образующийся в ходе процесса феррофосфор в расплавленном состоянии периодически сливается из электропечи в ковш 19 и разливается в изложницы. Шлак удаляют периодически или непрерывным способом.

Если шлак удаляют периодически, его сливают в специальные ковши, называемые шлаковозами и отвозят на переработку. При непрерывном способе удаления шлака его перерабатывают непосредственно у печей, гранулируют или измельчают. Постепенно по

мере удаления шлака из печи, шихта опускается, а в освободившееся место в верхней части печи вновь загружают новые порции подготовленной шихты. Как видно, процесс идет непрерывно. Фосфор в печах восстанавливается со степенью 96-97%, выход фосфора вместе с газообразными веществами составляет 88-92%.

В составе газообразных выбросов из электропечи содержится 6-10 объемн. % фосфора, 70-80 объемн.% монооксида углерода, примесей азота, водорода, диоксида углерода, сероводорода (N_2 , H_2 , CO_2 , H_2S) и др. Газы поступают в трубчатые электрофилтры 7, в которых очищаются от пыли. Для того, чтобы в электрофилтрах не произошла конденсация фосфора, температуру в них поддерживают в интервале 260-300 °С. Температура поддерживается с помощью горячего топочного газа, который циркулирует в кожухе электрофилтра. Достигается степень очистки газа от пыли, равная 98-99%.

Газы после очистки попадают в так называемые «горячий» и «холодный» конденсаторы 8 и 9. Газоход в верхней части и конденсаторы оснащены форсунками, с помощью которых распыляют воду. Плотность орошения конденсаторов составляет $20 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. В процессе охлаждения водой до 57-60 °С в газоходе и горячем конденсаторе происходит конденсация 99% фосфора, содержащегося в газовом потоке из печи. Степень извлечения фосфора можно повысить, для этого печные газы подвергают охлаждению, т.е. «доохлаждают» в холодном конденсаторе, который орошается водой с температурой 7-12 °С. Эту воду в свою очередь охлаждают перед подачей на форсунки в парожекционной установке 10. После охлаждения из конденсаторов вытекает жидкий фосфор, его собирают в сборнике 20, в котором осуществляется отстаивание и отделение от шлама. После отстаивания жидкий фосфор с помощью погружных насосов перекачивается на склад. Сборники и отстойники фосфора обогревают горячей водой. Печной газ, оставшийся в системе конденсации, удаляют газодувкой, в нем содержит 0,05% фосфора (это потери) и до 80% монооксида углерода.

В связи с тем, что при протекании процесса электровозгонки с целью получения фосфора имеет место ряд побочных химических реакции, образуются вещества, являющиеся отходами

производства фосфора. К отходам относятся газ, содержащий 75-80% монооксида углерода, фосфид железа (феррофосфор), шлаки, состоящие в основном из силикатов, пыль из электрофильтров и фосфорный шлам, образующийся при отстаивании жидкого фосфора в отстойниках. Некоторые отходы, как вторичные продукты, находят применение в самом процессе электровозгонки, а некоторые в других отраслях промышленности. Например, отходящие газы используются в качестве топлива в самом производстве получения фосфора (для сушки и прокалики реагентов шихты, для обогрева электрофильтров). После дополнительной очистки газы частично могут быть использованы для различных химических синтезов как исходные реагенты.

Феррофосфор, содержащий железа в пределах 70-73% и приблизительно 24% фосфора, применяется при выплавке некоторых марок стали с повышенным содержанием фосфора. Шлаки из фосфорных печей могут найти применение в изготовлении строительных и теплоизоляционных материалов. В пыли, удаляемых из электрофильтров в виде водной суспензии, содержится до 22% усвояемого пентаоксида фосфора (P_2O_5) и до 15% оксида калия (K_2O). Как ценный продукт, содержащий одновременно и фосфор и калий, его можно использовать для получения фосфорнокалийного удобрения. Фосфорный шлам содержит до 50% элементного фосфора (в пересчете на сухое вещество), к тому же фосфор в его составе очень активен и реакционноспособен, в этой связи шлам представляет опасность для окружающей среды. Обычно его сжигают и получают фосфорную кислоту. В случаях образования фосфорных шламов с более низким содержанием фосфора их отправляют в шламонакопители, хранят под водой, с течением времени их можно использовать в качестве исходного сырья в производстве удобрений, а также для синтеза некоторых неорганических соединений, например, фосфидов металлов.

2.8.8. Физико-химические основы и технологическая схема производства термической фосфорной кислоты (ТФК)

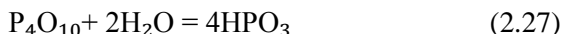
Для получения термической фосфорной кислоты жидкий фосфор сжиганием окисляют, при взаимодействии с кислородом

воздуха протекает реакция (2.26) и образуется димер молекулы пентаоксида фосфора.

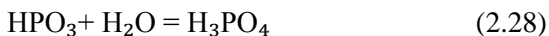


В условиях производства полнота окисления, выраженная в степени окисления находится в прямой зависимости от температуры в зоне горения и от скорости диффузии кислорода. Для того, чтобы была обеспечена полнота сжигания и, как следствие, полнота окисления, необходимо предотвратить формирование оксидов фосфора в низших степенях окисления. Это достигается путем повышения температуры до 1000-1400°C и использованием воздуха практически в двухкратном избытке.

Полученный фосфорный ангидрид подвергается гидратации, т.е. он взаимодействует с водой, при этом реакция протекает стадийно с образованием метафосфорной и полифосфорной кислот. Вначале при высокой температуре образуется метафосфорная кислота (реакция 2.27).



При понижении температуры метафосфорная кислота претерпевает изменения, в качестве промежуточных соединений образуются полифосфорные кислоты и только после этого формируется ортофосфорная кислота (реакция 2.28).



В схемах производства термической фосфорной кислоты в промышленности важную роль играют принципы охлаждения газообразных потоков, образующихся при сжигании фосфора. В основном на заводах действует двухбашенная циркуляционно-испарительная система, в которой охлаждение газов проводится за счет теплообмена с циркулирующей кислотой и в результате испарения воды из нее (рисунки 6).

Желтый фосфор в расплавленном состоянии поступает в башню сжигания 2 из цистерны хранилища распылением с по-

мощью форсунки 1. Распыление фосфора осуществляется воздухом под давлением 700 кПа. Одновременно в башню сжигания 2 подается охлажденная оборотная фосфорная кислота, она стекает по стенкам башни в виде пленки и предохраняет их от воздействия высоких температур. Происходит теплообмен с кислотой, в то же время происходит частичное испарение воды, за счет этого газообразный поток, образовавшийся в процессе сжигания фосфора, охлаждается до 85-100 °С. В газах содержится фосфорный ангидрид, он частично поглощается кислотой. Жидкость упаривается. Кислота из башни сжигания поступает в сборник 13. После этого она охлаждается в теплообменнике 14 до температуры 46-50 °С. Затем часть кислоты отправляется на склад, а другая часть возвращается для орошения башни.

Целевой продукт – продукционная фосфорная кислота – содержит 73% H_3PO_4 . Завершающее поглощение фосфорного ангидрида с образованием фосфорной кислоты происходит в башне гидратации 3. Для этого башню орошают оборотной разбавленной фосфорной кислотой (45-57% H_3PO_4), которая циркулирует через сборник 12 и теплообменники 4. Газообразные потоки проходят очистку в электрофильтре 5 от остатков P_2O_5 (части пентаоксида, не поглощенного кислотой) и тумана фосфорной кислоты, после этого они выбрасываются в окружающую среду.

Единичная технологическая линия имеет мощность 60 тыс. т 100%-ной H_3PO_4 в год. Совершенствование системы в основном заключается в том, что создают новые конструкции башни сжигания (например, нефутерованные) и заменяют электрофильтры на более дешевые фильтры (например, волокнистые).

В перспективе предусматривается создание и использование теплообменно-испарительной системы, в которой охлаждение газов осуществлялось бы через стенки башен водой и путем испарения воды. В таком случае нет необходимости в громоздких насосно-холодильных установках.

Полифосфорные кислоты получают так же, как и термическую фосфорную кислоту. При этом могут быть другое аппаратное оформление, кроме того используются осушенный и неосушенный атмосферный воздух. Для орошения башен подают полифосфорную кислоту.

Выпускаемая термическая фосфорная кислота бывает марки Б I и II сортов. Такая кислота используется для производства кормовых фосфатов и фосфорных удобрений. К ней предъявляются определенные требования, а именно, в ней должно содержаться не менее 73% H_3PO_4 (52,9% в пересчете на P_2O_5) и не более 0,3% взвешенных частиц. Термическая кислота отличается тем, что в ней мало примесей, они составляют сотые и тысячные доли процента. Предельно допустимые концентрации примесей приведены в таблице 12.

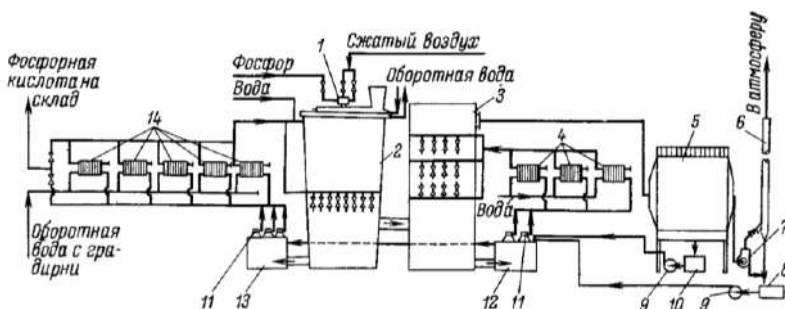


Рис. 6. Технологическая схема получения термической фосфорной кислоты:

- 1 – форсунка для фосфора, 2 – башня сжигания фосфора,
3 – башня гидратации, 4, 14 – пластинчатые теплообменники,
5 – электрофильтр, 6 – дымовая труба, 7 – хвостовой вентилятор,
8, 10, 12, 13 – сборники, 9 – центробежные насосы, 11 – погруженные насосы

Таблица 12

**Предельно допустимые концентрации примесей в термической
фосфорной кислоте (в %)**

Название соединений, являющихся примесями	Марка А	Марка Б	
		I сорт	II сорт
Хлориды	0,005	0,01	0,02
Сульфаты	0,01	0,015	0,02
нитраты	0,0003	0,0005	0,001
Тяжелые металлы (Pb)	0,0005	0,002	0,005
Мышьяк	0,0003	0,006	0,008
Железо	0,005	0,01	0,015
Восстанавливающие вещества (из H_3PO_4)	0,1	0,2	Не опред.

Контрольные вопросы

1. Опишите отличия в процессах сернокислотного разложения фосфатов в производстве экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) и простого суперфосфата.
2. Каковы общие закономерности в выборе оптимальных условий процессов разложения фосфата?
3. При осаждении сульфата кальция необходимо, чтобы образовывались крупные однородные кристаллы. Какие условия для этого надо соблюдать?
4. В производстве ЭФК важно, чтобы расход воды был минимальный при промывке сульфата кальция. Чем это объясняется?
5. Полугидратный способ имеет преимущества перед дигидратным, в чем заключается это преимущество?
6. В чем заключается трудность перехода с дигидратного режима на полугидратный?
7. Производство ЭФК сопровождается загрязнением окружающей среды. Какие отходы образуются и какие меры необходимо предпринимать, чтобы обеспечить защиту окружающей среды?

2.9. Преципитат

2.9.1. Общая характеристика преципитата и применение

В составе преципитата, в качестве основного компонента присутствует дигидрат гидрофосфата кальция, формула его $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В техническом гидрофосфате кальция содержится 46% усвояемого пентаоксида фосфора (P_2O_5) в цитратнорастворимой форме.

Гидрофосфат кальция, еще его называют дикальцийфосфатом, может существовать в виде безводной соли монетита CaHPO_4 . Дигидрат или двухводный гидрофосфат кальция называют брушитом, он практически полностью растворяется в цитратном растворе. В условиях производства брушит осаждают из фосфорнокислых растворов при 40-50 °С. При более высоких температурах происходит дегидратация и из растворов гидрофосфат осаждается в виде монетита, при этом содержание цитратнорастворимого пентаоксида – P_2O_5 в преципитате заметно уменьшается.

Преципитат применяют и в качестве удобрения и как кормовое средство, его и называют кормовым преципитатом. Преимуществом преципитата, применяемого как удобрение, являются высокая концентрация усвояемого P_2O_5 , соответствующие физические свойства и агрохимическая эффективность практически равная эффективности суперфосфата, причем его можно использовать на всех почвах и для всех культур. Но в то же время стоимость в расчете на усвояемый P_2O_5 в преципитате примерно в 2 раза выше, чем в двойном суперфосфате, это обстоятельство ограничивает широкое применение преципитата в качестве удобрения. В этой связи преципитат чаще всего используется в качестве кормового средства для всех животных, особенно для тех, рацион которых неполностью обеспечен фосфором и кальцием. Критерием качества кормового фосфата является его чистота и содержание P_2O_5 в количестве 44-45 % растворимого в 0,4%-ном растворе соляной кислоты (соответствующего кислотности желудочного сока животных). При применении преципитата необходимо знать меры предосторожности – не рекомендуется скармливать средство животным и птицам в чистом виде. Вводить подкормку постепенно в течении 3-5 дней, начиная с небольших доз, подмешивая к корму. Техническая характеристика, соответствующего государственному стандарту преципитата приведена в таблице 13 (по данным компании «Биотэкс», 2013 г.).

Таблица 13

Техническая характеристика преципитата

Наименование показателей	Норма по ТУ 113-08-416-87	Фактически соответствует
1	2	3
Внешний вид	Порошок белого (или кремового) цвета	соот.
Массовая доля фосфора, растворимого в 0,4% растворе соляной кислоты, в % в пересчете на P_2O_5	44±1	44,5
фосфор, не менее %	19,2±0,4	19,3
в том числе: Р усвояемого,%	19,0	19,0

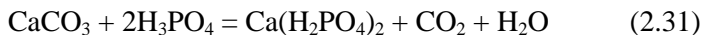
1	2	3
Массовая доля кальция %, не менее	23	24
Массовая доля свободной кислоты	Отс.	Отс.
Массовая доля фтора, % не более	0,2	< 0,2
Массовая доля мышьяка, % не более	0,002	< 0,002
Массовая доля свинца, % не более	0,002	< 0,002
Крупность: остаток на сите с отверстиями диаметром 3мм., %	0	Отс.
остаток на сите с отверстиями диаметром 2 мм. %	Не более 5	Отс.

2.9.2. Теоретические основы технологическая схема производства преципитата

Кормовой преципитат порошок белого (или кремового) цвета, получается реакцией нейтрализации известняка или известкового молока с фосфорной кислотой. Происходит процесс осаждения, он называется преципитированием (реакции 2.29 и 2.30).



На практике преципитирование протекает стадийно. Первая стадия заключается в том, что известняк или известь растворяется в фосфорной кислоте и формируется дигидрофосфат кальция или монокальцийфосфат (реакция 2.31).



Во второй стадии постепенно фосфорная кислота нейтрализуется, монокальцийфосфат подвергается гидролизу и в осадок выделяется гидрофосфат кальция или дикальцийфосфата (реакция 2.32).



В самом начале процесса скорость реакции нейтрализации фосфорной кислоты достаточно высокая, но через некоторое время происходит замедление реакции за счет того, что кристаллы дикальцийфосфата образуют непроницаемую пленку и эта пленка осаждается на поверхности известняка или извести.

Применение известкового молока для осаждения преципитата намного эффективнее, чем применение известняка (степень осаждения преципитата достаточно высокая). Но с другой стороны известняк обходится дешевле, чем известь. К тому же, применение извести в избытке сверх расчетного количества приводит к разложению дикальцийфосфата, следовательно происходит нежелательная потеря цитратнорастворимого пентаоксида фосфора P_2O_5 . Преимущество использования известняка еще и в том, что если даже вводят его избыток, разложение преципитата не происходит. В этой связи более целесообразным считается применение известняка в качестве исходного сырья.

Скорость процесса осаждения преципитата зависит от природы известняка, от степени его дисперсности. Установлено, что частицы известняка величиной 0,100-0,075 мм разлагаются с достаточно высокой скоростью. В основном предпочтительно использовать осажденный мел и меловидные известняки.

В технологии получения кормового преципитата преимущественным образом применяют для разложения известняка термическую фосфорную кислоту. В ее составе практически отсутствуют фтор и другие вредные примеси. В процессе в основном используются два способа: 1) схема с фильтрованием полученного преципитата; 2) ретурная схема без фильтрования. В случае применения второго способа технологическая схема заметно упрощается, продолжительность процесса сокращается. Технологическая схема приведена на рисунке 7.

Термическая фосфорная кислота, содержащая 70-75% H_3PO_4 , подается насосом 2 из сборника 1 в напорный бак 3, в котором производится нагревание паром до температуры 70-80 °С, после этого поступает в горизонтально расположенный двухвальный смеситель 16. В смеситель 16 подаются одновременно мел и ретур. Ретур подают в расчете 0,7 масс. ч. на 1 масс. ч. готового продукта. Взаимодействующие вещества подвергают усиленному перемешиванию в течение 3 минут. Полученный после пере-

мешивания продукт (содержит 80% дикальцийфосфата) из смесителя направляют во вращающийся барабан-дозреватель 15, в котором он выдерживается 1,5 ч при 45-50 °С, за это время реакция завершается. Преципитат после барабана-дозревателя, содержит 4-6% монокальцийфосфата и приблизительно 18% воды. Продукция подвергается сушке в сушильном барабане 14, пока остаточная влажность не составит 1,5-3%. Топочные газы на входе в сушильный барабан имеют температуру 550-700 °С, а на выходе 130-140 °С. Высушиваемое вещество нагревается до температуры не выше 90 °С.

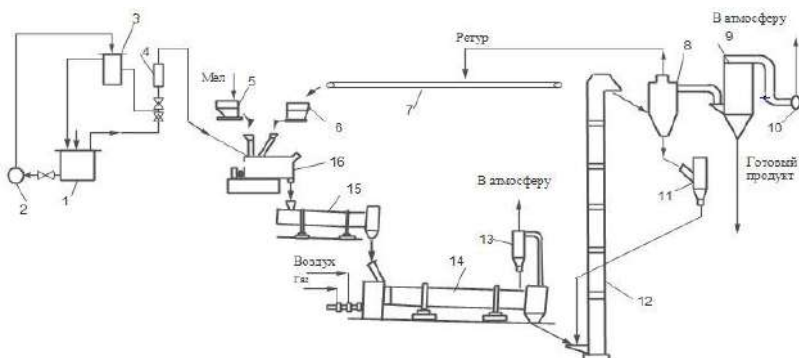


Рис. 7. Технологическая схема получения кормового преципитата

- 1 – сборник фосфорной кислоты; 2 – насос; 3 – напорный бак; 4 – ротаметр;
5, 6 – бункеры; 7 – транспортер; 8 – сепаратор; 9 – рукавный фильтр;
10 – вентилятор; 11 – дезинтегратор; 12 – элеватор; 13 – циклон;
14 – сушильный барабан; 15 – дозреватель; 16 – смеситель

После сушки преципитат измельчается в дезинтеграторе 11. Дезинтегратор 11 работает в замкнутом цикле с сепаратором 8. В сепараторе 8 происходит отделение крупной фракции, ее направляют на повторное измельчение, а мелкая фракция разделяется на две части: одна часть в качестве готового продукта отправляется на склад, а другая часть, как ретур с помощью транспортера 7 передается в бункер 6. Из сушильного барабана выделяются газообразные вещества, они очищаются от пыли в циклоне 13, затем выбрасываются в окружающую среду. Воздух после сепаратора очищают от пыли в рукавном фильтре 9.

Технология предусматривает расход 0,693 т фосфорной кислоты ($100\% \text{H}_3\text{PO}_4$), 0,73 т известняка ($100\% \text{CaCO}_3$), 154 кВт·ч электроэнергии на 1 т преципитата.

Работы, проводящиеся с целью улучшения технологических параметров процесса и направленные на повышение качества продукции показывают, что вместо термической фосфорной кислоты для получения преципитата целесообразным представляется использование упаренной экстракционной фосфорной кислоты, полученной разложением фосфатов контактной серной кислотой. В упаренной экстракционной фосфорной кислоте примеси мышьяка и свинца не превышают 0,008%. К тому же, при упаривании и осаждении из нее можно выделить большую часть фтора, т.е. обесфторенную таким образом кислоту можно использовать для получения кормового преципитата.

Добавление кормового преципитата в корм животным дает значительный экономический эффект. Преципитат, применяемый в качестве удобрений получают также из отработанных фосфорсодержащих растворов производства, в которых было бы приблизительно 3,5% P_2O_5 . В таких случаях осаждение производят с помощью известкового молока при температуре 30-40 °С в системе из 3-4 реакторов по схеме с фильтрованием. Преципитирование завершают в тот момент, когда рН в последнем по ходу пульпы реакторе достигает значения 4,5-5,0. После этого пульпа подвергается сгущению, затем фильтруется на вакуум-фильтре. Готовый продукт в высушенном виде содержит пентаоксида фосфора не менее 38% в цитратнорастворимый форме.

Контрольные вопросы

1. Перечислите требования, предъявляемые к кормовому преципитату.
2. Какие химические реакции являются теоретическими основами технологии производства преципитата?
3. По какой причине реакция нейтрализации фосфорной кислоты, идущая вначале с большой скоростью, через некоторое время замедляется?
4. От каких факторов зависят скорость реакции фосфорной кислоты с известняком или известковым молоком?
5. Перечислите основные звенья технологической схемы получения кормового преципитата.
6. В чем целесообразность применения упаренной экстракционной фосфорной кислоты, полученной разложением фосфатов контактной серной кислотой?

Глава 3

АЗОТНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Азотные удобрения подразделяются на несколько видов, различающихся между собой по содержанию азота в масс. %.

Вид азотного удобрения	Содержание азота в масс. %
Жидкий аммиак	82-82,3,
Карбамид	46-46,3,
Аммиачная селитра	34-34,65
Аммиакаты	20,5-30,
Сульфат аммония	20,8-21
Водный аммиак	18-20,5.
Кальциевая и селитра	17,5
Натриевая селитра	16,3

Остановимся на описании свойств, областей применения и технологиях различных видов азотных удобрений.

3.1. Аммиачная селитра

3.1.1. Общая характеристика и области применения

Азотнокислый аммоний (NH_4NO_3) или нитрат аммония, применяющийся в качестве азотного удобрения, называется аммиачной селитрой и представляет собой белое кристаллическое вещество. В нем содержится приблизительно 35% азота в аммиачной и нитратной формах. Как видно из формулы данного вещества, не-

обходимый растениям азот содержится и в катионе, и в анионе, они называются аммонийный азот и нитратный азот. Необходимо отметить, что азот обеих форм – аммонийный и нитратный – хорошо усваивается растениями.

В промышленности выпускают аммиачную селитру белого цвета с желтоватым оттенком, ее называют техническим нитратом аммония. Содержание азота в нем составляет 34-34,65%. Аммиачная селитра хорошо растворяется в воде, это высокогигроскопичное вещество. В этой связи введена характеристика, называемая гигроскопической точкой, которая определяется относительной влажностью воздуха (в %), в этой точке вещество не теряет влагу и не поглощает ее из воздуха. Значения гигроскопической точки зависят от температуры, в таблице 14 приведены гигроскопические точки аммиачной селитры.

Таблица 14

**Значения гигроскопической точки аммиачной селитры
в зависимости от температуры**

Гигроскопическая точка, %	75,3	69,8	66,9	62,7	59,4	52,5
Температура, °C	10	15	20	25	30	40

При повышении влажности воздуха аммиачная селитра превращается в расплывающуюся массу, т.е. теряет кристаллическую форму и связано это с тем, что она интенсивно поглощает влагу.

Нитрат аммония в твердом состоянии имеет пять кристаллических модификаций, они существуют лишь в определенной области температур. При переходе данного вещества из одной модификации в другую изменяется кристаллическая структура, объемы кристаллов могут уменьшаться или увеличиваться, выделяется или поглощается некоторое количество теплоты. В таблице 15 приведены области существования всех модификации.

Переход одной модификации в другую сопровождается усилением слеживаемости и это приводит к трудностям применения селитры. Одной из существенных проблем в технологии и использовании аммиачной селитры является ее высокая гигрос-

копичность и связанные с ней изменения модификации. Получение несслеживающегося продукта достаточно сложная задача, требующая соблюдения всех условий технологического режима производства целевого продукта и хранения его.

Таблица 15

Области существования различных модификации твердого нитрата

Модификация	I	II	III	IV	V
Область существования, t°С	169,6-125, 2	125,2 -84,2	84,2-32,3	32,3 -(-17)	ниже -17

Охлаждение аммиачной селитры, в которой содержится около 0,1% и не более влаги, происходит переход модификации II сразу в модификацию IV, минуя модификацию III, при этом достаточно резко повышается качество продукции. Но как видно, содержания 0,1% влаги и не более можно добиться только после глубокого выпаривания, а в условиях промышленности такое упаривание провести трудно, следовательно, и переход из модификации II сразу в модификацию IV практически затруднен. Обычно используют определенные добавки, например, фосфатно-сульфатную массу, чтобы не образовывалась модификация III при охлаждении селитры. В модификации III содержится более 0,3% влаги, т.е. больше, чем в других модификациях, а это приводит к слеживаемости. Верхняя граница существования модификации IV может подняться до 48-50 °С.

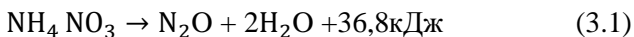
Можно еще применять нитрат магния в качестве добавки, при этом способные к гидратации ионы магния образуют гидратные частицы с водой, тем самым связывают молекулы воды. Это приводит к улучшению качества селитры, уменьшению способности к слеживаемости. Иногда используют и доломитную добавку, ее получают взаимодействием доломитов с азотной кислотой. Доломиты, в составе которых 32-33% CaO, 16-19% MgO и 43-44% CO₂ подвергаются разложению кислотой. Но применение доломитной добавки менее целесообразно.

Все же на практике предпринимают более действенные меры для того, чтобы целевая продукция – аммиачная селитра – не

слеживалась. Обычно аммиачную селитру подвергают грануляции, гранулы должны быть однородные и в таком случае поверхность частиц меньше соприкасается с воздухом и, соответственно, с влагой, содержащейся в воздухе. Кроме того, перед гранулированием плав селитры контролируется на содержание влаги, ее должно быть не более 0,2-0,3%. В качестве третьей меры осуществляют охлаждение гранул в аппаратах с кипящим слоем до температуры ниже 48 °С (как было указано выше, эта температура является температурой существования IV модификации), после охлаждения сразу упаковывают, транспортируют и хранят при таких температурах, чтобы не происходили переходы в другие модификации; четвертая мера – использование добавок (об этом было упомянуто выше); пятая мера: обработка поверхности гранул поверхностно-активными веществами (ПАВ), например, диспергатором НФ. ПАВ выполняют функцию защиты выпускаемой продукции от поглощения влаги из воздуха (необходимо учитывать, что относительная влажность воздуха выше гигроскопической точки селитры). ПАВы не применяют в случае использования добавок в виде нитрата магния.

Основную массу аммиачной селитры должны составлять гранулы размеры которых колеблется в интервале 1-4 мм. Их должно быть не менее 93%.

Нагревание аммиачной селитры до температуры 200 °С и выше приводит к ее разложению (реакция 3.1). При этом образуются монооксид азота и вода. Необходимо учитывать, что в присутствии сильного детонатора селитра разлагается со взрывом и это разложение ускоряется при наличии в системе азотной, хлористоводородной и серной кислот или органических веществ.



В настоящее время в продажу поступает аммиачная селитра, физико-химические показатели (по данным компании ТОО «Химия и технология») которой приведены в таблице 16.

Применение. Аммиачная селитра относится к кислым удобрениям, ее широко применяют в гранулированном виде перед посевом и для всех видов подкормок почвы. В небольших коли-

чествах аммиачную селитру применяют в изготовлении взрывчатых веществ.

Используется в качестве основного удобрения, преимущественно перед посевом, кроме того, применяется как подкормка. На почвах, имеющих щелочную среду ($\text{pH} > 7$) можно постоянно применять селитру. На почвах с повышенной кислотностью ($\text{pH} < 5-6$) необходимо предварительно проводить известкование (добавление известковой муки) в расчете 1 ц на 1 ц селитры. После этого селитру можно вносить и в кислые почвы, как основное удобрение и как подкормку. При внесении под озимые культуры селитра обеспечивает увеличение урожайности примерно от 10 ц на 1 га и больше. При основной обработке почвы аммиачную селитру вносят в расчете до 3,0 ц/га, а когда вносят в качестве подкормки – 1,0-2,0 ц/га.

Таблица 16

Физико-химические показатели аммиачной селитры

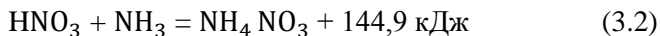
Наименование показателя	Значение
Суммарная массовая доля нитратного и аммонийного азота в пересчете на азот в сухом веществе, %, не менее	34,4
Массовая доля воды, %, не более	0,4
pH 10%-ного водного раствора, не менее	5,0
Гранулометрический состав:	
массовая доля гранул размером от 1 до 4 мм, %, не менее	95
в том числе гранул размером от 2 до 4 мм, %, не менее	80
массовая доля гранул размером менее 1 мм, %, не более	3
массовая доля гранул размером более 6 мм	0
Статическая прочность гранул, Н/гранулу (кг/гранулу), не менее	8 (0,8)
Рассыпчатость, %, не менее	100
Массовая доля оксида магния (MgO), %	0.5

Особенности применения аммиачной селитры в том, что азот в нитратной форме обладает способностью легко мигрировать по профилю почвы. Наиболее эффективных результатов достигают в том случае, если аммиачную селитру вносят в период наибольшего потребления азота растениями и если почвы хорошо дренированные и имеют легкий гранулометрический состав, к тому же, если они находятся в районах достаточного или

избыточного увлажнения и орошения. В таком случае предотвращаются потери азота за пределы корнеобитаемого слоя почвы и обеспечивается повышение коэффициента его использования растениями. Более целесообразно применять аммиачную селитру вместе с фосфорными и калийными удобрениями, но необходимо смешивать их незадолго перед внесением в почву. Если почвы имеют легкий механический состав, то аммиачную селитру желательно вносить перед посевом под культивацию. Применение аммиачной селитры имеет следующие преимущества: а) регулирует рост вегетативной массы; б) увеличивает содержания белка и клейковины в зерне; в) повышает уровень урожайности культур.

3.1.2. Технологическая схема производства аммиачной селитры

Основу технологии производства аммиачной селитры составляет реакция взаимодействия газообразного аммиака с азотной кислотой (реакция 3.2).



Протекание данной реакции сопровождается выделением большого количества тепла, скорость у нее высокая, реакция протекает почти необратимо. В промышленных условиях процесс ведут при давлениях, значения которых близки к атмосферному, а некоторые производители могут использовать и давление 0,34 МПа. Для нейтрализации применяют азотную кислоту с концентрацией 47-60%. Выделяющееся тепло расходуется на испарение воды и концентрирование раствора выпариванием.

В промышленных условиях процесс производства и выпуска аммиачной селитры состоит из следующих стадий: 1) нейтрализация азотной кислоты газообразным аммиаком в аппарате ИТН (использование тепла нейтрализации), введение добавок; 2) упаривание раствора селитры; 3) гранулирование плава селит-

ры; 4) охлаждение гранул; 5) обработка гранул поверхностно-активными веществами (ПАВ); 6) упаковка, хранение и погрузка селитры; 7) очистка газообразных выбросов и сточных вод.

Технологическая схема крупнотоннажного производства аммиачной селитры приведена на рисунке 8. В ней используется агрегат АС-/2 мощностью 1360 т/сут. Предназначенная для реакции азотная кислота с концентрацией 58- 60% поступает в подогреватель 1, температура ее повышается до 70-80 °С соковым паром из аппарата ИТН 3, после этого она подается на нейтрализацию аммиака. В азотную кислоту добавляются термическая фосфорная кислота, содержащая 0,3-0,5% P_2O_5 и серная кислота, содержание ее рассчитывают так, чтобы соответствовало 0,05-0,2% сульфата аммония, в пересчете на готовый продукт.

Для подачи серной и фосфорной кислот используются плунжерные насосы, с возможностью регулирования производительности как можно легче и точнее. В агрегате работают параллельно две установки, предназначенные для нейтрализации. В этот агрегат поступает аммиак в газообразном состоянии, он предварительно нагревается в подогревателе 2 до 120-130 °С, для его подогрева используется паровый конденсат. Подача азотной кислоты и аммиака осуществляется в регулируемых количествах, при этом строго следят за тем, чтобы в растворе, выходящем из аппарата ИТН, обязательно был незначительный избыток азотной кислоты (в пределах 2-5 г/л), этим обеспечивается полнота поглощения аммиака.

Реакция нейтрализации кислот протекает в нижней части аппарата, температура при этом поддерживается в пределах 155-170 °С, в результате получается раствор, в котором содержится 91-92% нитрата аммония (NH_4NO_3). В водяные пары, образующиеся в верхней части агрегата и называемые соковым паром, во время процесса попадает аммиачная селитра в виде брызг и азотная кислота в виде паров, поэтому их очищают от этих веществ.

Тепло, идущее от сокового пара частично используется для подогрева азотной кислоты. Затем соковый пар поступает в промывные скрубберы, в которых производится их очистка, после этого выбрасывается в окружающую среду.

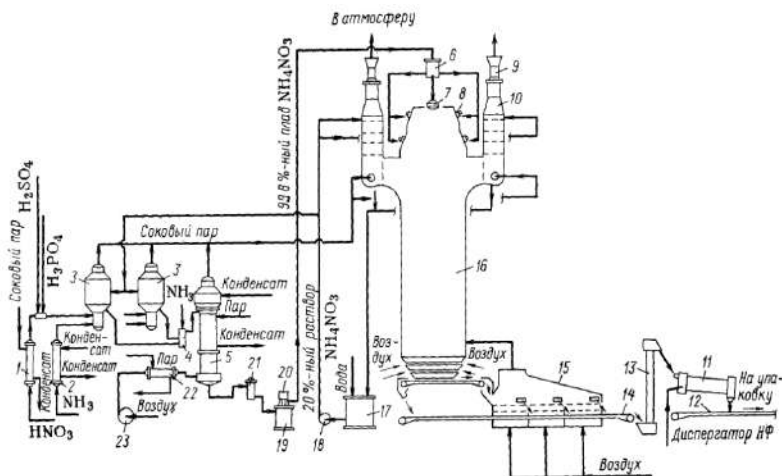


Рис.8. Схема агрегата аммиачной селитры

- 1 – подогреватель кислоты, 2 – подогреватель аммиака, 3 – аппараты ИТН,
 4 – донейтрализатор, 5 – выпарной аппарат, 6 – напорный бак,
 7,8 – грануляторы, 9,23 – вентиляторы, 10 – промывной скруббер,
 11 – барабан, 12,14 – транспортеры, 13 – элеватор, 15 – аппарат кипящего слоя,
 16 – грануляционная башня, 17 – сборник, 18, 20 – насосы, 19 – бак для плава,
 22 – подогреватель воздуха

Полученный раствор аммиачной селитры имеет кислую среду, поэтому его направляют в донейтрализатор 4, в эту емкость поступает дополнительное количество аммиака и происходит донейтрализация раствора. После этого раствор аммиачной селитры подается в аппарат 5, в котором происходит доупарка под действием водяного пара под давлением 1,4 МПа. В выпаривании участвует и нагретый приблизительно до температуры 180 °С воздух. Получается плава, в нем содержится 99,8-99,7% селитры, он поступает на фильтр 21 при 175 °С и с помощью центробежного погружного насоса 20 направляется в напорный бак 6 и далее в металлическую башню 16 прямоугольной формы для грануляции. Башня имеет длину 11 м, ширину 8 м и высоту от верха до конуса 52,8 м.

Грануляторы (7 и 5) находятся в верхней части башни. В башню через нижнюю часть подается воздух, он охлаждает пос-

тупающую каплями аммиачную селитру. Капли селитры формируются в гранулы. Частицы селитры падают с высоты 50-55 м. Грануляторы имеют такую конструкцию, которая обеспечивает однородный гранулометрический состав получаемой целевой продукции. Необходимо, чтобы гранул с мелкими размерами частиц было очень мало, чтобы они не уносились потоком пыли из башни. Гранулы при выходе из башни имеют высокую температуру, которая равна 90-110 °С, в этой связи их необходимо охладить, для этого их отправляют в аппарат кипящего слоя 15. Аппарат кипящего слоя представляет собой прямоугольную установку, в которой имеются три секции и решетка с отверстиями. С нижней стороны решетки с помощью вентиляторов подается воздух, благодаря этому создается кипящий слой гранул селитры, слой имеет высоту 100-150 мм, гранулы перемещаются по транспортеру из грануляционной башни. При этом они интенсивно охлаждаются до температуры 40 °С (но не выше 50 °С), эти условия способствуют формированию IV модификации. В том случае, когда температура охлаждающего воздуха ниже 15 °С, воздух перед подачей в аппарат кипящего слоя подогревают в теплообменнике до 20 °С. В холодное время года число работающих секции может быть 1-2. Выходящий из аппарата 15 воздух направляют в грануляционную башню, он способствует образованию гранул и их охлаждению.

После аппарата кипящего слоя гранулы аммиачной селитры по транспортеру 14 поступают во вращающийся барабан 11, здесь производится обработка поверхностно-активными веществами. Во вращающемся барабане гранулы опрыскиваются распыленным 40%-ным водным раствором диспергатора НФ. Затем продукция проходит через электромагнитный сепаратор, в котором отделяются попавшие в реакционную массу случайные металлические предметы. После электромагнитного сепаратора селитра направляется в бункер, затем взвешивается и упаковывается в бумажные или полиэтиленовые мешки (50 кг). Упакованная продукция с помощью транспортера отправляется на склад или на погрузку для перевозки. Транспортируется всеми видами транспорта, кроме воздушного.

Для того, чтобы предотвращать загрязнение окружающей среды в производстве аммиачной селитры, предпринимаются определенные меры. Например, из верхней части грануляционной башни воздух выходит загрязненный частицами аммиачной селитры. Соковый пар, выходящий из нейтрализатора и смесь пара и воздуха из аппарата для выпаривания содержат остаточные аммиак и азотную кислоту, не вступившие в реакцию. Кроме того в них содержатся частицы аммиачной селитры. В этой связи необходимо принять меры для их очистки. Для этого в верхней части грануляционной башни установлено шесть промывных скрубберов тарельчатого типа 10, они работают в параллельном режиме и орошаются раствором аммиачной селитры с концентрацией 20-30%, этот раствор подается из бака с помощью насоса 18. Данный раствор частично отводится в нейтрализатор ИТН, здесь производится промывка сокового пара. Раствор затем добавляется к аммиачной селитре, т.е. участвует в выпуске целевого продукта.

При работе агрегата из системы постоянно в непрерывном режиме часть раствора (примерно 20-30%), отводится и происходит обеднение цикла. Недостающий объем восполняется водой. Каждый скруббер на выходе обеспечен вентилятором 9. Вентилятор имеет производительность $100000 \text{ м}^3/\text{ч}$, он отсасывает воздух из грануляционной башни и выбрасывает его в окружающую среду.

Контрольные вопросы

1. Какие кристаллические модификации существуют у аммиачной селитры, каковы условия их существования?
2. Почему необходимо знать об условиях существования и перехода кристаллических модификаций азотнокислого аммония или нитрата аммония в твердом состоянии?
3. Каковы условия нейтрализации азотной кислоты аммиаком. Как используется тепло, выделяемое при взаимодействии аммиака с азотной кислотой? Какова концентрация раствора, получающегося в нейтрализаторе ИТН?
4. Каковы условия работы аппарата выпаривания, какие значения имеют температура упаривания и какой концентрации получается плав?
5. Опишите технологические режимы процессов грануляции селитры и охлаждения гранул селитры.

6. Каковы условия получения несслеживающейся аммиачной селитры?
7. Какие меры принимаются для обеспечения защиты окружающей среды при производстве аммиачной селитры?

3.2. Карбамид

3.2.1. Общая характеристика и области применения

Одним из широко распространенных соединений азота и углерода является карбамид. Его тривиальное название – мочеви́на. Формула соединения $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. С другой стороны, карбамид является диамидом угольной кислоты, это азотсодержащее удобрение. Особенную ценность представляет для кислых почв. Карбамид – белое кристаллическое вещество, в нем содержится 46,6% азота; характеризуется температурой плавления $132,7^\circ\text{C}$, плотностью 1335 кг/м^3 . Выпуск карбамида осуществляется в виде гранул и в виде кристаллов. Карбамид хорошо растворяется и в воде (растворимость его в воде при 20°C составляет 51,83 масс. %, а при 95°C равна 87 масс. %), также карбамид хорошо растворяется в жидком аммиаке. При растворении карбамида в воде происходит поглощение тепла, а при кристаллизации его из раствора тепло выделяется.

Карбамид отличается гигроскопичностью, но она намного ниже, чем у аммиачной селитры. Гигроскопические точки карбамида различаются в зависимости от температуры, они приведены в таблице 17.

Таблица 17

**Изменение значений гигроскопических точек карбамида
в зависимости от температуры**

Гигроскопическая точка, %	81,8	80,0	72,5	68,0	62,5
Температура, $^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50

Для применения в качестве удобрения карбамид выпускают в гранулированном виде, в нем содержится 0,2-0,3% влаги, в таком виде карбамид практически не слеживается. Известно, что

карбамид широко применяется и в других разных отраслях промышленности, для таких нужд его выпускают в кристаллическом виде, следует отметить, что кристаллический карбамид в большей степени подвержен слеживаемости.

Он используется в основном в качестве сырья для различных видов пластика, кроме того, как компонент или добавка к некоторым животным кормам, в некоторых случаях является альтернативой соли, используемой для размораживания льда и снега при гололедах на дорогах. При этом его преимущество в том, что он не способствует образованию ржавчины. Кроме того, карбамид широко применяется в изготовлении косметических средств, например, служит важнейшим компонентом кондиционеров для волос, масел, лосьонов и средств для чистки лица. А в дизельных двигателях является активным элементом выхлопных систем. Выпуск карбамида осуществляется в виде двух марок: А и Б: карбамид марки А используется в промышленности для производства пластмасс, клеев, смол и в животноводстве, как добавка к кормам для жвачных животных, что повышает на 25-30% содержание в них дефицитных белков. Карбамид марки Б применяется в качестве удобрения, он является универсальным азотным высококонцентрированным удобрением, вносится в почву, как подкормка ранней весной, а также в период вегетации растений. Карбамид широко используется на почвах с любыми характеристиками и под любые виды растений и обеспечивает их эффективный рост и развитие.

Бактериями почвы он вначале превращается в карбонат аммония, а затем нитрифицируется, поэтому карбамид – физиологически кислое удобрение. Для таких культур, как картофель, кукуруза, кормовая свекла и, особенно, рис, карбамид более эффективен, чем аммиачная селитра. Карбамид применяется также как источник связанного азота при производстве жидких комплексных удобрений и аммиакатов, для производства. Он широко используется в фармацевтической промышленности.

Карбамид марки Б обрабатывается кондиционирующей добавкой. В качестве поверхностных модифицирующих или кондиционирующих добавок могут быть использованы инертные гидрофильные минеральные порошки, органические гидрофобные

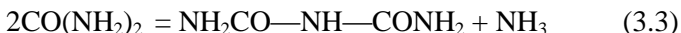
и полимерные вещества, ПАВ. Они должны быть нерастворимыми в воде. Кондиционирующие добавки наносятся на гранулы удобрений. Они, как припудривающие вещества, поглощают влагу с поверхности зерен и в этом случае предотвращается появление контактов между фазами. Такие добавки сами должны быть гигроскопичными, у них должна быть большая влагоемкость и достаточная адгезия к частицам удобрения, к тому же они должны обладать высокой дисперсностью. Наиболее целесообразно применять в качестве кондиционирующих веществ природные и искусственные силикаты и алюмосиликаты, например, диатомит, бентонит, нефелин, каолин, глину. Мел, известняк, доломит, фосфоритная мука, гипс, зола обладают слабой адгезией и в этой связи, в качестве кондиционирующих добавок, они являются малоэффективными. Иногда можно использовать различные карбонаты для припудривания гранул удобрения, в таком случае происходит нейтрализация свободной кислоты в поверхностном слое, следовательно, снижается гигроскопичность и слеживаемость гранул. Применение оксидов металлов, в качестве кондиционирующих добавок повышает агрохимическую ценность удобрений, так как с оксидами вводятся ионы металлов, являющихся микроэлементами.

Таблица 18

Показатели качества карбамида марки Б

Наименование показателей	Норма
Массовая доля общего азота, в пересчёте на сухое вещество, %	46,2
Массовая доля биурета, %	1,4
Массовая доля воды (метод высушивания), %	0,3
Массовая доля воды (метод Фишера), %	0,5
Массовая доля свободного аммиака, %	0,03
Гранулометрический состав: – 1-4 мм, % – 12-4 мм, % – до 1 мм, %	94, 70, 5,
Статическая прочность гранул, Н/гранулу (кг/гранулу)	7 (0,7)
pH при температуре 20 °С	6,5
Сыпучесть, %	100

Если нагреть водные растворы карбамида выше 100 °С происходит реакция разложения карбамида, образуются биурет и выделяется газообразный аммиак (реакция 3.3). Эта реакция является обратимой.



В таблице 18 приведены показатели качества карбамида марки А.

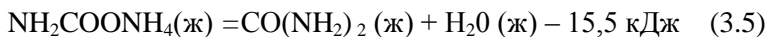
Для карбамида марки А гранулометрический состав не нормируется, для марки Б содержание гранул размером от 1 до 4 мм должно быть не менее 94 масс. %, а содержание гранул размером менее 1 мм – не более 5 масс. %. Предельное содержание биурета оговорено в связи с вредным его действием на растения.

3.2.2. Физико-химические основы технологии получения карбамида

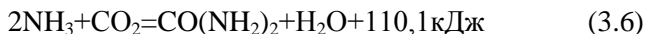
Исходным сырьем для получения карбамида являются газообразные аммиак и диоксид углерода. Реакция осуществлена впервые А. И. Базаровым в 1870 г. Процесс состоит из двух стадий: на первой стадии аммиак взаимодействует с углекислым газом с образованием карбамата аммония (реакция 3.4). Эта реакция экзотермична.



Во второй стадии происходит отщепление воды от карбамата и формируется карбамид (реакция 3.5).



В суммарном виде процесс можно представить уравнением реакции 3.6.



Реакции 3.4 и 3.5 являются обратимыми. На скорость реакции и смещение равновесия оказывают существенное влияние температура, давление, соотношение молекул аммиака и углекислого газа, и количество молекул воды.

При атмосферном давлении и обычной температуре окружающей среды взаимодействие аммиака и диоксида углерода, т.е. реакция 3.4 протекает медленно. Повышение температуры не способствует ускорению реакции, так как карбамат аммония является неустойчивым соединением и легко разлагается на газообразный аммиак (NH_3) и углекислый газ (CO_2). Есть данные, что давление паров взаимодействующих газов (NH_3 и CO_2) над карбаматом аммония равно атмосферному, если температура равна 57-59°C. А если температура равна 175°C, то давление паров газов составляет 17,5 МПа. В этой связи для того, чтобы предотвратить разложение карбамата аммония реакцию его синтеза целесообразно проводить при повышенных температуре и давлении. Экспериментально установлено, что наиболее оптимальными являются давление 18-20 МПа и температура 160-170 °C, при которых реакция протекает с достаточно большой скоростью и практически полностью.

Кроме температуры и давления на выход карбамида влияет соотношение реагирующих веществ. Для того, чтобы увеличить выход продукта по одному из взаимодействующих веществ, необходимо брать другой компонент в избытке. Если брать избыток углекислого газа, то он практически не влияет на выход карбамида, так как CO_2 не растворяется в расплаве и переходит в газовую фазу. А образование карбамида происходит в жидкой фазе. Если берут аммиак в избытке, то выход карбамида по диоксиду углерода возрастает. Это объясняется тем, что избыточное количество аммиака активно связывает воду, выделяющуюся во второй стадии процесса, образуется гидроксид аммония и реакция смещается вправо. В связи с этим целесообразно вести процесс на практике с избытком аммиака при соотношениях NH_3 и CO_2 , равных 2,8 -4,5. Если в реакционной смеси присутствует вода, то выход карбамида уменьшается, поэтому для ее связывания необходимо использовать достаточно большой избыток аммиака.

Из диаграммы плавления системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ (рисунок 9) видно, что минимальная температура возможного существования этих двух компонентов в жидкой фазе (эвтектическая точка) равна 98 °С.

При дегидратации карбамата (вторая стадия) с образованием карбамида происходит поглощение тепла, поэтому по принципу Ле-Шателье повышение температуры приводит к увеличению выхода карбамида. Экспериментально было установлено, что карбамат в карбамид с максимальной степенью превращается при температуре 220 °С. В то же время равновесное давление процесса (при избытке аммиака – 100%) равно 33,3 МПа. Выше было показано, что показано, что избыток NH_3 способствует повышению степени превращения, так как аммиак связывает реакционную воду, удаляя ее из сферы реакции, а избыток CO_2 не оказывает существенного влияния.

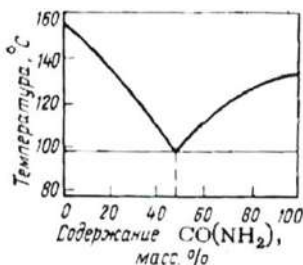


Рис. 9. Диаграмма плавления системы карбамид-карбамат

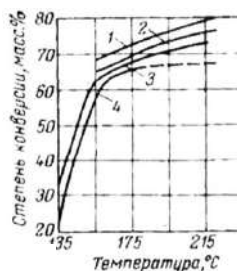


Рис. 10. Влияние температуры на равновесную степень превращения карбамата аммония в карбамид при различных избыточных количествах аммиака: 1 – 300% NH_3 ; 2 – 200% NH_3 ; 3 – 100% NH_3 ; 4 – 50% NH_3

Рисунок 10 иллюстрирует характер зависимости степени превращения карбамата в карбамид от температуры и избыточного количества аммиака. Если температура процесса равна 190 °С или выше, то реакция практически протекает за время менее 1 ч. А если температура равна 150 °С, то продолжительность должна составить несколько часов, чтобы получить доста-

точно высокий выход карбамида. Но следует отметить, что повышение температуры приводит к усиленной коррозии аппаратуры, к тому же к резкому увеличению равновесного давления. Следовательно, возникает необходимость улучшения оборудования (усиления защиты от коррозии) и повышения расхода энергии на сжатие объемов CO_2 и NH_3 , т.е. на повышение давления. Изучение влияния таких факторов показало, что в промышленных условиях процесс необходимо вести при 190 °С и 19,5 МПа. В некоторых случаях отмечены системы, которые могут работать и при более высоких и низких давлениях.

3.2.3. Технологические схемы производства карбамида

В промышленных условиях поступающие в реактор газообразные аммиак (NH_3) и углекислый газ (CO_2) превращаются лишь частично в целевой продукт – карбамид. В этой связи при осуществлении технологии необходимо предпринимать меры для выделения указанных веществ и возвращения их в процесс или необходимо организовать их переработку. В том случае, когда аммиак и углекислый газ, не вступившие в реакцию с образованием карбамида, полностью возвращаются в процесс, технологическая схема называется замкнутой. А если исходные реагенты поступают на переработку, например, с получением аммиачной селитры или других соединений, то схема называется открытой. Есть еще и полужамкнутые схемы получения карбамида, являющиеся промежуточными.

В самом начале развития производства карбамида его получали по открытой схеме. Как было указано выше, эффективные результаты получались при использовании большого избытка аммиака, но лишь 30-35% его превращался в карбамид. Получалось, что количество аммиака, не связанного в карбамид, очень большое и если бы его перерабатывали в аммиачную селитру, то на каждую 1 т карбамида получали бы 5-7 т. аммиачной селитры. Но с другой стороны выпуск гранулированной аммиачной селитры из ее 60%-ных растворов требует больших количеств пара, следовательно расхода энергии, поэтому с эконо-

мической точки зрения нецелесообразен. К тому же при осуществлении такой переработки в окружающую среду выбрасывается также и углекислый газ (CO_2), не связанный в карбамид (а это приводит к усилению парникового эффекта).

Изучение всех этих факторов привело к тому, что процесс получения карбамида в основном ведут в замкнутом режиме с полным возвратом в процесс не вступивших в реакцию NH_3 и CO_2 .

Основное взаимодействие реагентов протекает в колонне синтеза. После нее масса, представляющая собой плав, содержит в своем составе целевую продукцию – карбамид, промежуточное вещество – карбамат аммония, исходное вещество, взятое в избытке – аммиак и воду, образовавшуюся в результате реакции. Из плава необходимо выделить карбамид, а не вступившие в реакцию аммиак и углекислый газ необходимо полностью вернуть в процесс. Для этого плав дросселируют (снижают давление). При дросселировании карбамат аммония разлагается на аммиак и диоксид углерода, эти вещества переходят в газовую фазу, в жидкой фазе остается водный раствор карбамида. При температуре 40 °С и давлении, равном атмосферному можно достичь выделение NH_3 и CO_2 полностью. Газовую смесь аммиака и углекислого газа можно сжать в компрессоре до достижения давления синтеза, после этого направить в колонну синтеза, т.е. вернуть в процесс. Но с другой стороны сжатие газов необходимо проводить при высоких температурах, чтобы предотвратить образование карбамата аммония непосредственно в компрессоре и забивку машин и трубопроводов твердыми частицами. В этой связи данный способ возврата газов в процесс представляется затрудненным в промышленных условиях не используется.

Для получения карбамида в промышленности успешно применяются замкнутые схемы, в которых предусмотрен и осуществляется полный возврат в цикл синтеза не вступивших в реакцию NH_3 и CO_2 , они называются схемами с полным жидкостным рециклом.

Схема получения карбамида с полным жидкостным рециклом. Остановимся на упрощенной схеме агрегата, его произ-

водительность составляет 90 тыс. т/год. Схему иллюстрирует рисунок 11. Диоксид углерода, предварительно подвергается очистке от примесей (он не должен содержать сернистые соединения, горючие примеси, например, метан, водород и монооксид углерода, а также механические примеси). После очистки диоксид углерода подается в поршневые компрессоры или в турбокомпрессоры. В компрессорах происходит сжатие газа в пять ступеней, пока давление не достигнет 19,6 МПа. После каждой ступени газ охлаждается установленным в компрессоре холодильником. В самой последней ступени сжатия CO_2 не охлаждают, так как после компрессора газ идет на синтез карбамида, для осуществления которого температуру диоксида углерода необходимо поддерживать равной 100 °С. Следует отметить, что до сжатия в компрессоре до первой ступени к углекислому газу добавляют кислород в расчете 0,5% от объема CO_2). Это необходимо для того, чтобы образовалась пассивирующая пленка, которая ослабляет возможную коррозию аппарата.

Подача жидкого аммиака на синтез осуществляется сначала под давлением 1,2-1,5 МПа в холодильник, в котором происходит охлаждение испаряющимся аммиаком до 15-20 °С, и далее с помощью плунжерного насоса под давлением 19,6 МПа он поступает в подогреватель, происходит нагревание аммиака до 90-95 °С. После нагревания аммиак направляется в смеситель 22. В то же время в смеситель 22 подается CO_2 после сжатия. Кроме этого плунжерным насосом 21 подается раствор углеаммонийных солей, они поступают из промывной колонны 3 системы дистилляции. При подаче углеаммонийных солей необходимо соблюдать соотношение молей $[\text{NH}_3] : [\text{CO}_2] : [\text{H}_2\text{O}] = 4,5 : 1 : 0,5$.

В смесителе 22 протекает первая стадия процесса, т.е. происходит образование карбамата аммония, при этом температура повышается до 175 °С. После смесителя реакционная масса направляется в колонну синтеза 2, в ней завершается синтез карбамида. В колонне синтеза давление поддерживается равным 19,6 МПа, температура приблизительно 190 °С. Синтез протекает в течение 30-40 мин. В реакцию вступает около 62-65% от всего количества CO_2 . Реакционная масса в виде плава выходит сверху колонны синтеза 2. В ее составе имеется (в масс.%):

карбамида – 30-31; карбамата аммония – 21-22; избыточного аммиака – 33-34; H_2O – 16-17. Плав направляется на дистилляцию, которая протекает в две ступени. Агрегат дистилляции каждой ступени составлен из трех аппаратов, это – ректификационная колонна, подогреватель и сепаратор.

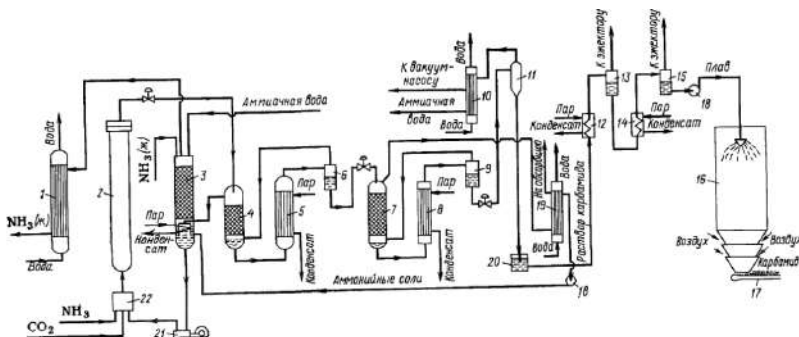


Рис. 11. Схема производства карбамида с полным жидкостным рециклом:

- 1, 10, 19 – конденсаторы, 2 – колонна синтеза, 3 – промывная колонна, 4, 7 – ректификационные колонны 1-й и 2-й ступеней, 5, 8 – подогреватели 1-й и 2-й ступеней, 6, 9, 13, 15 – сепараторы, 11 – вакуум-испаритель, 12, 14 – выпарные аппараты, 16 – грануляционная башня, 17 – транспортер, 18, 21 – насосы, 20 – сборник, 22 – смеситель

Плав, выходящий из колонны синтеза 2, дросселируется с 20 до 2 мПа. После этого поступает в верхнюю часть ректификационной колонны 4, это является первой ступенью. Здесь при снижении давления происходит отгонка аммиака. В ректификационной колонне первой ступени температура снижается до 120 °С. В этой колонне плав стекает по насадке сверху вниз, в то же время газ, выходящий из сепаратора первой ступени 6 идет навстречу при температуре около 160 °С. После этого в подогревателе первой ступени 5 плав нагревается водяным паром до 160 °С.

Вторая стадия процесса, заключающаяся в разложении карбамата аммония практически завершается в аппаратах 4 и 5 и здесь же происходит отгонка избыточного аммиака. В сепараторе 6 газовая и жидкая фазы разделяются, газы возвращаются в ректификационную колонну и направляются в нижнюю часть

промывной колонны 3. Здесь трубки парового подогревателя, погруженного в слой жидкости нагреваются водяным паром (поддерживается температура 95 °С). Газы имеют состав (в масс. %): NH_3 – 73-74; CO_2 – 21-22; H_2O – 4,5-5.

В промывную колонну 3 сверху подаются жидкий аммиак и одновременно аммиачная вода. Температура в этой части колонны равна 45 °С. Промывная колонна 3 имеет насадку и барботажную часть. Сюда из газовой фазы вымыванием попадает CO_2 и происходит образование водных растворов углеаммонийных солей. Эти растворы выходят из нижней части промывной колонны, их плунжерным насосом 21 под высоким давлением направляют в смеситель 22, и после него в колонну синтеза карбамида 2. В то же время из верхней части промывной колонны 3 выходит газообразный NH_3 , его направляют в конденсатор 1, охлаждаемый водой, здесь при охлаждении происходит сжижение аммиака. Жидкий аммиак опять подают для участия в процессе; кроме того в системе циркулируют несконденсировавшиеся газы, в них также содержится аммиак, их направляют на абсорбцию (эти моменты на схеме не отражены).

После сепаратора первой ступени 6 карбамид в виде водного раствора имеет состав (в масс. %): карбамид – 60-62; вода – 28-30; карбамат аммония – 4-5, избыточный аммиак – 6-7. Раствор подвергается дросселированию, при этом давление становится равным 0,3 МПа, происходит окончательное разложение карбамата аммония, аммиак и диоксид углерода отгоняются.

После этих процессов раствор карбамида проходит через ректификационную колонну второй ступени 7, подогреватель 8 и сепаратор 9. В подогревателе 8 второй ступени происходит нагревание раствора водяным паром до 145 °С. Из сепаратора 9 через нижнюю часть выходит водный раствор карбамида с концентрацией 70-71% и подается в вакуум-испаритель 11, в котором при давлении 40 кПа он концентрируется до 74% и направляется на упаривание.

Из верхней части сепаратора 9 выходит смесь газа и пара, в составе которой содержится NH_3 , CO_2 и H_2O . Теперь эти газы направляются в нижнюю часть ректификационной колонны второй ступени 7. А из ее верхней части (т.е. из верхней части рек-

тификационной колонны 7) выходит смесь газов, в составе которой содержится (в масс. %): NH_3 – 50-51; CO_2 – 18-19 и H_2O – 31-32. Эта смесь газов подвергается охлаждению водой в конденсаторе второй ступени 19, происходит их конденсация и формируются водные растворы углеаммонийных солей. Эти растворы насосом 18 направляются в промывную колонну 3 *через* нижнюю часть. Здесь их смешивают с более концентрированным раствором и насосом 21 подают в смеситель 22, после этого возвращают в колонну синтеза карбамида. Следует отметить, что в этом цикле также циркулируют несконденсировавшиеся газы, имеющие в своем составе NH_3 и CO_2 , из аппарата 19 они также направляются на абсорбцию (на схеме не отражено). После абсорбции, очищенные от вредных примесей они выбрасываются в окружающую среду.

Выше было указано, что раствор карбамида в вакуум-испарителе концентрируется до 74% и направляется на упаривание. В системе упаривания создается вакуум вследствие конденсации паров и при этом несконденсированные газы отсасываются вакуум-насосом. В результате самовскипания раствора образуются водяные пары и они при возникновении вакуума, конденсируются в аппарате 10, который охлаждается водой.

Упаривание раствор производится последовательно в выпарных аппаратах первой и второй ступени 12 и 14. *В аппарате 12 температура составляет 120-125 °С, а давление 30-40 кПа. В аппарате 14 температура равна 130-140 °С, а давление около 3-5 кПа.*

После упаривания плав карбамида имеет концентрацию 99,7-99,8 масс. %, его направляют в грануляционную башню 16, *в которой производится распыление.* При распылении образуются мелкие частицы, они падают вниз и охлаждаются поступающим снизу вверх потоком воздуха в объеме башни (объем башни полый), при этом формируются гранулы. Грануляционная башня имеет диаметр 16 м, высоту 40 м.

Далее карбамид при температуре 60-70°C подается транспортером 17 на рассев, подвергается обеспыливанию, дополнительно охлаждается и поступает на упаковку или отправляется на склад (на схеме не отражено). В некоторых производствах

выходящий из грануляционных башен воздух промывают, чтобы удалить из него частицы карбамида, только после этого выбрасывают в атмосферу.

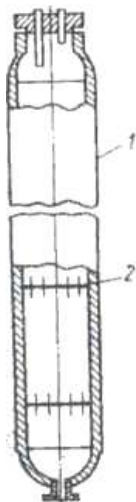


Рис. 12. Колонна синтеза:
1 – корпус; 2 – перегородки

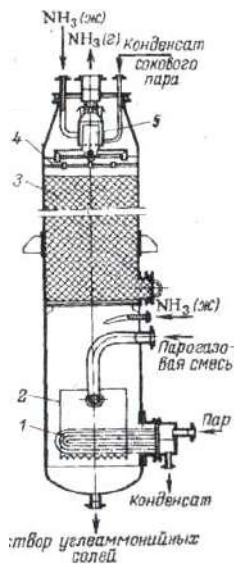


Рис. 13. Промывная колонна:
1 – подогреватель; 2 – барботер;
3 – насадка; 4 – распределительное устройство; 5 – смеситель

Приведенная на рисунке 12 **колонна синтеза** карбамида представляет собой вертикальный аппарат в форме цилиндра, внутренний его диаметр равен 1,5 м, а высота 24 м. Для изготовления корпуса и крышки использована низколегированная углеродистая сталь. Как было выше отмечено, в колонне синтеза во время процесса создается высокое давление. Для предотвращения коррозии колонны синтеза футерованы изнутри листами хромоникельмолибденовой стали 0X17H16M3T или стали 0X17H13M3T.

Колонна синтеза внутри снабжена перегородками в виде решеток (2), они предназначены для перемешивания смеси реак-

рующих веществ. С нижней стороны располагается штуцер, служащий для прохождения смеси паров и жидкостей. С верхней стороны приспособлен штуцер для выхода плава, здесь же установлен карман для термопары (для контролирования температуры в аппарате).

Промывная колонна приведена на рисунке 13. Это вертикальный аппарат в виде цилиндра. Диаметр его равен 1,4 м, а высота 7 м. нижняя часть промывной колонны снабжена барботером 2 и подогревателем 1. Колонна выше барботера и подогревателя наполнена насадкой 3. Насадка укладывается на колосниковую решетку. Верхняя часть промывной колонны снабжена распределительным устройством 4, с ее помощью производится орошение насадки. Для изготовления данного аппарата применяется хромоникельмолибденовая сталь.

Ректификационные колонны также изготовлены из хромоникельмолибденовой стали, они являются вертикальными цилиндрами, диаметры их равны 1,4 м, высота 4,62 м. Внутри ректификационных колонн установлены насадки из металлических колец.

Схема с полным жидкостным рециклом и с применением стриппинг – процесса

Разновидностью схемы с полным жидкостным рециклингом является применение стриппинг-процесса. Процесс стриппинга включает разложение карбамата аммония в плаве после колонны синтеза, давление при этом поддерживается близким по значению с давлением на стадии синтеза. Проводится продувка плава сжатым газом, в качестве сжатого газа может служить и углекислый газ, и газообразный аммиак. При создании таких условий происходит диссоциация карбамата аммония, это связано с тем, что при продувке плава углекислым газом парциальное давление аммиака значительно снижается и в этой связи нарушается химическое равновесие.

Кроме того, данный процесс отличается тем, что расход энергии заметно уменьшается, так как в подогреве используется

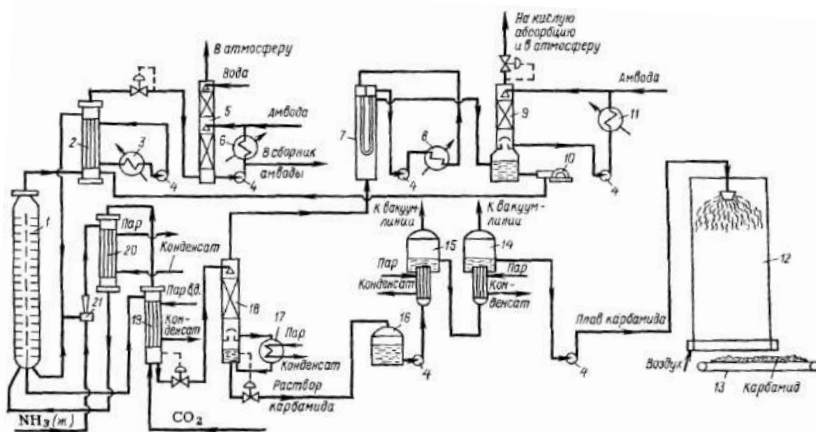
тепло, выделяющееся при образовании карбамата. Стриппинг-процесс в основном имеет место в тех случаях, когда производство использует агрегаты большой единичной мощности – 1000 и 1500 т/сут карбамида.

Рассмотрим упрощенную технологическую схему агрегата, мощность которого составляет 1000 т/сут (330 тыс. т/год) (рисунок 14).

Реакционная смесь, состоящая из водного раствора карбамата аммония, углеаммонийных солей, газообразного диоксида углерода (CO_2), аммиака (также газообразного) из конденсатора высокого давления 20 направляется под давлением 14-14,5 МПа в колонну синтеза карбамида 1, с нижней стороны, здесь завершается образование карбамата и протекает синтез карбамида. Температура составляет 180-185 °С, продолжительность процесса примерно 1 час. При этом CO_2 только на 57% преобразовывается в карбамид. Реакционная смесь (плав) поступает в стриппер 19 и стекает по трубкам вниз. Навстречу стекаемому плаву подается сжатый диоксид углерода (сжатие производится в компрессоре до давления 14-14,5 Мпа). К диоксиду углерода предварительно добавляют воздух в расчете на то, чтобы концентрация кислорода в смеси стала равной 0,5-0,8 объемн. %. Добавленный в составе воздуха кислород участвует в формировании пассивирующей пленки, предназначенной для борьбы с коррозией оборудования.

Выше было отмечено, что при проведении стриппинг-процесса с подачей сжатого диоксида углерода резко снижается парциальное давление аммиака, равновесие смещается, происходит разложение карбамата, в то же время происходит поглощение тепла. Температура в стриппере должна быть равна 160 °С, она поддерживается благодаря обогреву межтрубного пространства водяным паром (давление при этом равно 2,5 МПа). Из верхней части аппарата выходят газы, с ними вместе выходит и CO_2 , смесь газов направляется в конденсатор высокого давления 20. В этот же конденсатор подается жидкий аммиак одновременно с растворами углеаммонийных солей, которые подаются инжектором 21. В конденсаторе происходит формирование карбамата. Выше было указано, что при образовании карбамата выде-

Через верхнюю часть колонны синтеза в непрерывном режиме выделяются газы, не вступившие в реакцию, они поступают в скруббер высокого давления 2 и *подвергаются* конденсации, образуются водный раствор карбамата и вместе с ним раствор углеаммонийных солей. При образовании карбамата выделяется тепло, оно отводится в холодильнике 3. Смесь веществ, в виде раствора сложного состава, полученная в скруббере, с помощью инжектором 21 переправляют в аппарат 20, после него в колонну синтеза. Та часть газов, которая не сконденсировалась в аппарате 2, подвергаются дросселированию, затем подаются на окончательное улавливание в абсорбер низкого давления 5.



1 – колонна синтеза, 2 – скруббер высокого давления, 3,6,8,11 – холодильники, 4,10 – насосы, 5 – абсорбер низкого давления, 7 – конденсатор низкого давления, 9 – скруббер, 12 – грануляционная башня, 13 – конвейер, 14, 15 – аппараты для упаривания, 16 – сборник, 17 – подогреватель, 18 – ректификационная колонна, 19 – стриппер, 20 – конденсатор высокого давления, 21 – инжектор

Выше был описан процесс образования водного раствора карбамида в аппарате 19, т.е. стриппере. В этом растворе содержится еще 4-5 масс. % карбамата. Смесь карбамида и карбамата после стриппера подвергается дросселированию до давления 0,3 МПа; происходит частичное разложение карбамата. Образовавшаяся смесь газов и жидкостей подается в ректификационную колонну 18 с *верхней стороны*; далее жидкость стекает по насадке вниз, ей навстречу поднимается смесь газа и пара. Для того, чтобы карбамат разложился полностью необходимо тепло. Его подают с помощью подогревателя 17, который обогревается водяным паром.

В ректификационной колонне 18 температуру поддерживают в области 130-140 °С. Из этой колонны через верхнюю часть выделяются аммиак, углекислый газ и пары воды. Эта смесь газов и водяных паров подается в конденсатор 7, в котором создается низкое давление и производится охлаждение водой, и в нем происходит конденсация паров воды, далее растворение газов (аммиака и диоксида углерода). Подача смеси газов в скруббер 9 способствует полному поглощению аммиака, так как данный скруббер (9) орошается аммиачной водой. Кроме того аммиак поглощается в так называемой системе кислой абсорбции (на схеме не отражено). В результате получается смесь растворов углеаммонийных солей, она с помощью насоса высокого давления 10 возвращается в скруббер 2 и далее подвергается переработке с получением карбамида.

Из ректификационной колонны 18 (в которой поддерживается температура 130-135 °С) через нижнюю часть стекает раствор карбамида с концентрацией 70%. Далее давление снижают до атмосферного и раствор карбамида с помощью насоса 4 перекачивают в аппараты первой и второй ступени 15 и 14 для выпаривания. В выпарных аппаратах происходит концентрирование раствора 99,8%. Следует отметить, что на первой ступени температура равна 125-135 °С, а давление 33-40 кПа, а на второй ступени температура составляет 135-140 °С и давление равно 3 кПа.

После выпаривания карбамид в виде плава насосом 4 перекачивают в башню 12 для грануляции. Для осуществления

грануляции необходимо распылять плав в грануляторе и следить за тем, чтобы гранулы соответствовали требованиям. Для получения гранул с соответствующими характеристиками к плаву карбамида добавляют карбамидоформальдегидную смолу (5 кг/т) и в этом случае гранулы получаются неслеживающимися. В процессе грануляции необходимо, чтобы происходило охлаждение, для этого через нижнюю часть грануляционной башни подается воздух противотоком поступающей массе карбамида. В то же время воздух, выходящий из башни промывают от пыли в верхней части башни с помощью циркулирующего раствора карбамида.

Для транспортировки полученного карбамида после охлаждения применяются полиэтиленовые, пропиленовые мешки и другие виды упаковки. Для розничной торговли используются полиэтиленовые пакеты по 3 кг. В некоторых случаях допускается перевозка насыпью или в специальных контейнерах для сыпучих. Отгрузку осуществляют системой конвейеров путем подачи в бункеры-накопители станции. При отгрузке карбамида в упакованном виде и насыпью необходимо принимать меры, исключающие попадание этого вещества в окружающую среду и просыпание его. Карбамид можно транспортировать в железнодорожных цистернах и всеми видами транспорта, только необходимо соблюдать все правила перевозки грузов, регламентированные для каждого вида транспорта.

В тех случаях, когда нет необходимости отгружать карбамид в железнодорожные составы, его конвейерами направляют на склад. При хранении на складе, часть карбамида может прийти в некондиционное состояние. В этой связи перед отправкой потребителю его направляют на классификаторы, отсеивают некондиционную часть (размером менее 1 мм и более 4 мм). Эту часть растворяют, получают 50%-ный раствор и возвращают его на упаривание и грануляцию.

Как и в любом виде производства в технологии выпуска карбамида необходимо предпринимать меры, направленные на защиту окружающей среды. Особенно большое внимание необходимо уделять очистке газов, выделяющихся в атмосферу, их нужно подвергать глубокой очистке. Тем более в производстве

карбамида участвуют два газообразных вещества, диоксид углерода и аммиак. Особенно большой вред окружающей среде наносит газообразный аммиак. В этой связи в производстве карбамида очищают отходящие газы от аммиака в абсорбере 5, котором создано низкое давление, в скруббере 9 и в системе кислой абсорбции. Кроме того, производится очистка выходящего из грануляционной башни воздуха от пыли. Необходимо также производить обработку сточных вод до требуемых норм перед тем, как их сбрасывать в природные водоемы.

Контрольные вопросы

1. Напишите химические реакции, составляющие теоретические основы технологии получения карбамида
2. Какие меры являются существенными для получения карбамида, соответствующего требованиям по слеживаемости гранул?
3. Какие основные параметры процесса оказывают существенное влияние на процесс получения карбамида (перечислить и объяснить, почему именно данные значения приняты в качестве оптимальных)?
4. Опишите процессы, отражающие схему с полным жидкостным рециклом аммиака и диоксида углерода
5. Опишите процессы, отражающие схему жидкостного рецикла с применением стриппинг-процесса.
6. Какие меры принимаются для защиты окружающей среды в производстве карбамида?

3.3. Сульфат аммония

3.3.1. Общая характеристика и области применения

Серноокислый аммоний или сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ широко применяется в качестве азотного удобрения. В сухом виде представляет собой бесцветные кристаллы, имеющие ромбическую форму. Гигроскопичность его невысокая, приведем сравнение: значение гигроскопической точки сульфата аммония при 20 °C равна 81%, тогда как для карбамида она равна 80% при этой же температуре, а для аммиачной селитры составляет – 66,9%. %. Серноокислый аммоний хорошо растворяется в воде, в интервале температур 0-120 °C значение растворимости практи-

чески не изменяется. Например, при 30 °С растворимость составляет 43,75 масс. % и при 100 °С практически это значение сохраняется. Если содержание азота в составе химической чистой соли составляет 21,2%, то в сульфате аммония, производимом как удобрение, содержание азота равно 21 – 20,8%.

При нагревании сульфат аммония подвергается разложению, при температуре выше 100 °С образуется сначала кислая соль NH_4HSO_4 и при температуре 513 °С полностью разлагается на NH_3 , H_2SO_4 , SO_2 , H_2O . Свойства сульфата аммония как удобрения слабее, чем у аммиачной селитры и карбамида. Это физиологически кислое удобрение, в этой связи его наиболее целесообразно применять на почвах с щелочной средой, например, черноземы, сероземы, каштановые почвы или на почвах, имеющих известковую и подзолистую структуру. Благодаря низкой гигроскопичности, сульфат аммония преимущественно применяется в регионах, в которых климат теплый и влажный.

Сульфат аммония (кристаллический), выпускаемый для использования в качестве удобрения в соответствии с государственным стандартом должен иметь состав, приведенный в таблице 19.

Таблица 19

**Физико-химические характеристики сульфата аммония
(аммония сернокислого)**

Наименование показателя	Норма
Массовая доля азота в пересчете на сухое вещество, %, не менее	21
Массовая доля воды, %, не более	0,2
Массовая доля свободной серной кислоты, %, не более	0,03
Фракционный состав: массовая доля фракции размером более 0,5 мм, %, не менее	80
менее 6 мм, %	100
Рассыпчатость, %	100
Массовая доля нерастворимого в воде остатка, %, не более	0,02

Сульфат аммония выпускается также и в виде гранул. Для такого продукта требования по содержанию азота те же. Если рассматривать разные сорта, то влаги в гранулах высшего сорта должно быть не больше 0,6%, а в гранулах 1-го и 2-го сортов содержание воды не регламентируется. Гранулированный сульфат

аммония должен содержать не менее 90% частиц с размерами 1-4 мм.

Сульфат аммония относится к широко применяемым азотно-серным минеральным удобрениям, азот в нем содержится в аммонийной форме (21%) и сера содержится в количестве 24%. Как было выше указано гигроскопичность его слабая, поэтому при длительном хранении не слеживается и сохраняет сыпучесть. При применении в качестве удобрения сульфат аммония обеспечивает значительный прирост урожая чая, ржи, картофеля, хлопка, риса, овса, сахарной свеклы. Сульфат аммония, благодаря аммониевой форме азота, совместимой с серой, предотвращает накопление нитратов в 3 раза, уменьшает содержание радионуклидов в растениях в 2 раза. Может применяться на загрязненных территориях.

Используется под все сельскохозяйственных культур (от картофеля до цитрусовых) на черноземах и сероземах. Преимущество сульфата аммония как удобрения в том, что он обладает ценным качеством, это – низкая миграционная способность, связанная с тем, что катион аммония интенсивно поглощается почвой и это предотвращает его вымывание, следовательно, вымывание, т.е. потерю азота. В этой связи сульфат аммония рекомендуется использовать в основном на легких почвах, при орошении, т.е. там, где есть возможная опасность потери азота за счет миграции ионов. Аммонийный азот хорошо усваивается растениями. Сера, содержащаяся в данном удобрении в сульфатной форме, также необходима для питания всех сельскохозяйственных культур, так как она является составной частью ряда незаменимых аминокислот, синтезируемых растениями.

Сульфат аммония находит применение и в других отраслях. Например, в биохимии очистку белков производят переосаждением сульфатом аммония. В пищевой промышленности зарегистрирован и используется как пищевая добавка – эмульгатор, маркируемый E517.

В составе средств, применяемых в тушении пожаров сульфат аммония применяется в качестве антипирена.

При дезинфекции воды путем хлорирования вводится в обрабатываемую воду за несколько секунд до хлора, он с хлором

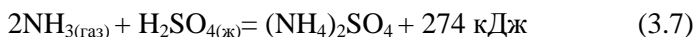
образует хлорамины, т.е. связывает свободный хлор, благодаря этому заметно уменьшается количество образующейся хлорорганики, которая пагубно влияет на организм человека. Кроме того, сокращается расход хлора, уменьшается коррозия труб водопроводов.

В горной промышленности сульфат аммония вводится как гелеобразующий компонент при профилактической обработке выработанного пространства. В состав взрывчатых веществ сернокислый аммоний включают для того, чтобы снизить горючесть и устранить опасность самопроизвольного воспламенения.

Также сульфат аммония применяется для производства гербицидов, кормов для животных, выделки кож, для создания изоляции в строительстве и в химическом синтезе.

3.3.2. Технологические схемы производства сульфата аммония

Получение сульфата аммония основано на реакции взаимодействия серной кислоты газообразным аммиаком (реакция 3.7).



Для проведения этой реакции применяется достаточно концентрированная серная кислота (78%), но все же в ее составе имеется вода, поэтому тепло, выделяющееся при нейтрализации расходуется на испарение воды.

В промышленных условиях могут быть осуществлены следующие способы: а) получение сульфата аммония нейтрализацией серной кислоты аммиаком коксового газа или синтетическим аммиаком; б) получение сульфата аммония при взаимодействии гипса с карбонатом аммония; в) получение сульфата аммония способом переработки растворов, образующихся как побочный продукт в производстве капролактама.

В настоящее время на предприятиях, находящихся в СНГ, используются способы нейтрализации серной кислоты аммиаком коксового газа и способ переработки растворов, образую-

щихся в производстве капролактама. Использование синтетического аммиака для нейтрализации серной кислоты с целью получения сульфата аммония считается нецелесообразным, так как синтетический аммиак более выгодно применять для получения аммиачной селитры или карбамида.

В составе коксового газа, образующегося при коксовании углей, содержится аммиака 7-10 г/м³ или 0,9-1,2 объем. %, кроме того в этом газе имеются смолы и парообразные ароматические углеводороды.

Обычно сульфат аммония получают непосредственно на коксохимических предприятиях полупрямым способом переработки аммиака. Но необходимо отметить, что для осуществления полупрямого способа переработки аммиака в сульфат аммония сначала коксовый газ, выходящий из камер коксования, охлаждают до 30 °С, в этом случае формируется конденсат. Конденсат расслаивается, верхний слой представляет собой так называемую надсмольную воду, в ней содержится растворенный аммиак, а смолы остаются в нижнем слое.

Надсмольную воду подвергают обработке раствором извести, при этом образуются газообразный аммиак и пары воды, которые и направляются для проведения процесса получения сульфата аммония. Далее получают сульфат аммония одним из двух разработанных способов: сатураторным или бессатураторным.

Сатураторный способ получения сульфата аммония.

После того, как коксовый газ обработали с целью удаления смолы, содержание аммиака в нем становится немного меньше, а именно, 5-9 г/м³, или 0,65-1,1 объем. %. Применение для проведения процесса 78%-ной серной кислоты объясняется тем, что более концентрированная кислота способствует образованию мелких кристаллов и повышению растворимости сульфата аммония.

Выше было указано, что тепло, выделяющееся при нейтрализации серной кислоты аммиаком расходуется на испарение воды, однако на практике установлено, что этого тепла недостаточно, в этой связи в сатуратор вводят дополнительное тепло с коксовым газом, который к тому же предварительно нагревают до температуры 60 – 80 °С.

Рисунок 15 иллюстрирует схему сатураторного способа получения сульфата аммония. Сущность данного способа заключается в том, что коксовый газ сначала нагревают водяным паром в подогревателе 4 до достижения температуры 60 – 80 °С. После этого к газу подают смесь аммиака с паром, которая получилась при удалении смол из коксового газа и обработке надсольной воды. Смесь подается в сатуратор 3. В то же время в сатуратор 3 в непрерывном режиме подают 78%-ную H_2SO_4 и из приемного бака 9 поступает маточный раствор. Подогретый коксовый газ барботирует через слой раствора. После процесса нейтрализации в смеси остается свободная серная кислота, концентрация ее теперь в сатураторе равна 6 – 8 %, а концентрация связанного аммиака составляет в растворе 140 – 170 г/л. При поддержании в сатураторе температуры в области 50 °С и не выше, формируются крупные кристаллы целевого продукта. После завершения процесса, т.е. после связывания аммиака коксовый газ направляется на ловушку 2, здесь от него отделяются брызги раствора, затем он идет на последующее использование, его перерабатывают в синтетический аммиак или отправляют на обогрев печей.

После нейтрализации аммиака серной кислотой в сатураторе формируется пульпа, в ней содержится раствор и выпадающие в осадок кристаллы сульфата аммония. С помощью центробежного насоса 8 пульпа откачивается из нижней части сатуратора и поступает в кристаллоприемник 5, в нем осуществляется отделение кристаллов сульфата аммония от основной части маточного раствора. Маточный раствор стекает самотеком в приемный сосуд 9 и из него возвращается в сатуратор. Из аппарата 5 через нижнюю часть пульпа в сгущенном состоянии направляется в центрифугу 6, работающую в автоматическом режиме и непрерывно, в ней завершается отделение кристаллов сульфата аммония от маточного раствора. Кристаллы промываются горячей водой от серной кислоты. Маточный раствор из центрифуги возвращают в сатуратор, он проходит через приемный бак 9. Из центрифуги выходит продукт, в котором содержится 2 – 3 % влаги, в этой связи его необходимо подсушить в сушилке (на рисунке не отражено) до тех пор, пока содержание влаги станет не более 0,2 – 0,3 %.

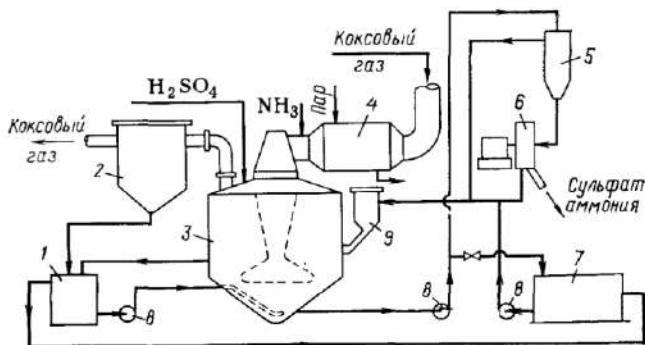


Рис. 15. Схема сатураторного процесса:

- 1 – циркуляционный бак, 2 – ловушка, 3 – сатуратор, 4 – подогреватель,
5 – кристаллоприемник, 6 – центрифуга, 7 – сборник, 8 – насосы,
9 – кристаллоприемник

Обычно распространенным способом является сушка в аппарате кипящего слоя, при этом первая стадия сушки (в первой части сушилки) заключается в обработке сульфата струей горячего воздуха, а вторая стадия (во второй части сушилки) в обработке охлаждением под потоком холодного воздуха. Следует отметить, что в ходе процесса проводится непрерывная циркуляция части раствора через циркуляционный бак 1, это обеспечивает равномерную концентрацию серной кислоты в растворе сатуратора.

Сатуратор – это емкость, представляющая собой изготовленный из стали аппарат в форме цилиндра. Его диаметр 6,25 м, общая высота 9,47 м, днище имеет коническую форму. Аппарат футерован кислотоупорными плитками. В центре сатуратора установлена барботажная труба, она имеет в нижней части барботажный зонт, предназначенный для разделения газа. Газ проходит через зонт, при этом разделяется на ряд тангенциально направленных струй, благодаря этому создается вращательное движение раствора и обеспечивается равномерное распределение серной кислоты в растворе. Барботажный зонт погружается на глубину 220 мм. В нижней части сатуратора установлено перемешивающее сопло, оно тоже предназначено для обеспечения

равномерного распределения серной кислоты, на сопло с помощью насоса подается маточный раствор из циркуляционного бака. Сатуратор производит 40 – 45 тыс. м³ коксового газа в 1 ч.

Бессатураторный способ производства сульфата аммония

Одна разновидность бессатураторных схем изображена на рисунке 16. В этой схеме предусмотрено использование полого абсорбера. В его верхнюю часть 3 с помощью распыливающих форсунок направляется смесь, состоящая из маточного раствора и серной кислоты. Этот раствор частично заранее нагревают в подогревателе 6 водяным паром. Подогрев осуществляется для того, чтобы поддерживать температуру процесса примерно около 110 °С. В то же время раствор из кристаллизатора 7 частично подается с помощью насосов также к распыливающим форсункам. Через нижнюю часть абсорбера подается коксовый газ.

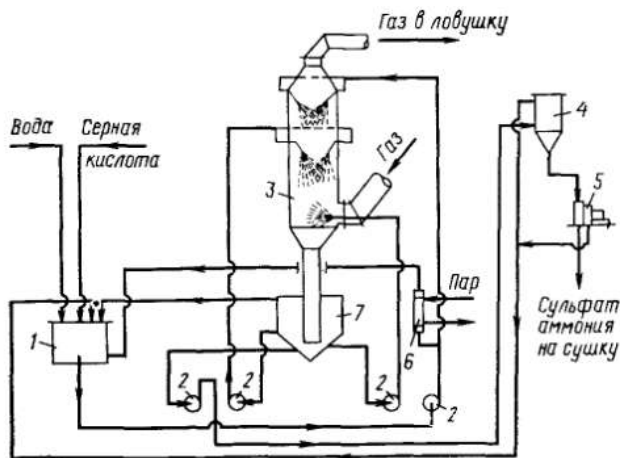


Рис. 16. Схема бессатураторного процесса
1 – сборник маточного раствора, 2 – насосы, 3 – абсорбер,
4 – кристаллоприемник, 5 – центрифуга,
6 – подогреватель циркулирующего раствора, 7 – кристаллизатор

Происходит контакт аммиака из коксового газа с брызгами раствора, аммиак взаимодействует с серной кислотой, образуется сульфат аммония. Раствор из основной реакционной емкости – абсорбера 3 вытекает исамотеком направляется в кристаллизатор 7. В данном кристаллизаторе, в нижней части происходит осаждение наиболее крупных и тяжелых кристаллов. Из конической части кристаллизатора с помощью центробежного насоса 2 пульпа непрерывно откачивается в кристаллоприемник 4, после него она направляется в центрифугу 5. Для того, чтобы формировались крупные кристаллы сульфата аммония в раствор добавляют сульфат железа. Формирующийся кристаллический сульфат аммония сушат и упаковывают в тару. Из кристаллоприемника и центрифуги маточный раствор возвращают в сборник маточного раствора.

Бессатураторный процесс производства сульфата аммония обладает преимуществом по сравнению с сатураторным. Оно заключается в том, что в бессатуратном способе наблюдается меньшее гидравлическое сопротивление проходу коксового газа в абсорбере по сравнению с сатуратором. Благодаря этому уменьшается расход электроэнергии на перекачку газа, к тому же получают более крупные кристаллы сульфата аммония.

3.3.3. Получение сульфата аммония из растворов производства капролактама

Капролактама является исходным реагентом в производстве капрона. При получении капролактама в достаточном количестве образуются растворы, в составе которых содержится (в масс. %): сульфат аммония – 40-42; вода – 58-60 и в небольших количествах органические примеси. Масса сульфата аммония в этих растворах изменяется в пределах 2,8-4,5 т/т капролактама, в этой связи такие растворы подвергают переработке с целью получения сульфата аммония, для этого применяют метод вакуум – кристаллизации. На рисунке 17 показана схема переработки растворов, содержащих сульфат аммония (рисунок 17).

Раствор, предназначенный для переработки, подают в сборник 1, в то же время в данный сборник из кристаллоприемника 8и центрифуги 9 поступает циркулирующий маточный раствор. Смесь растворов нагревают до температуры 80 – 85 °С, нагрев производится в теплообменнике 3, далее в паровом подогревателе 4 температуру повышают до 105 °С. Затем смесь растворов подвергается упариванию в испарителе 6. При этом температура поддерживается равной 115 °С. В испарителе установлен выносной кипятильник 5, он обогревается паром. После испарителя следующую стадию упаривания раствора проводят в вакуум-кристаллизаторе 7, при этом давление поддерживается равной 35 кПа, а температура – 65-75 °С. В вакуум-кристаллизаторе 7 одновременно происходит кристаллизация сульфата аммония.

При упаривании в аппарате 7 выделяются водяные пары, они поступают в конденсатор, который охлаждается водой. Конденсатор соединен с вакуум-насосом.

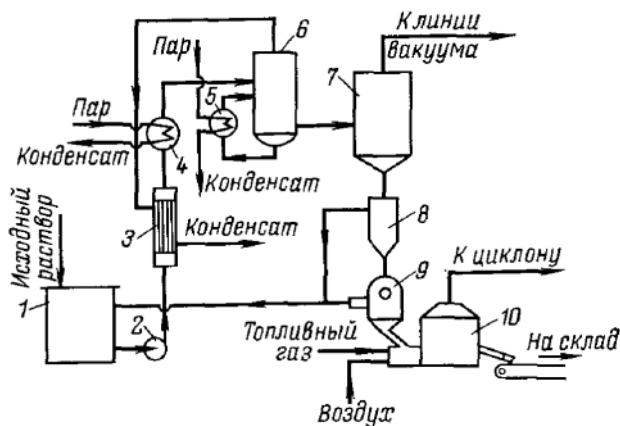


Рис. 17. Схема переработки растворов производства капролактама:
1 – сборник, 2 – насос, 3 – теплообменник, 4 – паровой подогреватель,
5 – кипятильник, 6 – испаритель, 7 – вакуум- кристаллизатор,
8 – кристаллоприемник, 9 – центрифуга, 10 – сушилка

Полученная в вакуум-кристаллизаторе суспензия подается в кристаллоприемник 8, в котором в нижней конической части

сульфат аммония формируется в виде кристаллов. После осаждения кристаллов раствор возвращают в цикл, он стекает в сборник 1. Суспензия в сгущенном состоянии подается на центрифугу 9, работающую в непрерывном режиме. Здесь происходит отделение кристаллов целевого продукта – сульфата аммония от маточного раствора. В кристаллах сульфата аммония после центрифугирования содержится 3,5% влаги. Далее кристаллы подаются в сушилку с кипящим слоем 10, здесь влажность их доводится до 0,3%. После сушки сульфат аммония с помощью транспортера переправляется на склад или на погрузку. Для сушки используются горячие дымовые газы, а охлаждение производят воздухом.

Контрольные вопросы

1. Какие особенности в свойствах сульфата аммония вы можете отметить?
2. Какова причина применения сульфата аммония в основном в районах с теплым климатом?
3. Что из себя представляет аппарат сатуратор
4. Опишите схему сатураторного процесса
5. В чем заключается суть бессатураторного способа
6. Какие преимущества бессатураторного способа вы можете отметить?
7. В производстве сульфата аммония важное значение имеет переработка растворов, опишите схему переработки.

3.4. Жидкие азотные удобрения

Водные растворы азотсодержащих соединений, например, водный аммиак (иначе называется аммиачная вода), аммиачные растворы, в составе которых содержатся азотсодержащие соли (аммиакаты) и синтетический жидкий аммиак представляют собой так называемые жидкие азотные удобрения. Из них наиболее концентрированным удобрением является жидкий аммиак.

Во многих случаях наиболее целесообразным представляется применение жидких удобрений. Это обусловлено несколькими причинами: во-первых эффект применения жидких удобрений для роста и развития растений получается такой же, как при применении твердых удобрений. Во-вторых жидкие удобрения

усваиваются растениями так же, как твердые. К тому же производить жидкие удобрения намного проще и обходится дешевле (по себестоимости), чем твердые удобрения

Еще одним преимуществом применения жидких удобрений является то, что действия по их погрузке, выгрузке и внесению почву полностью механизированы. Установлено, что особенно выгодно с экономической точки зрения использование жидкого аммиака в качестве удобрения, это связано с тем, что не нужно строить цехи и устанавливать оборудование для получения твердых азотных удобрений путем переработки аммиака. А для получения аммиаков цехи строятся на меньшую мощность, чем для производства твердых удобрений.

К трудностям при применении жидких удобрений относится то, что в цехах жидких удобрений необходимо сооружать хранилища большой емкости. К тому же, по той причине, что жидкие удобрения вносятся в почву в течение достаточно короткого времени, необходимо наличие раздаточных станций в районах потребления. Необходимо также создавать парки железнодорожных и автомобильных цистерн для перевозки, также нужны переоборудованные машины для внесения удобрений в почву.

При применении жидкого аммиака техника, предназначенная для его транспортировки и внесения в почву должно быть рассчитано на более высокое давление (примерно 2 Мпа). Следует учесть, что жидкие удобрения необходимо вносить в почву на глубину 10 – 15 см, для того, чтобы они не стекали с поверхностного слоя почвы, т.е. не было потерь аммиака. Содержание воды в жидком аммиаке, выпускаемом промышленностью, должно быть не менее 0,2 масс. %, такое содержание воды способствует тому, что оборудование, изготовленное из углеродистой стали не подвергается коррозии.

3.4.1. Аммиак водный (аммиачная вода)

Для сельского хозяйства выпускается водный 25 %-ный аммиак марки Б (в период май – август допускается выпуск 22 %-ного раствора аммиака). Аммиачная вода – прозрачная

жидкость, возможен желтоватый оттенок. Температура замерзания 25 %-ного раствора – 50 °С, а 22 %-ного – 33 °С. Плотность 25 % -ной аммиачной воды при 20 °С составляет 907 кг/м³. В таблице 20 приведена зависимость давления пара аммиака над 25 %-ным раствором от температуры.

Таблица 20

Зависимость давления пара аммиака над его 25 %-ным раствором от температуры

Температура, °С .	0	10	20	30	40	50
Давление пара, кПа	17,0	27,9	44,7	68,7	102,2	147,8

Изменение давления пара аммиака над 25 %-ным раствором, показанное в таблице 18 наглядно демонстрирует возможность получения аммиачной воды при температуре 40 °С и выше и давлении газообразного аммиака, превышающем атмосферное.

Схема производства аммиачной воды из газообразного аммиака мощностью 15 т/ч приведена на рисунке 18, а основной аппарат установки – абсорбционная колонна – на рисунке 19. Растворение газообразного аммиака в воде сопровождается выделением значительного количества тепла (2,07 МДж/кг NH₃), поэтому колонна 3 помимо большой поверхности абсорбции снабжена также теплоотводящими поверхностями. Верхняя часть колонны представляет собой аппарат в виде цилиндра, снабженный колпачковыми тарелками в количестве 10 штук. В слое жидкости между колпачками установлены змеевики с общей поверхностью 57 м² и внутри этих змеевиков циркулирует вода для охлаждения, т.е. благодаря змеевикам осуществляется теплоотвод.

Брызги аммиачной воды попадают в газы и для их улавливания расположен слой колец Рашига. Для поглощения аммиака применяется паровой конденсат или химически очищенная вода, что исключает возможность забивки колонны осадками солей. Паровой конденсат подают насосом 2 на верхнюю тарелку. При стекании конденсата с тарелки на тарелку, происходит поглощение аммиака. При абсорбции выделяется тепло, поэтому сюда также подается охлаждающая вода.

Постепенно аммиак поступает на нижнюю тарелку, после которой получается аммиачная вода, в ее составе 10-15 масс. % NH_3 . Далее она идет по обводной трубе в нижнюю часть колонны, которая представляет собой – горизонтально расположенный трубчатый теплообменник в кожухе, его поверхность составляет 550 м^2 . В этом теплообменнике 10-15%-ная аммиачная вода перемешивается с более концентрированным раствором аммиака. Смесь заполняет межтрубное пространство теплообменника полностью. В то же время в теплообменник поступает аммиак в газообразном состоянии под давлением 0,2 МПа, который барботирует через аммиачную воду. При растворении газообразного аммиака выделяется значительное количество тепла, поэтому через трубки теплообменника производят охлаждение водой.

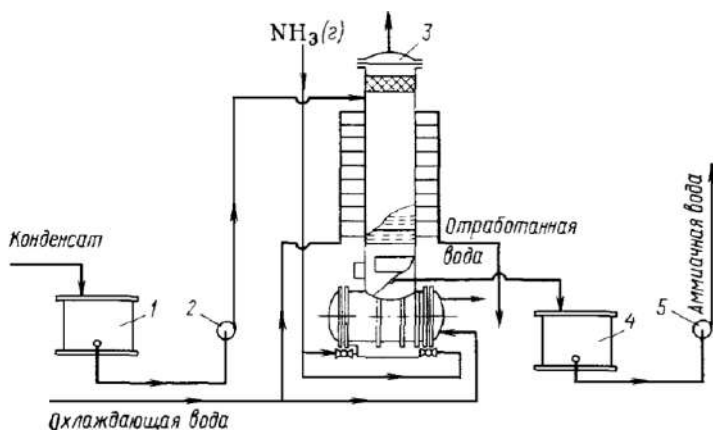


Рис. 18. Схема производства водного аммиака.

1 – бак; 2, 5 – насосы; 3 – абсорбционная колонна; 4 – емкость

Штуцер для отвода готовой аммиачной воды находится немного выше теплообменника, вследствие этого нижняя часть абсорбционной колонны полностью заполняется. Аммиачная вода поступает в емкость 4, являющуюся промежуточной и после нее перекачивается с помощью насоса 5 в хранилище. Затем в железнодорожных или автомобильных цистернах отправляется

потребителям. Нерастворившиеся газы, содержащие водород, азот, метан, аргон, выбрасывают в атмосферу через штуцер в верхней крышке колонны.

Все оборудование установки изготовлено из углеродистой стали. На получение 1 тонны аммиачной воды расходуется 250 кг аммиака, $0,75 \text{ м}^3$ конденсата или химически очищенной воды, 50 м^3 охлаждающей оборотной воды и $2 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ электроэнергии.

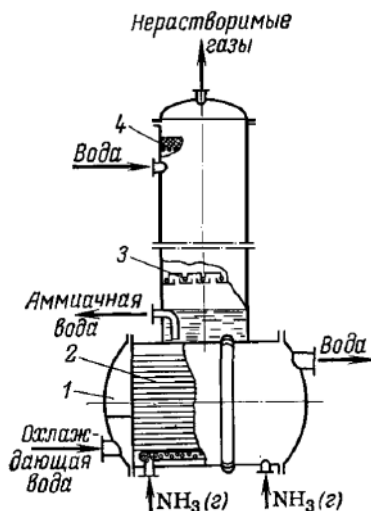


Рис. 19. Колонна для получения водного аммиака
1 – куб; 2 – теплообменник; 3 – колпачковая тарелка; 4 – решетка

3.4.2. Аммиакаты

При производстве аммиакатов необходимо соблюдать следующие условия: 1) для того, чтобы в холодное время года соли постоянно не выпадали в осадок, температуру начала кристаллизации аммиаката надо поддерживать достаточно низкой, 2) аммиакат должен быть достаточно концентрированным по азоту; 3) желательно, чтобы давление паров аммиакатов над раствором было невысоким.

Жидкие аммиакаты представляют собой светлые жидкости, имеющие иногда с желтоватую окраску. Аммиакаты бывают разные по составу. Например, состав аммиаката, основу которого составляет аммиачная селитра выражается формулой $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, а аммиакат на основе аммиачной селитры и карбамида имеет формулу $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot x\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

Основу аммиакатов могут составлять несколько солей и тогда они обладают немного другими свойствами. Например, если получен аммиакат на основе аммиачной и кальциевой селитры, он менее коррозионно – активен, чем аммиакат, основой которого является только аммиачная селитра.

Промышленность выпускает так называемые сезонные удобрения, они отличаются более высокой температурой кристаллизации. К ним относится углеаммиакат на основе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, содержащий (в масс. %): 19 – 28 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 7 – 12 CO_2 и 20 -25 NH_3 , с общим содержанием азота не менее 29 % и температурой кристаллизации 10°C.

Схема производства аммиакатов изображена на рисунке 20. В реактор 2 поступает требуемое количество воды, а затем через нижний штуцер в распределитель подается газообразный аммиак, который, барботируя через слой воды, насыщает ее до тех пор, пока концентрация аммиака не станет равной 10 -15%.

При растворении аммиака выделяется тепло, поэтому систему необходимо охлаждать. Охлаждение осуществляется тем, что аммиачная вода циркулирует через холодильник 4, который в свою очередь охлаждается оборотной водой. Часть поступающего в распределитель аммиака не поглощается водой, его далее направляют на улавливание. После этого в реактор 2 при непрерывном режиме циркуляции аммиачного раствора подают соответствующую соль в растворенном состоянии или в твердом виде. Полученная целевая продукция, а именно аммиакат откачивается с помощью насоса в хранилище 5. После хранилища по необходимости аммиакат отправляется потребителю в цистернах. Для производства, хранения и транспортировки аммиакатов требуются оборудование и емкости, изготовленные из нержавеющей стали, алюминия или пластмасс.

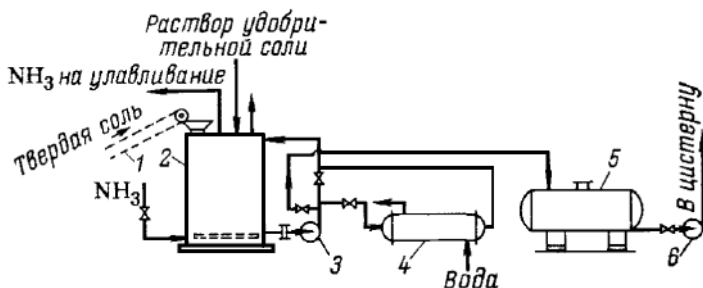


Рис. 20. Схема производства аммиаков

1 – транспортер; 2 – реактор; 3-6 – насосы; 4 – холодильник;
5 – хранилище аммиаков

Контрольные вопросы

1. Какие удобрения относятся к жидким азотным удобрениям? Каковы преимущества применения жидких удобрений? Какое из них является самым концентрированным?
2. Опишите свойства водного аммиака, выпускаемого для сельского хозяйства. Каким должно быть давление газообразного аммиака (в ходе процесса получения) для получения 25 % - ной аммиачной воды?
3. Опишите схему производства аммиачной воды из газообразного аммиака.
4. Каковы условия проведения процесса при производстве аммиаков стремятся соблюдать следующие условия (температура начала кристаллизации аммиаката, концентрация аммиаката по азоту, давление паров аммиаков над раствором)?
5. Опишите схему производства аммиаков.

Глава 4

КАЛИЙНЫЕ УДОБРЕНИЯ

4.1. Общая характеристика и применение калийных удобрений

Калийные удобрения подразделяются на две категории: 1) сырые калийные соли, они получают механической переработкой (например, сортировка, дробление и размол) природных калийных солей; 2) концентрированные.

К калийным удобрениям относятся хлористый калий, сульфат калия, 30%-ные и 40%-ные калийные соли (смесь тонкоразмолотых природных каинита или сильвинита с хлористым калием), а также поташ, калимагнезия, калий-электролит, зола и др. Характеристика основных калийных удобрений приведена в таблице 21.

Таблица 21

Свойства основных минеральных калийных удобрений

Удобрение	Химическая формула	Содержание K_2O , %	Гигроскопичность	Слѣживаемость
1	2	3	4	5
<u>Хлористый</u> калий	KCl	52-60	Заметная	Сильная
30%-ные и 40%-ные калийные соли	$KCl + mKCl \times nNaCl$	30-40	Незначительная	Заметная
Сульфат калия	K_2SO_4	45-52	Очень слабая	Отсутствует
Сильвинит	$mKCl \cdot nNaCl$	Не менее 14	Незначительная	Заметная

1	2	3	4	5
Каинит	$\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$	8-12	Слабая	То же
Карналлит	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	12-13	Незначительная	То же
Калимагнезия	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$	24-26	Очень слабая	Отсутствует
Калий-электролит	KCl и примеси	32	Заметная	Заметная

Остановимся на краткой характеристике некоторых калийных удобрений.

В ряде стран (их большинство) в качестве калийного удобрения применяется хлорид калия, содержащий в своем составе 92-95% KCl (в пересчете на K_2O – 58,1-60%). Хлорид калия выпускается в виде порошкообразного продукта. Получение его осуществляется флотационным или галургическим методом. Размеры частиц обычно составляют менее 0,75 и 0,15 мм. Свойства и внешний вид могут зависеть от способа получения. Если хлорид калия получают флотационным методом, то он имеет розоватую окраску, изменяющуюся до красной. При получении галургическим методом хлорид калия имеет белую окраску. Для снижения слеживаемости допускается включение в состав хлорида калия незначительного количества жирных аминов.

В зависимости от цели применения производят смешанные соли. Например, для применения в выращивании сахарной свеклы и некоторых других сельскохозяйственных культур, нуждающихся в натрии, механически смешивают концентрированный хлористый калий с сырыми калийными солями (например, с сильвинитом или каинитом). Полученные смешанные соли имеют в своем составе 30-40 % K_2O .

В том случае, когда подвергают электролизу карналлит, образуется побочный продукт, его называют «электролит». При измельчении «электролита» получается порошок, в составе которого 32% K_2O , 8% оксида магния и 50% хлора.

В некоторых случаях для удобрения на местах применяются сырые калийные удобрения, это обычно сильвинит и каинит. Для применения в качестве удобрений эти руды измельчают. При этом на сите должно остаться не больше 10% частиц с раз-

мерами зерен свыше 5 мм. При измельчении сильвинитовой руды получают так называемые сырые калийные удобрения, которые содержат 12-20% K_2O , 35-40% Na_2O , 10% нерастворимого остатка. Сырые калийные удобрения, полученные измельчением каинита содержат до 12% K_2O , 7-10% оксида магния. Следует отметить, что при смешивании сырых калийных руд получают удобрения, в которых содержание хлора увеличивается, что приводит к негативным последствиям при их применении. Это обстоятельство всегда необходимо учитывать при производстве и применении калийных удобрений.

Постепенно возрастает спрос на бесхлорные калийные удобрения, это сульфат калия и калимагнезия.

В сульфате калия, применяющемся в качестве минерального удобрения, содержится 46-52% K_2O , он отличается тем, что не слеживается и не гигроскопичен. Иногда его выпускают и в виде гранул.

Калимагнезия является двойной солью сернокислых калия и магния. Применяющаяся в качестве удобрения калимагнезия содержит до 22% K_2O , 18% оксида магния и не более 2,5% хлора.

Также в качестве калийного удобрения может быть использована цементная пыль, как дополнительный источник калия. Цементная пыль осаждается в электрофильтрах цементных печей. Калий содержится в количестве 1% (в пересчете на K_2O) в сырой шихте, поступающей на производство цемента. Соединения калия во время обжига возгоняются и далее при очистке газов на электрофильтрах конденсируются на частицах цементной пыли. В результате получается продукт (в виде цементной пыли), содержащий от 6 до 35% K_2O .

Кромепростых калийных удобрений для развития и роста растений широко используются сложные комплексные удобрения, полученные на основе калия и других биогенных элементов (фосфат калия, нитрат калия, нитрофоска) и наряду с ними так называемые смешанные и сложно-смешанные удобрения, содержащие калий, азот и фосфор (будут рассмотрены позже в главе 5).

4.2. Характеристика сырья и месторождений калийных удобрений

Калий имеет много источников в природе и, соответственно, месторождений. Калий в виде хлорида содержится в водах океанов, морей и соленых озер, кроме того в составе алюмосиликатов и твердых солевых отложений в земных недрах. Наиболее распространенными являются такие минералы калия, как сильвин, сильвинит, карналлит, каинит, шенит и др., описание названия и содержание основного вещества в них приведено в таблице 22. Сопутствующими калийным минералам породами являются глинисто-карбонатные.

Применяющиеся в сельском хозяйстве хлоридные калийные удобрения производятся в основном из сильвинита, который является механической смесью сильвина и галита. Сульфатные калийные удобрения получают из каинитовых, лангбейнитовых и смешанных лангбейниново-каинитовых образований. Также сульфат калия можно получать из алунитов. Производится комплексная переработка нефелинового концентрата и при этом получают оксид алюминия, цемент, сода и поташ. Карналлиты служат исходным сырьем для получения магнезия, а вещество, называемое «электролитом», образующееся в качестве отхода в магниевом производстве используется как калийное удобрение.

Таблица 22

Наиболее распространенные калийсодержащие минералы

Минерал	Основное вещество	Содержание K_2O , %
Сильвин	KCl	63
Сильвинит	KCl·NaCl	22-25
Карналлит	KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O	17
Каинит	KCl·MgSO ₄ ·3H ₂ O	19
Шенит	K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·6H ₂ O	23
Лангбейнит	K ₂ SO ₄ ·2MgSO ₄	23
Полигалит	K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·2CaSO ₄ ·2H ₂ O	16
Алунит	(K,Na) ₂ SO ₄ ·Al ₂ (SO ₄) ₃ ·4Al(OH) ₃	23
Нефелиновый концентрат	(K,Na) ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	6-7

Основными природными месторождениями калийсодержащих минералов на территории СНГ являются Верхнекамское (на Среднем Урале), Старобинское, Копаткевичско-Петриковское (в Республике Беларусь), Предкарпатское (в Западной Украине), Гаурдакское (в Туркмении), Жилинское (в Казахстане), Тюбеганское (в Узбекистане).

Одним из крупных месторождений в мире считается Верхнекамское, руды его сложены из пластов сильвинита и карналлита, запасы составляют примерно 24 млрд. т K_2O , минералы представляют собой калийно-магниевыми солями хлоридного типа.

На втором месте по мощности находится Старобинское месторождение, представленное сильвинитовыми рудами. Запасы калийсодержащих солей примерно равны 3,5-4,5 млрд т.

Предкарпатские калийные руды, расположенные в Калушском, Стебниковском, Голыньском и Домбровском районах залегания имеют достаточно сложный состав, в них калийсодержащие минералы представлены сильвином, карналлитом, каинитом, лангбейнитом, шенитом, полигалитом. Эти месторождения калийных солей являются хлоридно-сульфатными.

Крупные месторождения полигалита в Волго-эмбинском и Жилинском районах недалеко от г. Актюбинска, состав их характеризуются содержанием преимущественно нефелинов, глауконитов, алунитов.

В дальнем зарубежье крупные месторождения калийных солей находятся в Германии, Франции, Испании и США.

На территории России, где находятся крупнейшие месторождения калийных удобрений, в настоящее время действуют два крупных производителя калийных удобрений: ОАО «Уралкалий» и ОАО «Сильвинит», которые постоянно увеличивают выпуск своей продукции. Есть сведения, что данные два крупных предприятия соединены и образовалась объединенная компания «Уралкалий» в 2011 году. На долю Компании приходится около 20% мирового производства калийных удобрений. Компания контролирует всю производственную цепочку – от добычи калийной руды до поставок хлористого калия покупателям.

Мировое производство калийных удобрений к концу XX столетия составило 25,4 млн тонн. Значительный прирост произ-

водства в России и Белоруссии был компенсирован сокращением объемов производства в Канаде. В целом объем мировой торговли калийными удобрениями вырос на 3%, однако сократились поставки в США – один из крупнейших рынков калия. По оценке IFA, существующий излишек продукции (14% от объема предложения) к 2000-2010 гг. постепенно снизился, так как возможности по расширению мощностей были ограничены.

4.3. Хлорид калия

4.3.1. Общая характеристика и области применения

Хлорид калия является основным калийным удобрением. В нем содержится 63,1% калия в пересчете на K_2O (в виде чистого хлорида калия). Растворимость хлорида калия в воде при 25 °С-26,45%, при 100 °С-35,9%. В чистом виде хлорид калия – бесцветные или водяно-прозрачные кристаллы, в них присутствуют различные примеси и в зависимости от их природы хлорид калия может иметь красновато-желтую, ярко-красную и розовую окраску. Благодаря хорошей растворимости хлорида калия он применяется в качестве удобрения на почвах с любыми характеристиками и под все сельскохозяйственные культуры. При применении в сельском хозяйстве к техническому хлориду предъявляются определенные требования, они приведены в таблице 23.

Таблица 23

Требования к качеству хлорида калия

Показатели	Технический				Для сельского хозяйства	
	К (полученный раздельной кристаллизацией)		Ф (полученный флотационным способом)			
	сорт I	сорт II	сорт I	сорт II	сорт I	сорт II
Содержание в пересчете на сухое вещество, %						
1	2	3	4	5	6	7
KCl, не менее	98	95±1	95±1	91±1	95±1	91±1

1	2	3	4	5	6	7
Влаги, не более	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
NaCl, не более	1,4	4,5±1	4,5±1	7±1	Не нормировано	
Нерастворимого в воде остатка, не более	0,2	Не нормировано				
Гранулометрический состав, %						
Гранулы размером 4 мм, не более	Не нормировано				5	5
От 4 до 1 мм, не более	Не нормировано				90	90
Менее 1 мм, не более	Не нормировано				5	5

Традиционно хлорид калия производят из сильвинитовой руды, иногда из карналлитовой. Применяются два основных способа: флотационный (производится 80% KCl) и способ растворения с раздельной кристаллизацией.

Выпускаемый в промышленности технический хлорид калия (KCl) означаются как хлорид калия марки К (получается кристаллизацией из растворов) и как хлорид калия марки Ф (получается флотационным обогащением калийсодержащих руд. Хлорид калия, применяющийся в сельском хозяйстве выпускается в гранулированном состоянии. Или в некоторых случаях в виде крупнозернистых естественных кристаллов, они получают при крупнозернистой флотации. KCl технический и для удобрения выпускают в соответствии с государственным стандартом.

4.3.2. Флотационный способ производства хлорида калия

Сущность флотационного способа заключается в том, что производят разделение KCl и NaCl, содержащихся в руде. Из руды предварительно выделяют глинистый шлам.

При флотационном разделении некоторых составных частей природных минералов основную роль играет способность поверхности минералов смачиваться водой. Проведение флотации про-

изводится в следующей последовательности: сначала руду измельчают и взмучивают в воде (или в водном растворе), образуется пульпа. Далее через пульпу пропускают воздух, который распределяется в пульпе и образуются мелкие пузырьки. В это время минералы, способные отталкивать молекулы воды, т.е. гидрофобные частицы определенного минерала прилипают к пузырькам воздуха, благодаря тому, что масса воздуха меньше, чем масса водной части, пузырьки в виде пены поднимаются на поверхность пульпы. Пена удаляется и фильтруется. Из нее выделяют твердые частицы. В то время частицы минерала, которые обладают способностью притягивать молекулы воды, т.е. гидрофильные минералы оседают в нижней части флотационной машины (практически на дне), затем выводятся через сливное отверстие.

Но следует отметить, что многие минералы бывают гидрофильными, в этой связи отделять их друг от друга на основе смачиваемости представляется трудной задачей. Поэтому при процессе флотации применяют специальные реагенты, так называемые флотационные реагенты. Это такие вещества, которые могут влиять на смачиваемость поверхности минералов и с их помощью можно направленно изменять свойства поверхности выбранного минерала и вследствие этого регулировать процесс флотации. В зависимости от цели применения флотореагенты подразделяются на группы: собиратели, пенообразователи, депрессоры, активаторы, регуляторы среды. Остановимся на характеристике и функции каждой группы.

Собиратели (или коллекторы) – эти вещества обладают способностью селективно адсорбироваться на поверхности минералов, при этом минералы становятся несмачиваемыми. Собиратели делятся, в свою очередь, на анионные и катионные. Анионными собирателями могут служить жирные кислоты и их мыла, алкилсульфаты и другие вещества. В качестве катионных собирателей отмечены первичные алифатические амины, в которых число углеродных атомов изменяется в пределах 7-20 ($C_7 - C_{20}$).

Пенообразователи обеспечивают образование устойчивых пузырьков воздуха и обильной пены. Часто применяемыми пенообразователями являются сосновое масло, крезолы, смесь терпеновых спиртов и другие.

Депрессоры (или подавители) применяются в тех случаях, когда необходимо снизить скорость адсорбции собирателя на поверхности минералов. Депрессорами служат как неорганические вещества (например, жидкое стекло, обработанное хлористоводородной кислотой до $\text{pH}=2-3$), так и ряд органических веществ (например, крахмал, карбоксилметилцеллюлозу).

Активатор используется для усиления адсорбции собирателей на поверхности минералов, а также для улучшения нейтрализующего действия депрессоров. К активаторам относятся растворимые соли свинца, алюминия.

Регуляторы необходимы для того, чтобы поддерживать состав pH в оптимальном режиме. В качестве регуляторов применяют соду, щавелевую кислоту, тэтралин, декалин и др.

Флотация сильвинитовых руд осуществляется по двум технологическим схемам обработки глинистых шламов, отличающимся друг от друга: 1) обогащение с предварительной флотацией глинистых шламов; 2) обогащение с депрессией глинистых шламов. Кроме того, два вида флотации различаются, степенью измельчения шламов.

Сильвинитовые руды перерабатываются методом флотационного обогащения, при этом проводятся следующие основные операции: в первую очередь производят дробление и измельчение руды; затем из руды предварительно удаляют глинистый шлам или осуществляют его подавление в процессе основной флотации; после этого проводят основную флотацию, при этом хлорид калия (KCl) выделяется в пенный продукт. Полученный концентрат подвергают последующей перемешивке. Производят перемешивку глинистого шлама, при этом снижаются потери основного целевого продукта – хлорида калия. В последнюю очередь осуществляется обезвоживание хвостов, шлама и концентрата, а отработанный раствор возвращают в цикл.

4.3.3. Технология переработки сильвинитовых руд с предварительной флотацией глинистого шлама

В производстве сильвинитовых руд, в составе которых не растворимого остатка не более 2,5% применяется схема с пред-

варительной флотацией глинистого шлама. Схема приведена на рисунке 21.

Измельчение руды проводится в стержневой мельнице мокрого помола 2, она объединена в замкнутый цикл с дуговыми ситами 4. на которых руда просеивается. Получаются частицы с размерами не более 0,75 мм. Глинистый шлам флотируется в аппарате 5. Во время флотации к глинистым шламам добавляют реагент ФР-2 (продукт окисления уайт-спирита), он служит собирателем, одновременно добавляются керосин (для улучшения процесса пенообразования) и раствор полиакриламида с концентрацией 0,25% (для уменьшения расхода реагентов. Флотация продолжается 0 мин.

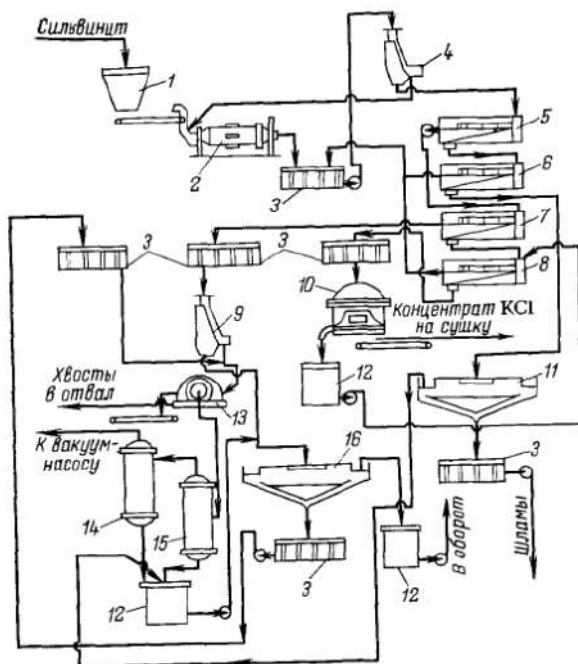


Рис. 21. Схема флотационного способа производства хлорида калия с предварительной флотацией глинистого шлама:

В результате флотации глинистого шлама в аппарате 5 получается пенный продукт его направляют во флотационный аппарат 6, где также флотацией производится перерешетка, но здесь дополнительные реагенты не используются. Полученный пенный продукт после перерешетки имеет соотношение жидкой части к твердой части в пределах ($J : T = 1,6-2,0$). Пенный продукт поступает в сгуститель 11, в котором проводится осветление и сгущение. После сгущения шлам промывают противотоком, сбрасывают в отвал. Осветленный насыщенный раствор после сгустителя 11, отделенный от нерастворимого остатка возвращают в цикл. Проведенная таким образом шламовая флотация способствует извлечению из сильвинита около 85% нерастворимого остатка.

После отделения шлама пульпа сильвинита поступает в машину 7. В которой проводится основная флотация. В этой флотации собирателем служит водный раствор хлоргидрата аминов с концентрацией 1%, предварительно подогретый до 40 °С. Основная флотация завершается за 5 мин.

Полученный пенный продукт подвергается перерешетке во флотационном аппарате 8 и получается концентрат хлорида калия. После перерешетки концентрат поступает в центрифугу 10 и обезвоживается до влажности 5%. Концентрат высушивается и отправляется потребителям. В составе хлорида калия, полученного флотационным способом, остается определенное количество аминов, которые обеспечивают продукту несележиваемость.

Необходимо отметить, что в ходе процесса флотации образуются галитовые хвосты с соотношением $J : T = 2,4-2,8$. Галитовые хвосты поступают на сито 9 и разделяются там на две фракции, одна из них представлена крупными частицами с размерами более 0,2 мм. Крупные частицы отфильтровываются на барабанном вакуум-фильтре 13. Вторая фракция представлена мелкими частицами с размерами менее 0,2 мм, их сгущают сначала в сгустителе 16 до достижения $J : T = 0,8-1,2$, и только после этого фильтруют в вакуум-фильтре 13. И фильтрат и слив после сгустителя возвращают в цикл производства. Для того, чтобы уменьшить потери хлорида калия, кристаллы галита промывают на фильтре водой, температуру при этом поддерживают равной 30-40 °С. После промывки в галитовых хвостах содер-

жится примерно 14% влаги. Галитовые хвосты после такой очистки могут найти применение в производстве кальцинированной соды или технического хлорида натрия. Если степень извлечения хлорида калия из сильвинитовой руды достигает 90-92%, то в галитовых хвостах в виде готовой продукции может содержаться 93-95% KCl.

В таблице 24 приведены данные, показывающие какие реагенты и в каком количестве расходуются при флотационном способе получения хлорида калия (на 1 т 95%-ного KCl) по схеме, в которой предусмотрена предварительная флотация глинистого шлама

Таблица 24

Расходные коэффициенты в производстве хлорида калия из сильвинита флотационным способом (на 1 т 95% -ного KCl)

Сильвинитовая руда (в пересчете на 22% KCl), т	5,2
Флотореагент ФР-2, г	1200
Керосин, г	1100
Полиакриламид, г	120
Гидрохлорид амина, г	225
Мазут, кг	9,5
Электроэнергия, кВт·ч	85,07
Вода свежая, м ³	4

Отметим преимущества и достоинства флотационного способа получения хлорида калия из сильвинитов с предварительной флотацией глинистого шлама. При предварительном отделении шламов от солевой пульпы уменьшается расход аминов, кроме того, все последующие операции технологического процесса: флотация сильвина, сгущение и фильтрация галитовых хвостов становятся проще. В результате осуществления данной технологии получают галитовые хвосты, не загрязненные глинистым шламом и поэтому они успешно применяются в дальнейшем для получения соды или технической соли.

4.3.4. Технология переработки сильвинитовых руд с депрессией глинистых шламов

Руды, содержащие более 2,5% примесей флотируют путем обогащения с депрессией глинистых шламов или из них предва-

рительно механически удаляют шламы. Схема с депрессией глинистых шламов приведена на рисунке 22.

Вначале сильвинитовую руду, содержащую примерно 5-6% нерастворимого остатка подвергают мокрому помолу в стержневой мельнице. Полученная пульпа отправляется на дуговое сито и классифицируется, при этом отделяются зерна с размерами не более 0,75 мм. После классификации пульпу смешивают с растворенной в воде карбоксилметилцеллюлозой (тилозой) с концентрацией 2% (в качестве депрессора), смешивание завершается за 3 минуты. Затем направляют на основную флотацию с применением собирателя (раствора гидрохлорида амина с концентрацией 1%) и в то же время в смесь добавляется сосновое масло, служащее вспенивателем. В результате флотации получается концентрат, его два раза подвергают перемешиванию. Сгущенный пенный продукт поступает на фильтрацию в вакуум-фильтр. Отделенная твердая фаза представляет собой кристаллы хлорида калия (KCl), их сушат, при этом в их составе не должно оставаться более 1% влаги.

Таблица 25

Расходные коэффициенты на 1 т 95%-ного KCl:

Сильвинитовая руда (в пересчете на 22% KCl), т	5,0-5,2
Тилоза, кг	3
Гидрохлорид амина, г	500
Сосновое масло, г	80
Электроэнергия, кВт·ч	85,07
Свежая вода, м ³	5

После основной флотации образуются галитовые хвосты, в них содержится глинистый шлам. Галитовые хвосты подвергают классификации на дуговых ситах или в гидроциклонах, при этом отделяются частицы с размерами более 0,25 мм. Отделенную таким образом фракцию отправляют на фильтрацию в вакуум-фильтр, а фракцию, состоящую из мелких частиц (с размерами менее 0,25 мм), направляют на сгущение. После сгустителя некоторая часть шлама, объединяется с крупной фракцией и направляется на фильтрацию в вакуум-фильтр, а другая часть поступает в отвал. Галитовые хвосты смешаны с глинистым шла-

мом, т.е. они загрязняются, в этой связи их труднее обрабатывать, следовательно, потери хлорида калия увеличиваются. В результате осуществления данной технологии получается концентрат, в котором 93% KCl, а нерастворимого остатка 0,8%, при этом степень извлечения KCl из 1 руды составляет 85-90% (таблица 25).



Рис. 22. Принципиальная схема флотации калийных руд с депрессией глинистого шлама

Особенность схемы обогащения сильвинитовой руды методом депрессии глинистых шламов в том, что она осуществляется намного проще, чем схема предварительной шламовой флотации. В схеме с депрессией нет необходимости сооружать приспособления для обработки первичного шлама. Но в то же время крупным недостатком схемы с депрессией считается образование большого количества отходов в виде галитовых хвостов с глинистым шламом в составе. При выборе технологической схемы флотационного обогащения сильвинитовой руды необходимо проанализировать такие вопросы, как количество нерастворимого остатка в руде, состав руды и расходы на используемые флотореагенты. Иногда приходится применять дорогостоящие флотореагенты, к тому же они могут быть нужны в больших ко-

личествах особенно в тех случаях, когда приходится обогащать флотационным способом сильвиниты с большим содержанием глины. В таких случаях стоимость хлорида калия может быть очень высокой, в этой связи постоянно ведутся исследования, посвященные изысканию путей уменьшения расходов флотореагентов и разработке способов получения соединений, которые бы служили более эффективными флотореагентами и к тому же стоимость их была бы низкой.

4.3.5. Переработка крупнозернистых калийсодержащих руд флотацией

В настоящее время более предпочтительно осуществлять обогащение крупнозернистых руд флотацией, так как продукт получается несслеживающийся и размеры частиц составляют 1-3 мм. К тому же значительно снижается себестоимость калийных удобрений, благодаря практическому отсутствию расходов на дополнительное тонкое измельчение. Несслеживающийся хлорид калия легче хранить и транспортировать, внесение в почву также производится без затруднений.

Схему процесса составляют три цикла: сначала руду готовят к флотации, затем проводят крупнозернистую флотацию и в завершающем цикле мелкозернистую флотацию. Схема иллюстрирована на рисунке 23. Исходную сильвинитовую руду, частицы которых имеют размеры не более 10 мм подвергают мокрой классификации (Ж:Т в пульпе равно 8:1), отделяют на ситах фракции частиц с размерами более 3 мм. Далее эту фракцию измельчают в стержневой мельнице, объединенной в замкнутой системе с дуговым ситом. При этом мелкие частицы с размерами 3 мм и менее классифицируются при Ж:Т=3:1 и происходит отделение еще более мелких частиц с размерами 0,8 мм и менее.

Фракция с размерами частиц от 3 до 0,8 мм относится к крупной, ее отделяют дополнительно от глинистого шлама, отделяются также и частицы руды с размерами менее 0,8 мм. Крупную фракцию направляют на основную флотацию, в то же время к ней добавляются гидрохлорид амина, сосновое масло и

мазут. Полученный после флотации пенный продукт поступает на перечистку, затем подвергается сгущению. После этого производится фильтрация на ленточном вакуум-филт্রে и сушка в сушилке кипящего слоя. При основной флотации также образуются хвосты, их обезвоживают на барабанном грохоте, затем к ним добавляют амины и мазут и снова подвергают контрольной флотации.

Полученный в результате контрольной флотации пенный продукт объединяют с хвостами после перечистки концентрата и вторично направляют в стержневую мельницу. Выше было отмечено, что концентрат, полученный в результате основной флотации поступает на перечистку. В этом случае получается слив сгустителя, в котором содержится мелкозернистый KCl, данный слив отстаивают в сгустителе. Сгущенная пульпа вместе с зернами, имеющими размеры менее 1 мм смешивается с продукцией, образующейся в результате мелкозернистой флотации. Слив после осветления направляют в процесс.

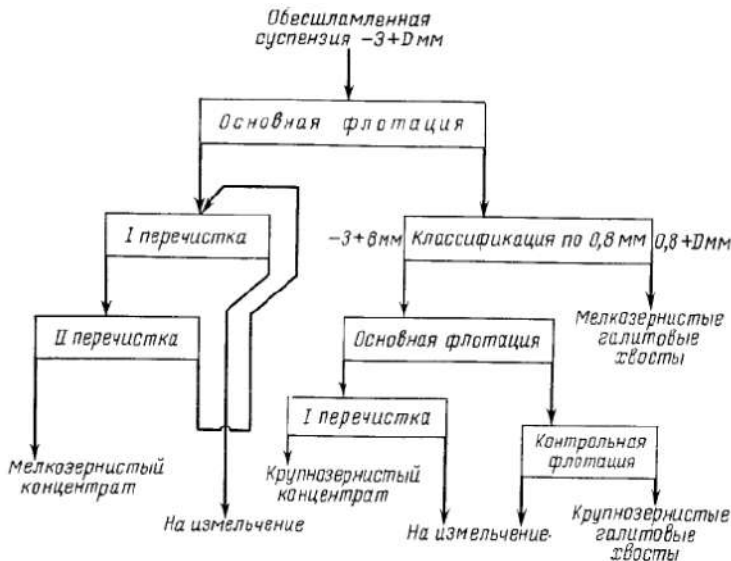


Рис. 23. Принципиальная схема циклической флотации сильвинитовых руд для получения крупнозернистого и мелкозернистого концентрата

Мелкозернистые калийные руды с размерами частиц менее 0,8 мм обогащают в среде тяжелой суспензии. Применяют гидроциклоны и процесс ведут в три стадии. К полученному продукту добавляют карбоксилметилцеллюлозу в качестве депрессора, амин в качестве коллектора и сосновое масло для пенообразования и проводят обогащение.

Обычно при флотации крупнозернистых калийных руд получается концентрат, с составом: 93% KCl , и хвосты, которые в свою очередь содержат 2,9% KCl , степень извлечения хлорида калия при этом 90-92%.

На 1 т сильвинитовой руды расходуется гидрохлорида 100-120 г и мазута 400-500 г.

4.3.6. Галургический метод в производстве хлорида калия

Галургический метод в технологии производства хлорида калия заключается в том, что проводят растворение и раздельную кристаллизацию солей, используя различную растворимость хлоридов калия и натрия в воде. Растворение сильвинита осуществляют постепенно, поднимая температуру от 20-25 °С до 90-100 °С. При этом получается раствор, насыщенный хлоридом калия и хлоридом натрия, но следует отметить, что содержание хлорида калия при таком изменении температуры увеличивается в 2 раза, а содержание хлорида натрия уменьшается. Полученный горячий раствор охлаждают до 20-25 °С. Такое действие приводит к тому, что в осадок выпадают только кристаллы хлорида калия, а хлорид натрия остается в растворенном состоянии.

Технологическая схема получения хлорида калия из сильвинита галургическим методом

Технология получения хлорида калия из сильвинита галургическим методом проводится в несколько стадий: на первой стадии осуществляется дробление исходной сильвинитовой руды; на второй стадии сильвинит обрабатывают горячим оборот-

ным маточным раствором, происходит выщелачивание хлорида калия из сильвинита; далее (третья стадия) горячий щелок отделяют от отвала, производят осветление, затем отделяют от солевого и глинистого шлама; на четвертой стадии горячий осветленный щелок охлаждается и происходит кристаллизация хлорида калия; после этого (пятая стадия) кристаллы хлорида калия отделяют от маточного раствора и сушат; на шестой стадии маточный раствор нагревают и возвращают его в начало процесса (на растворение сильвинита); на последней седьмой стадии осуществляют удалением и утилизацией образовавшихся отходов.

Схема технологии представлена на рисунке 24.

Как было выше отмечено, в первую очередь исходный сильвинит подвергают дроблению. Используются так называемые ударные дробилки, они работают по принципу ударного действия. У таких дробилок производительность высокая. Степень измельчения руд ударными дробилками намного выше по сравнению с щековыми, валковыми и молотковыми дробилками. После дробления частицы сильвинитовой руды имеют размеры 1-4 мм.

Растворение измельченной руды (или выщелачивание) осуществляется горячим щелоком с температурой 105-115 °С в двух емкостях (называются шнековыми растворителями) 4 и 5. В растворителе 4 сильвинит и раствор движутся прямотоком, а в растворителе 5 движение осуществляется противотоком. Из растворителя 5 выходит отвал, его еще подвергают обработке в шнековой мешалке 6 щелоком (температура при этом 70 °С), происходит наиболее полное извлечение хлорида калия и рекуперация тепла отвала. После шнековой мешалки 6 в отвале присутствует маточный раствор, поэтому отвал промывают горячей водой на вакуум-план-фильтре 12. Промытый отвал, который содержит 5-6% влаги и 2,5% хлорида калия удаляют.

В отделении растворения получается насыщенный горячий (температура 97-107 °С) щелок, в его составе присутствует 245-265 г /л KCl, 270 г /л NaCl и взвешенные солевые и глинистые частицы. Производят осветление щелока в отстойнике-сгустителе 8, состоящем из шести конусов. В первых двух конусах происходит осаждение в основном солевых частиц, а в следующих осаждаются глинистые частицы.

Для улучшения процесса осаждения к щелоку добавляют щелочной раствор крахмала или водный раствор полиакриламида, в этом случае скорость осаждения тонких илистых частиц заметно возрастает. Шлам, содержащий соли, в непрерывном режиме возвращают в растворитель 5, а глинистый шлам в периодическом режиме отправляют в мешалку 9. Глинистый шлам, поступивший в мешалку 9, обрабатывается горячей водой. При этом соотношение Ж:Т = 4:1, далее направляют его на противоточную промывку (осуществляется в 2-4 сгустителях Дорра, они не отражены на рисунке). После промывки глинистый шлам идет в отвал, а промывные воды направляют в начало процесса, на растворение руды (в шнековую мешалку 6). Следует отметить, что противоточная промывка уменьшает потери хлорида калия, уносимого глинистым шламом практически в 4-5 раз.

Кристаллизация хлорида калия (KCl) осуществляется в многоступенчатой вакуум-кристаллизационной установке. Охлаждение горячего насыщенного раствора проводят медленно, постепенно, при таких условиях формируются крупные кристаллы целевого продукта – хлорида калия. Вакуум увеличивают от ступени к ступени, перепад температур в каждой ступени обычно составляет 4-5 °С, охлаждение осуществляют со скоростью 2 °С в 1 мин. Процесс охлаждения происходит за счет последовательного перетекания горячего насыщенного раствора из одной ступени в другую.

Первый вакуум-кристаллизатор 36 имеет разрежение приблизительно 64 кПа, а в последнем (26) разрежение составляет около 100 кПа. Вакуум создают пароструйные эжекторы 23, они отсасывают из кристаллизаторов 26 и 36 смесь пара и воздуха, которая образовалась при испарении раствора. В эжекторы, установленные на поверхностных конденсаторах 20, подают пар под давлением 600-700 кПа. Происходит теплообмен с обратным маточным раствором. В поверхностных конденсаторах 20 происходит конденсация пара из паровоздушной смеси. Наблюдается нагревание раствора, температура достигает 65-72 °С. Нагретый раствор подают на растворение сильвинита. Следует отметить, что его предварительно нагревают до температуры 113-115 °С в трубчатом подогревателе 7, который в свою очередь, обогревается паром. Теплообмен между раствором и соковым паром обеспечивает рекуперацию тепла, которое затрачивается на нагревание раствора от 40 до 70%.

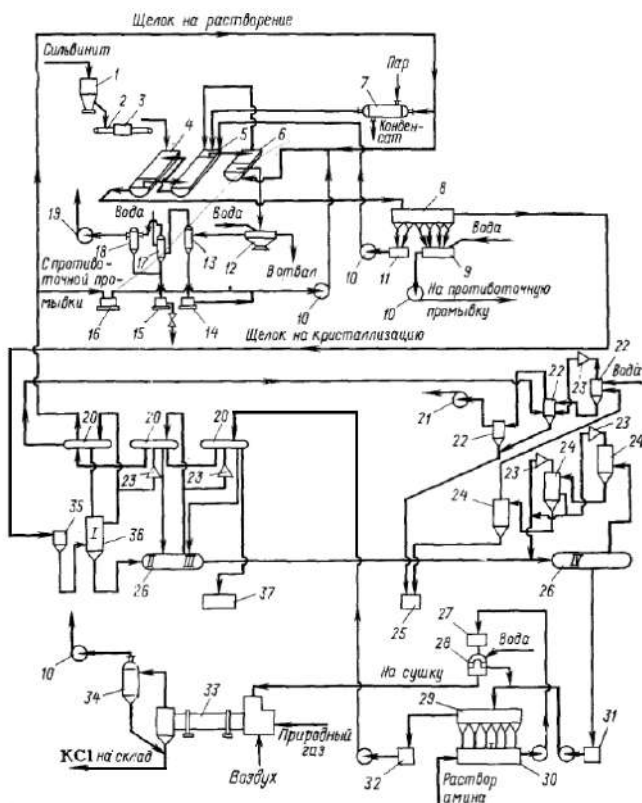


Рис. 24. Схема производства хлорида калия методом растворения и раздельной кристаллизации:

- 1 – бункер с питателем; 2 – ленточный транспортер; 3 – автоматические весы;
- 4, 5 – шнековые растворители; 6 – шнековая мешалка;
- 7 – трубчатый подогреватель; 8 –стойник-сгуститель;
- 9 – мешалка для глинистого шлама; 10 – центробежные насосы;
- 11 – сборник солевого шлама; 12 – планфильтр; 13 – вакуум котел;
- 14, 16 – баки для промывной воды; 15 – барометрический бак;
- 17 – барометрический конденсатор смешения; 18 – брызгоуловитель;
- 19, 21 – вакуум-насосы; 20 – поверхностные конденсаторы;
- 22 – дополнительные конденсаторы; 23 – пароструйные эжекторы;
- 24 – конденсаторы смешения; 25, 37 – барометрические баки;
- 26 – горизонтальные кристаллизаторы; 27, 30 – мешалки; 28 – центрифуга;
- 29 – сгуститель; 31, 32, 35 – баки; 33 – барабанная сушилка; 34 – циклон;
- 36 – вертикальный вакуум-кристаллизатор (1 ступень)

Образующийся в пяти последних ступенях вакуум-кристаллизационной установки (ВКУ) соковый пар из не используется для подогрева маточного раствора, а конденсируется в пяти конденсаторах смешения 24, которые орошаются водой. Линии конденсаторов объединяются дополнительными конденсаторами смешения 22 с пароструйными эжекторами 23, которые соединены с вакуум-насосом 21.

Конденсат, образующийся в конденсаторах смешения 24 и дополнительных конденсаторах 22, направляют на промывку отвала, поступающего из растворителей и глинистого шлама. Пульпу из самого последнего вакуум-кристаллизатора удаляют в непрерывном режиме по барометрической трубе и направляют в бак 31, из которого в дальнейшем направляют в шестиконусный отстойник 29, в нем осуществляется сгущение. Маточный раствор после осветления возвращается в начало процесса на растворение руды.

Пульпа хлорида калия после сгущения, имеющая соотношение Ж:Т = 1:2, перекачивается из конусов сгустителя 29 с помощью насоса в бак, снабженный мешалкой 27. Из бака сгущенная пульпа самотеком перетекает в центрифуги 28, в которых происходит фильтрация. Центрифуги обычно работают в полунепрерывном режиме. Иногда могут быть применены пульсирующие центрифуги, действующие в непрерывном режиме, которые более эффективны. При выпуске хлорида калия в готовом виде обязательно необходимо следить за его качеством. Для снижения слеживаемости готовой продукции, в процессе производства перед фильтрацией, в пульпу добавляют водный раствор гидрохлоридов первичных жирных аминов $C_{16} - C_{20}$ с концентрацией 1%

После центрифугирования хлорид калия получают в виде кристаллов с влажностью 5-7%, далее их подвергают сушке в прямоточных барабанных сушилках 33 топочными газами. Их температура на входе в сушилку 650-800 °С, на выходе – 140-160 °С. Влажность доводят до 0,5-1%. Температура продукции после сушки примерно 100 °С. В указанных сушилках влагосъем составляет 35-45 кг/(м³·ч). Наиболее часто используют сушилки кипящего слоя, в них влагосъем составляет 160-250 кг/(м²·ч).

Расходные коэффициенты на 1 т 95%-ного хлорида калия, получаемого из сильвинитовых руд галлургическим способом:

Сильвинитовая руда (в пересчете на 22% KCl, т	5
Пар, т	0,75
Топливо условное (при сушке в барабанных сушилках), кг	15
Электроэнергия, кВт*ч	25
Вода, м ³	9
Гидрохлорид алифатических аминов, г	180
Полиакриламид, г	12

На 1 т 95%-ного KCl образуется 2,5-3 т отвала.

4.4. Бесхлорные калийные удобрения

4.4.1. Общая характеристика бесхлорных калийных удобрений

К бесхлорным калийным удобрениям относятся сульфат калия и калимагнезия. В некоторых случаях в качестве калийного удобрения может служить и поташ, который является гигроскопичным веществом. Однако в сельском хозяйстве поташ применять нецелесообразно, так как его производство обходится достаточно дорого.

Отличительной особенностью и преимуществом сульфата калия, как удобрения, является то, что содержащиеся в его составе сульфат-ионы способствуют в значительной мере росту растений. Необходимо отметить, что часто применяемые калийные удобрения в виде хлорида калия негативно могут влиять на некоторые растения из-за присутствия хлорид-ионов.

Бесхлорные калийные удобрения (сульфат калия, калимагнезия, калий-магниевые удобрения в виде готовой продукции представляют собой мелкозернистый и гранулированный материал.

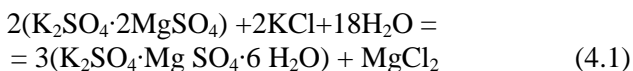
Во время существования Советского Союза в промышленности были разработаны технологии получения сульфата калия

из полиминеральных калийных руд применительно к месторождениям. В частности, были разработаны технологические схемы для переработки руд Предкарпатья, Жиянского месторождения и алунитов Загликского месторождения. Технологии имеют отличительные особенности, так как руды тоже различаются. Например, калийсодержащие руды Предкарпатья отличаются сложностью минералогического состава, в них содержится много глинистых примесей, из-за которых возникают трудности в переработке. Руды Предкарпатья содержат каинит ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и лангбейнит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{MgSO}_4$. Кроме того в них содержатся полигалит, кизерит, карналлит, сильвин. Следует отметить, что лангбейнит и полигалит являются практически нерастворимыми в воде соединениями. Выделение сульфата калия из полиминеральных руд может осуществляться разными методами. Чаще всех применяется сульфатная схема, в которой используются методы растворения и флотации. При применении такой технологии руда используется комплексно, т.е. кроме целевого сульфата калия получают не менее важные продукты: калимагнезия, мирабилит, хлорид магния.

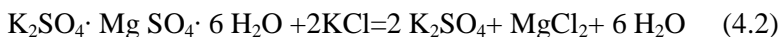
Следует отметить, что исходным материалом для получения сульфата калия могут служить рассолы соляных озер, хлорид калия (из него получают конверсионным методом) и разные сульфатсодержащие соединения.

4.4.2. Переработка каинито-лангбейнитовых руд

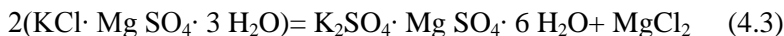
Физико-химические основы процесса переработки. Каинитово-лангбейнитовые руды можно перерабатывать с получением сульфата калия и калимагнезии. Природа получающегося продукта зависит от соотношения в руде хлорида калия и сульфата магния. Основной процесс при переработке сводится к протеканию реакции 4.1, которая отражает конверсию лангбейнита в шенит.



Получающийся в результате реакции шенит ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$) подвергают обезвоживанию и выпускают как калимагнезию, в составе которой содержится 31% K_2O . Из шенита получают сульфат калия, если производят реакцию взаимодействия его с хлоридом калия (реакция 4.2).



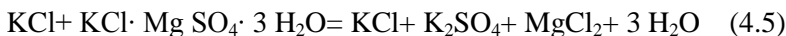
Если в руде содержится каинит, хорошо растворимый в воде, то при выщелачивании формируется только калимагнезия (шенит) и хлорид магния:



При наличии в руде кроме каинита и сильвина (содержащегося в эквимолекулярном соотношении с каинитом), сульфат калия можно получить и по реакции 4.4.



А при содержании сильвина в руде в количестве больше, чем в эквимолекулярном с каинитом, сульфат магния не может конвертировать весь хлорид калия, присутствующий в руде, в сульфат калия. Хлорид калия остается непрореагировавшим, т.е. в избытке. В этой связи в результате реакции избыток хлорида калия выделяется самостоятельно (реакция 4.5).



В системе накапливается хлорид магния, его выводят с щелочами, в дальнейшем он может быть использован в других целях, например, для получения магния.

4.4.3. Технологическая схема переработки каинито-лангбейнитовых руд

Для переработки каинитово-лангбейнитовых руд разработана специальная технологическая схема, она осуществляется в четыре стадий. Схема проиллюстрирована на рисунке 25.

В первой стадии получают основную целевую продукцию (сульфат калия или калимагнезию). Эта стадия является главной. Во второй стадии производят разделение остатка лангбейнита-полигалита и галита флотационным способом; третья стадия посвящена регенерации калийных солей из маточных растворов; в четвертой получают промежуточную продукцию в виде искусственного карналлита, который перерабатывается в бишофит.

Основную стадию осуществляют следующим образом: исходную каинито-лангбейнитовую руду подвергают дроблению до достижения размеров частиц 5 мм. Руда после измельчения отправляется в растворители (они расположены горизонтально) для растворения. Растворители снабжены рамными мешалками, растворение идет в последовательном противоточно-прямоточном режиме: рудный материал поступает в первый растворитель, который имеет температуру 105 – 110 °С. В то же время в третий растворитель направляется щелок. Движение руды и щелока осуществляется в одном направлении. Нерастворившаяся фаза в твердом виде перемещается из одного растворителя в другой с помощью наклонного ковшевого элеватора. Щелок для растворения представляет собой смесь маточного раствора и промывных вод, поступающих после промывки шлама. Щелок подают в разогретом виде, нагрев его осуществляют в трубчатых теплообменниках.

В процессе растворения руды в жидкую фазу переходят хорошо растворимые калийсодержащие минералы: сильвин, шенит, каинит и карналлит. Те минералы, которые плохо растворяются в водных растворах, а именно, полигалит, лангбейнит и галит из третьего растворителя отправляются на планфильтр. Около 80% глины из руды выносятся в виде тонкодисперсной взвеси вместе со щелоком. Кроме того, в щелок попадает значительное количество солевого шлама из первого растворителя.

Щелок в насыщенном состоянии направляется из первого растворителя в отстойник-солеотделитель. Солевой шлам в сгущенном виде поступает в третий растворитель, в котором производят выщелачивание. Из отстойника-солеотделителя выходит жидкость, она идет на осветление. Для того, чтобы в осветлителе полнее выделить глинистый шлам, в него вливают раствор

полиакриламида (ПАА), который служит в качестве эффективного коагулянта. Глинистый шлам после сгущения промывают в противоточном режиме, при этом происходит отделение шлама от калиевых солей.

Насыщенный щелок после осветления отправляют в вакуум-кристаллизационную установку (ВКУ) из 9 ступеней, в котором он охлаждается, температура изменяется от 65 до 32 °С. Далее пульпу охлаждают в последовательном режиме в шести поверхностных кристаллизаторах, которые в свою очередь охлаждаются водой и аммиаком. При этом пульпа принимает температуру 20 °С.

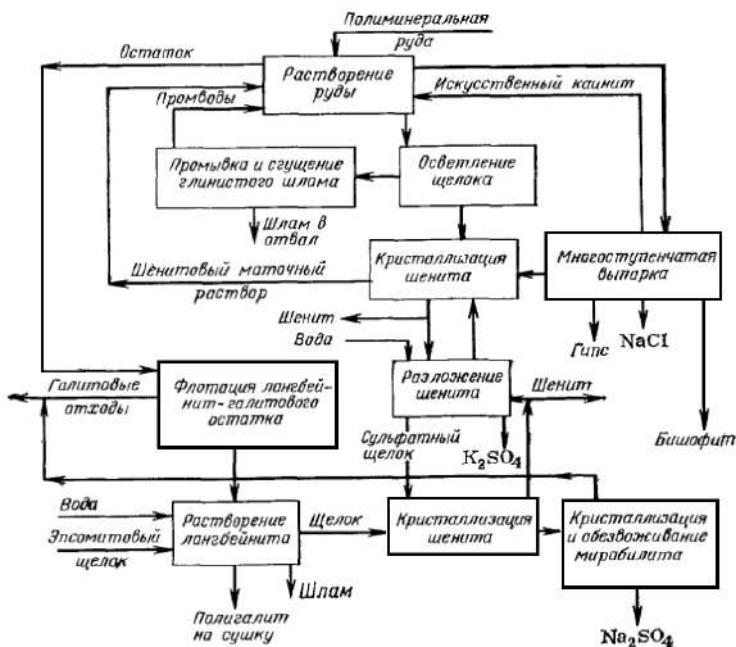


Рис. 25. Принципиальная схема комплексной переработки полиминеральных руд

Щелок охлаждается, в нем происходит осаждение шенита в виде кристаллов, они в виде пульпы поступают в сгуститель-со-

леотделитель, в котором осуществляется кристаллизация основного количества шенита. Жидкость из солеотделителя (слив) подают в отстойник, после него на ВКУ, в котором в поверхностных конденсаторах происходит его нагрев до температуры 45-50 °С, далее жидкость разделяется на два потока. Один поток жидкости направляется в начало процесса на растворение рудного материала, при этом она проходит через подогреватели. Другая часть жидкости (большая часть) отправляется на регенерацию калийных солей.

Шенитовая пульпа после сгущения идет на фильтрацию, которая осуществляется на барабанных вакуум-фильтрах. После этого идет сушка до формирования целевой продукции в виде калимагнезии.

Если шенит подвергают двухстадийному разложению, производят сульфат калия. При двухстадийном разложении вначале шенит обрабатывают в реакторе водой с одновременной подачей разбавленного сульфатного щелока со второй стадии. Получается концентрированный щелок, который отделяется от шенито-сульфатной пульпы в сгустителе-солеотделителе и отстойнике. После этого в виде смеси с насыщенным щелоком, поступающим из процесса выщелачивания исходной руды подается на ВКУ, в которой происходит кристаллизации шенита. Первая стадия завершается в течение 30-60 минут. Температура на уровне 48-49 °С.

Вторая стадия заключается в том, что сгущенная шенитно-сульфатная пульпа в сгущенном виде разлагается водой. В результате формируется сульфат калия в кристаллическом виде и образуется разбавленный сульфатный щелок. Производят отделение кристаллов сульфата калия от щелока в сгустителях-солеотделителях. Кристаллы отделяются в состоянии сгущенной пульпы, их переправляют на барабанный вакуум-фильтр. Сушку проводят в сушилке кипящего слоя. Продолжительность второй стадии составляет 10-15 минут, температура поддерживается также на уровне 48-49 °С.

Вторая стадия переработки заключается в следующем: лангбейнито-полигалитовый остаток (нерастворимая часть руды) перерабатывают флотационным способом. В нерастворимом

остатке содержится: 17% лангбейнита, 9,2% полигалита, 53,3% галита, 7,4% кизерита, 3,9% каинита, 1,8% ангидрита, 7,3% глины. На этой стадии осуществляется дополнительное извлечение калийно-магниевых минералов из нерастворимого остатка..

Извлечение проводится в следующей последовательности: нерастворимый остаток, содержащий лангбейнит и полигалитовый остаток поступающий с планфильтров подвергают измельчению в стержневой мельнице, после этого классифицируют в гидроциклонах на фракции. Размеры частиц достигают $\pm 0,5$ мм. Фракцию, которая имеет частицы с размерами $>0,5$ мм направляют снова мельницу, еще раз производят измельчение. А фракцию с размерами частиц менее, чем 0,5 мм смешивают с раствором кремневой кислоты с концентрацией 2%. Кремневая кислота служит депрессором для глины. Эту пульпу переправляют в смеситель, в который добавляется щелочь (корректируется pH среды), добавляются также жирные кислоты $C_7 - C_9$ и раствор полиакриламида в качестве коллектора, они улучшают коагуляцию и оказывают дополнительное воздействие на депрессию глинистых частиц.

Обработанную реагентами пульпу отправляют на флотацию. При флотации калийсодержащие минералы образуют пенный продукт. Галит и глинистые вещества (они называются галитовыми хвостами) оседают вниз на дно флотационной машины, после этого они переправляются в сгуститель-солеотделитель. После сгущения галитовые хвосты подвергаются обезвоживанию на барабанных вакуум-фильтрах, после этого их отправляют в отвалы.

Концентрат после флотации подвергают двум перечисткам, затем его сгущают, фильтруют и после этого растворяют. Растворение проводят в трехсекционном растворителе, при этом используется смесь, составленная из воды и эпсомитового щелока (раствор $MgSO_4 \cdot 7H_2O$). В растворитель вводят острый пар для поддержания температуры на уровне 75-90 °С. Нерастворившийся остаток (полигалит) подвергают сгущению, для этого его отправляют в солеотделитель. Затем проводят фильтрацию на барабанных вакуум-фильтрах, сушат в сушилках кипящего слоя и выделяют целевую продукцию. Удобрение содержит 10-13% K_2O .

Необходимо отметить, что при формировании флотационного концентрата из растворителя выходит насыщенный лангбейнитовый щелок. Его подвергают осветлению, при этом от него отделяются глинистые шламы. Щелок после этого направляется на первую стадию производства, т.е. на кристаллизацию шенита.

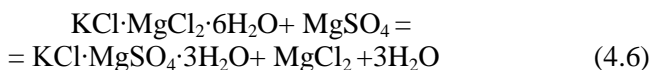
Третья стадия переработки заключается в регенерации калийных солей из маточных растворов. Во время осуществления технологии переработки каинито-лангбейнитовой руды с целью получения сульфата калия или калимагнезии в реакторе в растворенном виде накапливается хлорид магния, а также в маточном растворе присутствуют калийные соли. Необходимо в дальнейшем соли калия регенерировать, а присутствующий хлорид магния выделить в товарную продукция для использования в различных целях. Для этого маточные растворы, оставшиеся в избытке, подвергают четырехстадийному выпариванию. Сначала маточные растворы доводят до температуры 85-90 °С в аппаратах погружного горения. Выпаривание проводят в двухкорпусной вакуум-выпарной установке, снабженной выносными камерами для нагрева, здесь осуществляется принудительная циркуляция раствора. В корпусах вакуум-выпарной установки поддерживается разная температура: в первом корпусе – 110-112 °С, во втором – 75-80 °С. Первая стадия выпаривания приводит к кристаллизации поваренной соли. Образовавшиеся кристаллы поваренной соли подвергают сгущению, затем подают на центрифугу, которая в пульсирующем режиме выгружает осадок, после этого соль идет в сушилку кипящего слоя.

В сгустителе образуется осветленный раствор, его подогревают в аппаратах погружного горения и отправляют в вакуум-выпарную установку, здесь происходит вторая стадия выпаривания. При достижении температуры выпаривания, равной 80-100 °С формируются кристаллы лангбейнита. В суспензии лангбейнита содержится до 25% хлорида магния ($MgCl_2$). Суспензия охлаждается водой до температуры 25 °С в поверхностных кристаллизаторах. В таких условиях осуществляется перекристаллизация лангбейнита и формируется стабильная фаза – каинит. Образовавшаяся пульпа подается на сгущение, затем на филь-

трацию на дисковых вакуум-фильтрах. Получившийся осадок перемешивают с шенитовым маточным раствором и отправляют в основное звено производства – в первый поверхностный кристаллизатор, в котором происходит конверсия каинита в шенит.

Каинитовый щелок после осветления нагревается в аппаратах погружного типа до температуры 95-100 °С, после этого обрабатывается хлоридом кальция (CaCl_2) с концентрацией 25%. Обработка длится 10 минут, за это время происходит связывание сульфат-ионов (SO_4^{2-}). Формируется гипс, его отправляют в сгуститель и отстаивают, после этого фильтруют и отбрасывают в отвалы.

В четвертой стадии переработки каинито-лангбейнитовых руд слив, поступающий из гипсового сгустителя, из которого осадили сульфат-ионы, подают на упаривание. Это упаривание осуществляется при температуре 120-125 °С на третьей стадии выпаривания в аппаратах погружного горения. После упаривания раствор содержит 30-32% MgCl_2 , его подвергают охлаждению до 35 °С (охлаждение происходит в поверхностных кристаллизаторах). В таких условиях формируется смесь галита и карналлита в кристаллическом состоянии. Пульпа, содержащая данные кристаллы, подается на сгущение и центрифугирование, выделенный карналлит отправляют в кристаллизаторы, в которых осуществляется его конверсия в каинит:



Образовавшийся карналлитовый щелок после осветления переправляют либо на производство металлического магния, либо на четвертую стадию выпаривания. Если щелок отправлен на четвертую стадию выпаривания, то в аппаратах погружного горения (температура равна 140-145 °С) образуется плава бишофита $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в его составе содержится 45-46 % MgCl_2 . Плав бишофита охлаждается на вальцах, после этого в виде чешуированной продукции отправляют на хранение.

По данной схеме извлекают обычно 83,5% калия.

4.5. Переработка полимерных руд

В составе руд Стебниковского месторождения содержится 20% каинита, 15-25% лангбейнита, около 20% нерастворимого остатка. Из-за того, что в руде содержится большое количество плохорастворимых минералов калия для ее переработки применяется только флотационный метод.

Флотационное обогащение производится следующим образом: вначале проводят дробление руды до тех пор, пока размеры ее частиц станут равны 10 мм. Дробление осуществляется в молотковых дробилках. После этого осуществляется мокрое измельчение руды в стержневых мельницах, которые работают в замкнутом цикле с гидроциклонами, размеры частиц доводятся до 0,5 мм. Для того, чтобы размеры частиц соответствовали требуемым величинам, соблюдают соотношение $Ж:Т=0,9-1$ при измельчении. Полученная суспензия подается в механические флотационные машины, где проводится основная флотация. В то же время во флотатор поступает водный раствор кремневой кислоты с концентрацией 3% и водный раствор полиакриламида с концентрацией 0,25%. Они служат депрессорами глинистых шламов. В смесь вводятся также жирные кислоты $C_7 - C_9$ для пенообразования в качестве собирателей. Для регулирования pH суспензии и поддержания его в области 6,5-7,0 прибавляют раствор NaOH с концентрацией 10%.

Процесс основной флотации ведется при соотношении $Ж:Т=4$, продолжительность 25 минут. После этого концентрат подвергается сгущению, достигается соотношение $Ж:Т=1,4-1,6$. Фильтрация осуществляется на барабанных вакуум-фильтрах, а сушка в сушилках кипящего слоя. После основной флотации в хвостах содержатся галит и глинистый шлам. Хвосты классифицируются в гидроциклонах по классу крупности 0,2. После этого на барабанных вакуум-фильтрах отделяют фракцию, в которой размеры частиц более 0,2 (состав в основном характеризуется галитом). Эта фракция отправляется в отвал. Из гидроциклона идет слив (в основном класс менее 0,2 мм), в его составе преимущественно содержатся глинистые шламы и калийные соли с тонкодисперсными частицами. Слив идет на сгущение до соот-

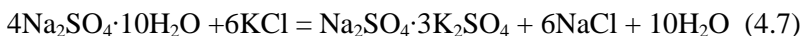
ношения Ж:Т = 1,7 и после него отправляется на промывку противотоком. Промытые глинистые шламы сбрасывают в отвалы, а промывные воды подают в процесс.

4.6. Технологии получения сульфата калия другими способами

Наиболее распространенными методами считаются конверсия хлорида калия с сульфатом натрия или серной кислотой.

Получение сульфата калия из хлорида калия и сульфата натрия. В данной технологии исходным сырьем служат стандартный хлорид калия и сульфат натрия различных месторождений. Например, достаточно целесообразно использовать мирабилита (источники: рапа озера Кучук, Кара-Богаз-Гола и др.). Конверсию хлорида калия ведут в две стадии и в этом случае сульфат калия получается хорошего качества и с большим выходом.

Первая стадия предусматривает образование глазерита – это твердый раствор, в котором повысилось содержание сульфата натрия. Продолжительность стадии 1 час. Вторая стадия заключается в том, что из глазерита получается сульфат калия (реакции 4.7, 4.8). Стадия завершается за 30 минут. Температура обеих стадии 25 °С.



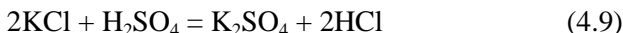
Установлено, что если глазерит обрабатывают циркулирующим сульфатным щелоком, то качество целевого сульфата калия значительно улучшается. Обычно в промышленных условиях степень конверсии природного сульфата натрия в сульфат калия составляет 75% (не выше). Содержание K_2O в готовой продукции 51%.

В некоторых случаях допускается применение в качестве исходного материала соль, которая выделяется как отход произ-

водства синтетических жирозаменителей. Но следует отметить, что до проведения конверсии продукт необходимо обработать при температуре 650-700 °С в течение 0,5-1 ч для удаления органических примесей.

4.6.1. Получение сульфата калия конверсией хлорида калия серной кислотой

Существует способ получения сульфата калия взаимодействием хлорида калия с серной кислотой (реакция 4.9)



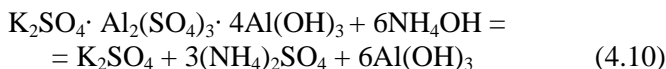
Промышленные испытания этого способа проведены в муфельных печах. Установлено, что оптимальной температурой является 600 °С. При таких условиях уменьшаются потери серной кислоты и снижается загрязнение хлористого водорода триоксидом серы. Продолжительность процесса составляет 1 час. В таких условиях формируется сульфат калия, который содержит 47-52% K_2O , 0,5-3,5% кислоты (в пересчете на H_2SO_4) и 0,3-3% хлора. Полученный сульфат калия отвечает требованиям для применения в сельском хозяйстве.

Однако следует заметить, что производительность муфельных печей низкая (по сульфату калия 0,4т/ч). В этой связи в промышленных условиях более целесообразно использовать двухстадийную схему с применением вращающихся печей производительностью 40-45 т/ч сульфата калия. Первая стадия завершается взаимодействием серной кислоты с частью сульфата калия с получением трикалийгидросульфата, которая представляет собой сухую и рассыпчатую соль, она препятствует замазыванию и кристаллизации продукта на внутренней поверхности печи. Вторая стадия заключается в том, что составляют смесь соли по стехиометрии с хлоридом калия и прокаливают смесь во вращающейся печи. После прокаливания часть готовой целевой продукции – сульфата калия отправляют на хранение или потребителям, а некоторую часть направляют в процесс на первую стадию производства.

4.6.2. Получение сульфата калия при переработке алунитов

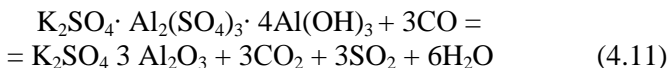
На территории стран СНГ имеются большие месторождения алунитов. В алуните, состав которого выражается формулой $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$ содержится 37% Al_2O_3 и 23% K_2SO_4 . Алунит перерабатывают с целью получения глинозема, а сульфат калия в данном производстве выделяется как отход.

Существуют разные способы переработки алунитов на глинозем. Например, в промышленных условиях работает аммиачно-щелочной способ, который осуществляется следующим образом: алунит, прокаливают при температуре 500-580 °С, затем выщелачивают аммиаком:



Из раствора удаляют гидроксид алюминия, после этого извлекают сульфаты калия и аммония.

В некоторых случаях получаю сульфат калия гидрометаллургическим методом переработки алунитов или методом селективного восстановления. Для восстановления берут оксид углерода или этилен в газообразном состоянии. Алунит нагревают до 500 °С (не выше) при этом он восстанавливается только до сульфата калия (реакция 4.11).



В результате реакции получается спек, его растворяют, сульфат калия переходит в раствор, а осадок перерабатывают на глинозем. Выделяющийся сернистый газ предлагается использовать для получения серной кислоты.

Контрольные вопросы

1. Опишите сущность флотационного способа, применяющегося в производстве калийных удобрений.

2. Перечислите вещества, дополнительно вводимые в состав флотируемой массы и объясните их назначение
3. Объясните суть и опишите порядок способа переработки сильвинитовых руд с предварительной флотацией глинистого шлама
4. Как перерабатываются галитовые хвосты?
5. Каковы преимущества и достоинства флотационного способа получения хлорида калия из сильвинитов с предварительной флотацией глинистого шлама?
6. Объясните суть и порядок переработки сильвинитовых руд с депрессией глинистых шламов
7. Как перерабатываются галитовые хвосты при переработке сильвинитовых руд с депрессией глинистых шламов
8. Каковы особенности схемы обогащения сильвинитовой руды методом депрессии глинистых шламов?
9. Чем необходимо руководствоваться при выборе технологической схемы флотационного обогащения сильвинитовой руды?
10. Каковы преимущества флотации крупнозернистых калийсодержащих руд и как она осуществляется?
11. Какие существуют бесхлорные калийные удобрения, каков их состав и особенности?
12. Опишите способы производства сульфатных калийных удобрений
13. Каковы особенности сульфатного способа производства бесхлорных калийных удобрений?
14. Каковы особенности стадийной переработки каинито-лангбейнитовых калийных руд. Опишите стадии.

КОМПЛЕКСНЫЕ УДОБРЕНИЯ

5.1. Общая характеристика и области применения

Если в составе удобрения содержатся два или три питательных элемента, то они являются комплексными. Комплексные удобрения разделяются на двойные (азотно-фосфорные, азотно-калийные, фосфорно-калийные) и тройные (азотно-фосфорно-калийные) удобрения. Кроме основных действующих питательных элементов (азот, калий, фосфор в составе комплексных удобрений могут присутствовать микроэлементы (бор, марганец, молибден, медь, селен, цинк и др.).

Различают сложные, смешанные и сложно-смешанные удобрения в зависимости от того, каким способом они производятся. Кроме того, необходимо отметить, что комплексные удобрения выпускаются и в твердом, и в жидком состоянии. **Сложные удобрения** получают в результате химических процессов. **Смешанные удобрения** – это механические смеси заранее изготовленных сухих удобрений в виде порошков или в виде гранул. **Сложно-смешанные удобрения** получают мокрым способом, при этом производят смешение твердых удобрений с предварительно подготовленной смесью газообразного аммиака с жидкостями (например, с минеральными кислотами, аммиакатами, плавамазотнокислого аммония).

В промышленности производится множество различных марок комплексных удобрений, они отличаются друг от друга количественным содержанием и соотношением основных питательных элементов. Состав удобрений принято обозначать кратко.

Содержание основных питательных элементов обозначают цифрами, между которыми ставятся знаки тире. В краткой записи первая цифра относится к массовой доле азота (N) в процентах, вторая – пентаоксидафосфора (P_2O_5), третья – оксида калия (K_2O). Если в комплексном удобрении отсутствует один из трех питательных элементов, то вместо него ставят нуль. Проиллюстрируем пример краткой записи состава комплексного удобрения: если в комплексном удобрении содержится 10%N, 10% P_2O_5 и 10% K_2O , то сокращенно можно написать 10-10-10; а если в удобрении только азот (10%) и фосфор в пересчете на P_2O_5 (15%) то краткая запись выглядит так: 10-15-0.

Соотношение основных действующих элементов – калия, азота и фосфора в удобрениях также обозначают цифрами. При этом содержание азота принимают за единицу. В удобрении, в котором содержание азота, фосфора и калия было 10-10-10 указанных питательных веществ 1:1:1, а во втором примере, в двойном удобрении 1:1,5:0.

Обычно, если соотношение основных действующих питательных элементов в комплексных удобрениях отвечает тем требованиям, которые сельское хозяйство предъявляет к ним, то удобрения называются сбалансированными. Наиболее широко распространены 12 марок сбалансированных комплексных удобрений. А из 12 марок большое значение имеют удобрения, в которых соотношения азота, фосфора и калия составляют 1:1:1, 1:1:0,5, 1:1,5:1, 1:4:0, 0:1:1. Варируя соотношения действующих питательных веществ в комплексных удобрениях можно во-первых, расширить области их применения, а во-вторых, можно более точно и рационально подбирать составы для определенных видов сельскохозяйственных культур в зависимости от конкретных условий их выращивания. В этой связи расширенное использование комплексных удобрений считается более целесообразным и более эффективным по сравнению с простыми удобрениями. Важно, что комплексные удобрения относятся к высококонцентрированным, содержание питательных элементов в них колеблется в интервале 30-70% и больше. Благодаря высокому содержанию основных действующих элементов, масса применяемых удобрений меньше и в этой связи существенно умень-

шаются расходы на транспортировку, хранение и внесение удобрений в почву. К тому же агрохимическая эффективность тройных комплексных удобрений во многих случаях намного выше, чем у эквивалентных смесей одинарных удобрений.

Безусловно, ассортимент комплексных удобрений достаточно широк и в связи с развитием науки он постоянно расширяется. Динамика изменения ассортимента комплексных удобрений приведена в таблице 26.

Таблица 26

Ассортимент комплексных удобрений и динамика его изменения (в %)

Сложные удобрения	1970 г.	1980 г.	1985 г.
Аммофос	47,7	52,3	42,5
Нитроаммофоска	15,0	12,4	27,2
Нитроаммофос			
Нитрофоска	35,3	28,2	17,5
Нитрофос			
Жидкие комплексные удобрения	0,4	5,9	11,8
Кристаллин	-	0,3	0,5
Сложно-смешанные удобрения	1,6	0,9	0,5

В настоящее время одним из важнейших универсальных комплексных удобрений является аммофос. Он широко применяется непосредственно как удобрение и кроме того, для составления уравновешенных тукосмесей.

5.2. Сложные удобрения

К сложным удобрениям относятся аммофос и диаммофос (получаются взаимодействием фосфорной кислоты с аммиаком); нитроаммофос и нитроаммофоска (получаются переработкой фосфорной и азотной кислот); нитрофосфаты (получаются разложением природных фосфатов азотной кислотой).

5.2.1. Аммофос и диаммофос.

Состав и общая характеристика

Аммофос и диаммофос – сложные удобрения на основе фосфорной кислоты, они являются двойными азотно-фосфорными удобрениями. Получаются при нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком. Основным веществом, содержащим питательные элементы в составе аммофоса является моноаммонийфосфат $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и 10% диаммонийфосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; в составе диаммофоса преимущественно диаммонийфосфат. В технических продуктах в виде примесей содержатся серноокислый аммоний, фосфорнокислые железо, алюминий, магния и др., Количество содержание их и состав определяются степенью загрязнения фосфорной кислоты, служащей исходным реагентом.

Известно, что фосфорная кислота является трехосновной кислотой и диссоциирует ступенчато, в этой связи и нейтрализация ее аммиаком происходит последовательно по ступеням и постепенно образуются моноаммоний-, диаммоний- и триаммонийфосфаты, у которых и физико-химические свойства различаются. В таблице 26 приведены свойства фосфата и гидрофосфатов аммония.

Моноаммонийфосфат или дигидрофосфат аммония является устойчивой негигроскопической солью с температурой плавления $190,5\text{ }^\circ\text{C}$, растворимость ее в воде высокая. Диаммонийфосфат или гидрофосфат аммония при нагревании до $70\text{ }^\circ\text{C}$ легко разлагается; растворимость в воде хорошая и благодаря структуре, подвергается частично гидролизу. Триаммонийфосфат или ортофосфат аммония – соединение неустойчивое, разлагается даже при температуре окружающей среды ($30\text{--}40\text{ }^\circ\text{C}$) с выделением аммиака, в этой связи в качестве удобрения не применяется. Необходимо отметить, что физико-химические свойства соединений достаточно хорошо отражаются на свойствах удобрений, в качестве которых они применяются и их усвояемости на почвах.

Аммофос – самое распространенное, широко применяемое сложное удобрение. Это связано с тем, что его агрохимическая эффективность очень высокая и он хорошо совмещается при

внесении в почву с другими удобрениями. Агротехнические качества и физико-химические свойства аммофоса позволяют и способствуют на его основе получать смешанные удобрения с заданным соотношением питательных веществ, причем соотношения можно варьировать по необходимости и в соответствии с требованиями. К тому же аммофос можно производить из бедных фосфоритовых руд (с содержанием 24-26% P_2O_5). Выпускаемый в промышленности аммофос имеет марки А и Б. Аммофос марки А получают из фосфорной кислоты, в качестве исходного сырья используют апатитовый концентрат. Аммофос марки Б получают из фосфоритов при взаимодействии с фосфорной кислотой. Обычно аммофос выпускают в гранулированном виде, к нему предъявляются технические требования, которые в таблице 28. Ионы NH_4^+ в почве подвергаются нитрификации, почва при этом подкисляется, поэтому аммофос относят к физиологически кислым удобрениям. Особенностью аммофоса является то, что его агрохимическая эффективность проявляется на почвах с любыми свойствами и особенно на черноземных и каштановых. В основном аммофос используется для почв под технические культуры. Имея высокую растворимость в воде, аммофос применяется для подкормки овощей, плодовых и зерновых культур. Но в то же время необходимо заметить, что в качестве удобрения для непосредственного внесения в почву используется только определенная часть выпускаемого аммофоса, а преимущественная его масса идет на приготовление смешанных удобрений с уравновешенным составом.

Таблица 27

Свойства фосфатов аммония

Соединение	Растворимость при 20 °С, масс. %	Давление паров NH_3 , Па		рН 0,1 н. раствора	Состав, %	
		при 100 °С	при 125 °С		NH_5	P_2O_5
Моноаммоний-фосфат	40,3	0	6,67	4,4	14,8	61,6
Диаммоний-фосфат	71,0	667	3990	7,8	25,7	53,7
Триаммоний-фосфат	17,7	85600	157000	9,0	32,3	47,7

Основное предназначение диаммофоса – применение его в качестве кормового средства. В промышленных условиях кормовой диаммофос производят с использованием термической или обесфторенной экстракционной фосфорной кислоты. В его составе должно быть $52 \pm 1\%$ пентаоксида фосфора (P_2O_5) и около 19% N (не менее), в таких формах, которые бы были растворимы в 0,4%-ном растворе хлористоводородной кислоты (HCl). В качестве вредных примесей в составе кормового диаммофоса допускается не более 0,006% As, 0,002% тяжелых металлов (в пересчете на свинец) и не более 0,1% F.

Диаммофос, применяющийся в некоторых случаях в качестве удобрения, производят в гранулированном виде и в ограниченных количествах, в его составе должно быть $52 \pm 1\%$ пентаоксида фосфора (P_2O_5) и $19 \pm 1\%$ азота.

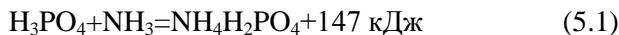
Таблица 28

Требования к качеству аммофоса

Показатели	Марка А		Марка Б	
	высший сорт	1-й сорт	высший сорт	1-й сорт
Содержание, масс. %, не менее				
P_2O_5 усв.	52	50 ± 1	44	42 ± 1
P_2O_5 вод.	48	46	36	34
N	12 ± 1	12 ± 1	11-1-1	10 ± 1
вода, не более	1,0	1,0	1,0	1,0
Гранулометрический состав, %				
гранулы размером менее 1 мм, не более	3	5	3	5
гранулы размером от 1 до 4 мм, не менее	95	90	95	90
гранулы размером более 6 мм	Отсутствие			
Статическая прочность гранул, МПа	3	3	3	3
Рассыпчатость, %, не менее	100	100	100	100

5.2.2. Физико-химические основы производства аммофоса и диаммофоса

В промышленных условиях аммофос и диаммофос получают взаимодействием фосфорной кислоты и газообразного аммиака (реакции 5.1 и 5.2).



Моноаммонийфосфат или дигидрофосфат аммония (аммофос) синтезируется при соотношении молей аммиака (NH_3) и фосфорной кислоты (H_3PO_4), равном 1, а диаммонийфосфат или гидрофосфат аммония (диаммофос) – при соотношении, равном 2. При проведении реакции получения аммофоса аммиак добавляют в избытке (соотношение 1,1), в этой связи в составе целевого продукта содержится до 10% диаммонийфосфата (гидрофосфата аммония).

В процессе взаимодействия экстракционной фосфорной кислоты с аммиаком с целью получения аммофоса образуется пульпа, представляющая собой сложную солевую смесь. В ее составе содержатся фосфаты аммония, сернокислый аммоний, кроме того, гидрофосфаты кальция, магния $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ортофосфаты алюминия и железа $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кремнефторид аммония $(\text{NH}_4)_4\text{SiF}_6$ и комплексные соединения типа $\text{Fe}_3\text{NH}_4\text{H}_6(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Fe}, \text{Al})\text{NH}_4\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{F}(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Гидрофосфаты кальция и магния цитратнорастворимы, поэтому они легко усваиваются растениями. Ортофосфаты железа и алюминия растворяются в 2%-ной лимонной кислоте, они усваиваются растениями на 40-50%. Трудности возникают с содержащимися в аммофосе комплексными соединениями, так как они являются нерастворимыми и в этой связи значительно уменьшают количественное содержание усвояемого пентаоксида фосфора. Наличие в составе ионов алюминия, железа, фосфат-ионов по всей вероятности способствуют смещению равновесия в системе и переходу растворимой формы фосфат-ионов в труднорастворимое состояние.

Следует отметить, что усвояемость аммофоса напрямую зависит от количественного содержания примесей, которое в свою очередь, зависит от качественного состава исходного сырья (в особенности присутствия примесей в исходной фосфорной кислоте) и ряда других факторов (концентрации фосфорной кислоты, температуры процесса и др.)

Остановимся на влиянии некоторых факторов. Если проводить процесс при низких значениях pH, то наблюдается нежелательное образование комплексных соединений (выше было отмечено, что они влияют на усвояемость аммофоса растениями). В этой связи целесообразно вести процесс взаимодействия фосфорной кислоты с аммиаком при $\text{pH} > 3$. При проведении процесса с использованием достаточно чистой фосфорной кислоты (полученной из апатитового концентрата), pH смеси регулируют таким образом, чтобы его значение не превышало 4,5. А если применяется более загрязненная фосфорная кислота (например, полученная из фосфоритов Каратау), то pH необходимо поддерживать в пределах 5,0-5,5.

На практике технологический режим поддерживают таким, чтобы образующаяся в смесителях (нейтрализаторах) пульпа была подвижной. Если вязкость смеси (пульпы) высокая, то она с трудом перекачивается насосами и поглощение аммиака протекает очень медленно, с затруднениями. На вязкость аммофосной пульпы влияет концентрация исходной фосфорной кислоты (необходимо отметить, что концентрированная фосфорная кислота обладает высокой вязкостью). Кроме того на вязкость пульпы влияет растворимость фосфатов аммония, температура и некоторые другие факторы.

Для того, чтобы подобрать оптимальный режим параметров при взаимодействии фосфорной кислоты с аммиаком (нейтрализации) проведен графический анализ процесса в системе $\text{NH}_3\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$. Необходимо подобрать такие условия, чтобы образовалась текучая пульпа и содержание твердой фазы в ней было незначительно. Для проведения графического анализа построена диаграмма (рисунок 26). На данной диаграмме отражен процесс нейтрализации аммиаком фосфорной кислоты с концентрацией 30 и 54%, температура равна 75 °C, давление атмосферное. Получена изотерма растворимости. Область, расположенная ниже кривой изотермы растворимости охватывает условия образования ненасыщенных растворов фосфатов аммония, а выше изотермы растворимости образуются пересыщенные растворы и происходит кристаллизация фосфатов аммония. Точки, расположенные на прямых P_1R_2 и P_2L_1 отражают состав нейтрализованной пульпы.

Из графика видно, что при использовании для получения аммофоса достаточно разбавленной фосфорной кислоты (30% P_2O_5) или 41,4% H_3PO_4 (соответствует точке P_I) процесс можно полностью проводить в смесителях, так как точка состава нейтрализованной пульпы R_3 находится в области ненасыщенных растворов, а это означает, что пульпа обладает достаточно высокой подвижностью.

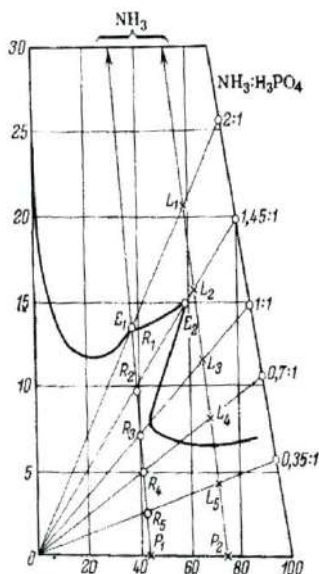


Рис. 26. Диаграмма системы $\text{NH}_3\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при 75°C :

E_I – эвтоническая точка состава раствора, насыщенного солями $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4)_3\text{HPO}_4$, и $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$; точка К – солями $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; точка P_I – концентрация исходной H_3PO_4 – 41,4% (30% P_2O_5); точка P_2 – 74,5% H_3PO_4 (54% P_2O_5), точки R_1 – R_5 и L_1 – L_5 , – соответственно составы нейтрализованных комплексов при мольных соотношениях NH_3 : H_3PO_4 от 0,35 до 2

А если процесс ведут с использованием концентрированной фосфорной кислоты (54% P_2O_5 или 74,5% H_3PO_4), то это соответствует точке P_2 (точке L_3 – точка нейтрализованной пульпы) в производстве аммофоса. А в производстве диаммофоса (точка

L_1). В этом случае получается очень густая малоподвижная масса, так как точки L_3 и L_I , отражающие составы нейтрализованных комплексов находятся в области пересыщенных растворов. В таких условиях формируются плохо растворимые фосфаты аммония, в этой связи нейтрализацию концентрированной фосфорной кислоты проводят стадийно. В процессе получения аммофоса первая стадия проводится в смесителях до соотношения молей $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,5-0,6$. А в производстве диаммофоса первая стадия проводится до соотношения молей аммиака и фосфорной кислоты $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1,4$. Такие соотношения молей способствуют достаточно высокой растворимости образующихся продуктов и пульпа становится подвижной.

Вторая стадия осуществляется в барабанах, при этом производят одновременно и гранулирование аммофоса и диаммофоса.

Процесс взаимодействия фосфорной кислоты с аммиаком протекает с выделением тепла, поэтому необходимый температурный режим ($80-125\text{ }^\circ\text{C}$) поддерживается за счет тепла самого процесса. Точное значение температуры зависит от концентрации нейтрализуемой в данном процессе фосфорной кислоты. Если по каким-то причинам температура в реакторе повышается, то может произойти разложение фосфатов, а также потере аммиака. Кроме того тепло, выделяемое реакцией, способствует испарению воды из пульпы (это, в свою очередь приводит к сгущению пульпы).

5.2.3. Технологические схемы производства аммофоса

Для получения аммофоса в промышленных условиях разработаны и применяются разнообразные схемы. Перечислим эти схемы.

1) Схема, основанная на применении разбавленной экстракционной фосфорной кислоты с концентрацией 19-30% в пересчете на P_2O_5). Варианты процесса:

- а) сушка пульпы в распылительной сушилке и последующая грануляция порошкообразного аммофоса;
- б) упаривание аммонизированной пульпы в вакуум-выпарных аппаратах, грануляция и сушка целевого продукта в барабанном грануляторе сушилке – аппарате БГС;

в) сушка пульпы и грануляция аммофоса в распылительной с кипящим слоем сушилке-грануляторе (сокращенно РКСГ).

2) Схема, основанная на применении концентрированной (упаренной) фосфорной кислоты (до 54% P_2O_5). Варианты процесса:

а) грануляция и сушка целевого продукта в аммонизаторе-грануляторе (сокращенно АГ);

б) самоиспарение (за счет тепла, выделяемого химической реакцией) предварительно нейтрализованной под давлением пульпы с грануляцией и сушкой аммофоса в барабанном грануляторе сушилке-холодильнике (БГСХ).

Кроме того, схемы получения аммофоса в промышленности делятся на ретурные и безретурные. Ретурные схемы отличаются тем, что в них отношение ретура и готовой продукции не менее 4, а в безретурных или малоретурных это отношение не больше единицы.

Широкое распространение получила в промышленных условиях безретурная схема, которая основана на применении разбавленной фосфорной кислоты, осуществляющаяся путем упарки пульпы, грануляции и сушки продукта в аппарате БГС. Еще одна схема, освоенная в промышленных масштабах – это ретурная схема с аппаратом АГ с применением упаренной экстракционной фосфорной кислоты. Указанные схемы отличаются тем, что в них водооборот осуществляется в замкнутом режиме и приняты меры, обеспечивающие наименьшее количество выбросов аммиака и фтора в окружающую среду.

Схемы получения аммофоса и по мощности, и по аппаратурному оформлению относятся к высокотехнологичным.

Получение диаммофоса осуществляют из концентрированной фосфорной кислоты с использованием аппарата АГ так же, как в производстве аммофоса и включается в схему вакуум-кристаллизаторов.

Схема с распылительной сушилкой. Суть данной схемы заключается в том, что экстракционная фосфорная кислота с концентрацией 22-29% P_2O_5 взаимодействует с аммиаком в двух – трех сатураторах, снабженных мешалками. В процессе значение pH доводят до 4,5-5,0. Получается аммофосная пульпа, ко-

торую подвергают сушке в распылительной сушилке. Сушку осуществляют горячими топочными газами, начальная температура которых равна 600-650 °С. После сушки порошкообразный аммофос поступает на грануляцию мокрым способом, которая проводится в двухвальном смесителе и окаточном барабане. Грануляцию могут проводить и сухим способом на валковых прессах. Влажные гранулы сушат, сортируют на грохотах и охлаждают традиционными способами. Распылительная сушилка обладает рядом недостатков: производительность ее невысокая, она требует большого расхода энергии, оборудование сложное, в этой связи эта схема стала непреспективной.

Схема с упаркой пульпы в выпарных аппаратах и с грануляцией в аппаратах БГС. Достаточно эффективной схемой представляется технологическая схема получения аммофоса, освоенная в промышленности, с упаркой аммофосной пульпы в вакуум-выпарных аппаратах и с грануляцией в аппарате БГС (показана на рисунке 27). Аппарат БГС обладает большой удельной производительностью, малой ретурностью (до 1). Эта схема отличается тем, что можно использовать малоконцентрированную экстракционную фосфорную кислоту (19-21% P_2O_5), полученную из фосфоритов Каратау.

До начала процесса фосфорная кислота обесфторивается методом выделения кремнефторида натрия в осадок. Применение предварительно обесфторенной (до содержания 0,5% HF) фосфорной кислоты способствует улучшению качества аммофоса, а также упрощению очистки выделяемых газообразных соединений.

Взаимодействие предварительно обесфторенной экстракционной фосфорной кислоты с концентрацией 19-21% P_2O_5 с аммиаком (реакция нейтрализации) проводится до значения $pH = 4,7-5,2$ в скоростном аммонизаторе – испарителе (сокращенно САИ) 3. Процесс длится в данном аппарате 2-3 мин. В течение процесса температура пульпы повышается до 100-105 °С, в этой связи испаряется часть воды, которая была в составе фосфорной кислоты.

После аппарата САИ аммофосная пульпа через сборник 7 направляется поступает в выпарной аппарат 1, в котором

происходит упаривание. Влажность при этом уменьшается от 58-75 до 23-38%.

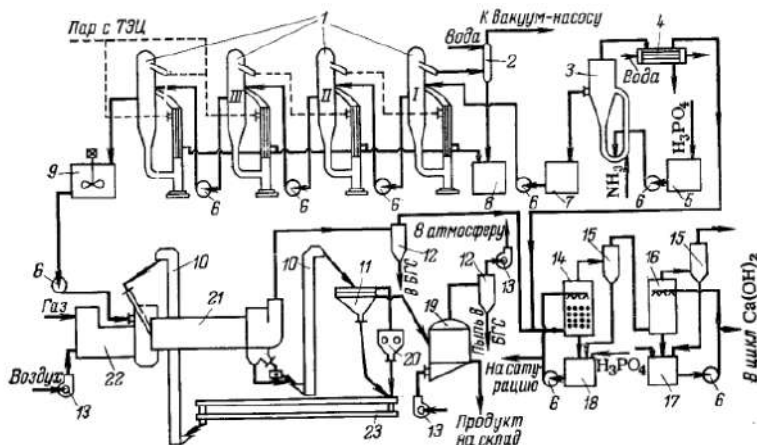


Рис. 27. Технологическая схема получения аммофоса с выпариванием пульпы, сушкой и гранулированием в аппарате БГС:

- 1 – выпарные аппараты; 2 – барометрический конденсатор;
- 3 – скоростной аммонизатор-испаритель; 4 – теплообменник;
- 5 – сборник аммофосной пульпы; 8 – емкость для конденсата и воды;
- 9 – сборник упаренной пульпы; 10 – элеваторы; 11 – грохот; 12 – циклоны;
- 13 – вентиляторы; 14 – абсорбер с плавающей насадкой; 15 – брызгоуловитель;
- 16 – полая башня; 7 – циркуляционный бак для воды или известкового молока; 18 – рециркуляционный бак для фосфорной кислоты;
- 19 – холодильник КС; 20 – молотковая дробилка; 21 – аппарат БГС;
- 22 – топка; 23 – вибротранспортер

Общая поверхность выпарного аппарата равна 880 м², он составлен из трех корпусов и доупаривателя. Корпуса и доупариватель снабжены греющими камерами. В греющие камеры доупаривателя и корпуса III подают свежий пар под давлением 0,3-0,6 МПа. В греющие камеры корпусов II и I подают соковый пар. От сокового пара образуется конденсат, он поступает в сборник. Этот конденсат применяют в процессе промывки фосфогипса в цехе производства экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Также могут его использовать для испарения жидкого аммиака. Для того, чтобы при упаривании вязкость пульпы не

увеличилась, температуру в доупаривателе поддерживают равной 116-119°C, а давление 213-223 кПа.

Пульпа после упаривания поступает в сборник *9*, *снабженный мешалкой* и обеспеченный обогревом, а после сборника направляется в аппарат БГС *21* на грануляцию и сушку. Сушка проводится топочными газами, температура их на входе 600-650 °С, а на выходе 90-100 °С. Температура целевой продукции после грануляции 80-85 °С, остаточная влажность составляет 0,5-1,0%.

Высушенный аммофос сортируют на двухситном грохоте *11*. Крупные частицы подвергаются измельчению в дробилке *20*, *затем объединяются* с мелкой фракцией и как ретур возвращаются в аппарат БГС. Фракция аммофоса с размерами гранул 1-4 мм в качестве товарной целевой продукции охлаждается воздухом в аппарате КС *19* до 40-45°C, *после этого отправляется* на хранение.

В некоторых случаях можно применять другой вариант аппарата БГС, в нем проводится также и охлаждение гранул (БГСХ). В данном случае газообразные вещества, выделяемые из аппаратов САИ и БГС подвергаются двухступенчатой очистке от фтора и аммиака в абсорберах, снабженных плавающей насадкой (АПН) *14* и в полый башне *16*. Аппарат АПН орошают обесфторенной фосфорной кислотой. Она затем через систему абсорбции поступает на нейтрализацию в САИ. Во второй ступени абсорбции фтора орошение проводят 0,5-2%-ным раствором известкового молока или водой. Газообразные выделения после аппарата КС и БГС проходят сухую очистку от пыли в циклонах *12* (перед тем как поступают на мокрую очистку).

Схемы с применением аппарата АГ

Производство фосфатов аммония по схеме с применением аммонизатора-гранулятора связана с необходимостью выпаривания экстракционной фосфорной кислоты, получаемой из апатитового концентрата дигидратным или полугидратным способом до содержания пентаоксида фосфора 50-54%. Назначение

этой операции – выделение воды и до 80% газообразных соединений фтора. Выделенный фтор утилизируется в виде раствора H_2SiF_6 , а из обесфторенной кислоты получается продукция высокого качества.

Схема производства аммофоса с применением аппарата АГ приведена на рисунке 28. Фосфорная кислота нейтрализуется газообразным аммиаком в две стадии: сначала в двух сатураторах 1 последовательно до мольного соотношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,35-0,5$ ($\text{pH}=2,5$) и $0,5-0,75$ ($\text{pH}=3,5$), затем в аммонизаторе-грануляторе 3 до отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1 - 1,05$.

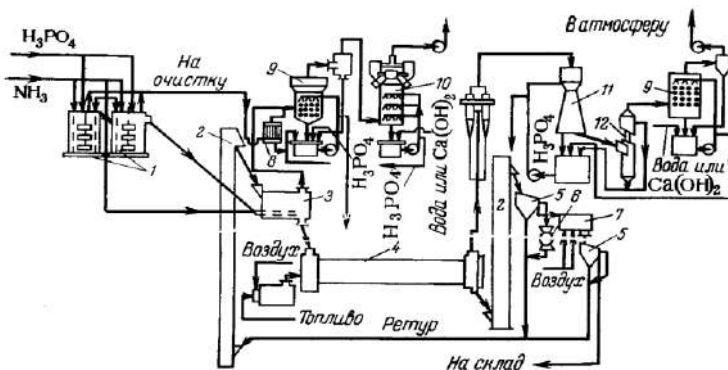


Рис. 28. Схема производства аммофоса из концентрированной экстракционной фосфорной кислоты с гранулированием в аппарате АГ

- 1 – нейтразаторы H_3PO_4 , 2 – элеваторы, 3 – аммонизатор-гранулятор, 4 – барабанная сушилка, 5 – грохот, 6 – дробилка, 7 – холодильник, 8 – поверхностный конденсатор, 9 – абсорберы с плавающей насадкой (первая ступень абсорбции), 10 – полая башня (вторая ступень абсорбции), 11 – абсорбер Вентури, 12 – брызгоуловитель

Температура пульпы, поступающей в аппарат АГ, 120-125 °С. Вместе с пульпой в аппарат АГ вводится ретурный продукт (4-6 т на 1 т товарного аммофоса) с температурой 70 °С. За счет нейтрализации в сатураторах испаряется 20-25% и в аммонизаторе-грануляторе – около 50% воды; содержание влаги в пульпе после сатураторов достигает 17-18%, а на выходе из аппарата АГ 2,5-3,5%.

Аммонизатор-гранулятор представляет собой барабан диаметром 4 м и длиной 6 м, вращающийся с частотой 10 об/мин. Благодаря вращению барабана одновременно с нейтрализацией и подсушкой происходит окатывание (гранулирование) материала с образованием 50-70% товарной фракции гранул.

Окончательное высушивание гранул до влажности 0,5-1% происходит в прямоточном сушильном барабане 4. Топочные газы поступают на сушку при 250-350 °С, на выходе их температура снижается до 105-115 °С. Высушенный аммофос выходит из барабана при 75- 90 °С, после чего гранулы сортируются по крупности на двухситном грохоте 5, крупные частицы подвергаются измельчению в дробилке 6 и вместе с мелкой фракцией составляют ретурный материал. Товарная фракция охлаждается в аппарате КС 7 и упаковывается.

Контрольные вопросы

1. Какими отличительными особенностями обладает аммофос как удобрение?
2. Какие принципы необходимо учитывать при выборе режима технологии нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком для получения аммофоса?
3. Какова причина ведения процесса нейтрализации в две стадии при получении фосфатов аммония (необходимо объяснить, пользуясь диаграммой на рисунке 24).
4. Почему необходимо проводить предварительное обесфторивание фосфорной кислоты при получении аммофоса?
5. Чем обеспечивается высокая интенсивность процесса при небольших потерях аммиака?
6. Опишите схему с применением аммонизатора-гранулятора?

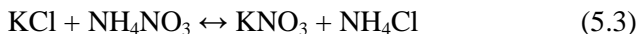
5.3. Сложные удобрения на основе фосфорной и азотной кислот

5.3.1. Общая характеристика нитроаммофоса и нитроаммофоски

Названия сложных удобрений «нитроаммофос» и «нитроаммофоска» составлены в зависимости от названий солей и эле-

ментов, входящих в их состав (нитраты, фосфаты, аммоний-ионы, ионы калия). Отличительными свойствами нитроаммофоса и нитроаммофоски является то, что они содержат больше азота, чем аммофос. Азотсодержащие вещества (например, азотная кислота или нитрат аммония) для того, чтобы удобрение отвечало требованиям по содержанию азота (уравновешенное по азоту) добавляют к удобрениям на стадии аммонизации фосфорной кислоты или перед тем как продукт отправляется на грануляцию.

Нитроаммофоска – это тройное комплексное удобрение, в его состав входит в качестве третьего действующего элемента калий, он добавляется в виде хлорида калия. При добавлении KCl частично взаимодействует с азотнокислым аммонием (реакция 5.3).



Полученные в результате реакции 5.3 нитрат калия (KNO_3) и хлорид аммония (NH_4Cl), слабее притягивают воду по сравнению с исходными компонентами, в этой связи физические свойства целевого продукта – нитроаммофоски улучшаются, он получается менее гигроскопичным.

Нитроаммофос и нитроаммофоска в готовом виде являются гранулами светло-серого или розоватого цвета, они подвержены слеживаемости. Для того, чтобы улучшить качество гранул по слеживаемости, их подвергают кондиционированию различными нейтрализующими добавками: диатомитом, тальком, кизельгуром и др. В промышленности нитроаммофос получают трех марок. В таблице 29 приведены требования к качеству нитроаммофоса).

Таблица 29

Требования к качеству нитроаммофоса

Показатели	Марки		
	А	Б	В
1	2	3	4
N-P ₂ O ₅ -K ₂ O, масс.% не менее	23-23-0	16-24-0	25-20-0
N: P ₂ O ₅ : K ₂ O, масс. %	1:1:0	1:1,5:0	1:0,8:0

Глава 5. Комплексные удобрения

1	2	3	4
Содержание, масс. % P_2O_5 вод, не менее воды, не более	95 1,5	95 1,5	95 1,5
Гранулометрический состав, % Гранулы размером 1-4 мм, не менее	90	90	90
Гранулы размером 4-5 мм, не более	5	5	5
Гранулы размером менее 4 мм, не более	5	5	5

Нитроаммофоска в зависимости от соотношения действующих питательных компонентов выпускается двух марок А и Б: в нитроаммофоске марки А соотношение азота, фосфора и калия ($N:P_2O_5:K_2O$) составляет 1:1:1. В нитроаммофоске марки Б соотношение этих элементов равно 1:1,5:1,5. Требования, предъявляемые к выпускаемой промышленностью нитроаммофоске приведены в таблице 30.

Таблица 30

Требования к качеству нитроаммофоски

Показатели	Марка А	Марка Б
Содержание, масс. % Основных питательных компонентов, не менее	51	51
азота (N)	17±1	17±1
общего пентаоксида фосфора (P_2O_5), %	17±1	19±1
в том числе P_2O_5 вод, не менее	15	15
калия (K_2O)	17±1	19±1
воды, % не менее	1,0	1,0
Гранулометрический состав, % гранул размером менее 1 мм, не более	3	3
гранул размером менее 4 мм, не менее гранул размером менее 6 мм	94 Отсутствие	94
Статическая прочность гранул, МПА, не менее	3	3

5.3.2. Технологические схемы производства нитроаммофоса и нитроаммофоски

В настоящее время нитроаммофос в основном производят с использованием безретурной схемы с грануляцией из расплава, схема представлена на рисунке 29.

Процесс осуществляется следующим образом: экстракционная фосфорная кислота после упаривания до 54% P_2O_5 подается в смеситель 1, сюда же подается азотная кислота с концентрацией 47%. Смесь хорошо перемешивают, затем направляют в барботирующий нейтрализатор 3, в который подают газообразный аммиак. Реакция в нейтрализаторе 3 протекает при температуре 115-120 °С до достижения значения $pH=2,8-3,2$. В растворе происходит образование моноаммонийфосфата, вместе с ним формируется и нитрат аммония. В то же время пульпа упаривается и содержание влаги уменьшается до 24%. Далее производится упаривание пульпы до влажности 2,5% воды, при этом пульпа доходит до состояния плава, этот процесс протекает в вакуумном аппарате для выпаривания 5. Температура равна 170 °С и остаточное давление составляет 29,4 кПа. Для обогрева выносной греющей камеры выпарного аппарата подается пар под давлением 1,3-1,5 Мпа.

Полученный плав нитроаммофоса направляется в обогреваемый сборник 22, в котором смешивается с ретуром, затем через напорный бак 6 и смеситель 7 смесь идет в корзину гранулятора 19. Корзина гранулятора вращается, плав при этом разбрызгивается по сечению грануляционной башни. В то же время навстречу брызгам подается воздух, брызги охлаждаются до 90 °С и застывают в виде гранул. После этого гранулы охлаждаются воздухом до 40-45 °С в барабане 25 и переправляются с помощью элеватора 15 на грохот 14, где происходит рассев.

Фракция гранул с размерами частиц 1-4 мм поступает барабан 26, опудривается. Для опудривания применяется нейтрализующий мелкодисперсный материал. После опудривания эта фракция в качестве товарной целевой продукции упаковывается. Влажность гранул после охлаждения и кондиционирования доходит до 1%.

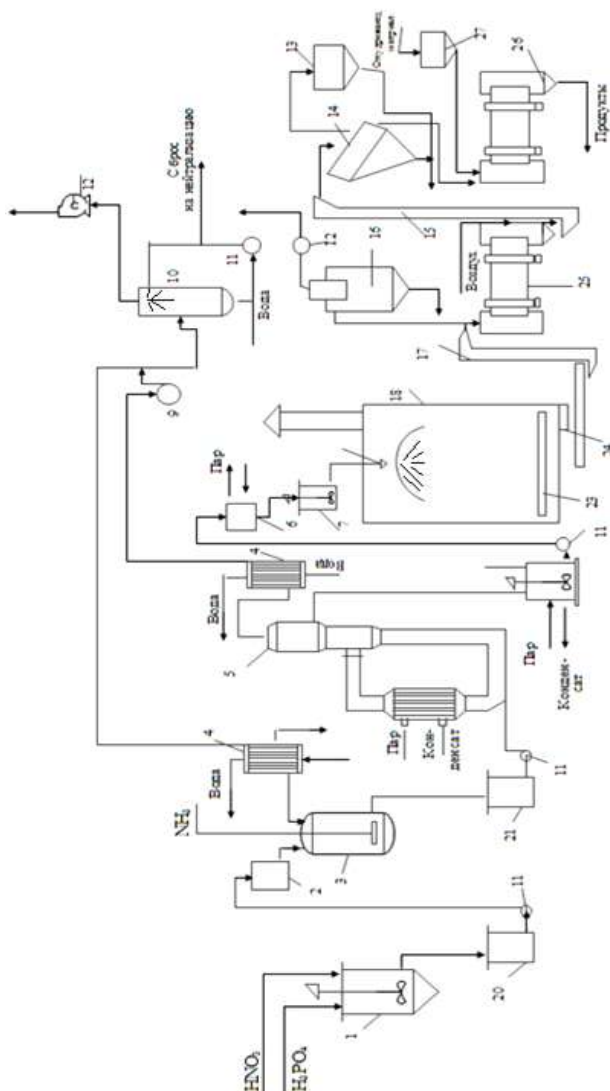


Рис. 29. Безрентгеновая схема производства нитроаммофоса из расплава:

- 1 – смеситель кислот; 2, 6 – насосные баки; 3 – нейтритализатор; 4 – конденсатор;
 5 – выпарной аппарат с выносной греющей камерой; 7 – смеситель; 8, 12 – вентиляторы; 9 – вакуум-насос;
 10 – абсорбер; 11 – центробежные насосы; 13 – дробилка; 14 – грохот; 15, 17 – элеваторы; 16 – циклон;
 18 – грануляционная башня; 19 – гранулятор; 20-22 сборники; 23-скребок; 24 – ленточный конвейер;
 25 – охлаждающий барабан; 26 – барабан кондиционер; 27 – бункер

Гранулы с более крупными размерами подвергаются измельчению в дробилке 13, объединяются с мелкими гранулами и возвращаются в качестве ретурного материала в сборник 22, в котором смешиваются с плавом.

Из нейтрализатора и аппарата для выпаривания выделяются газы, в составе которых содержится аммиак, часть их конденсируется в конденсаторах 4 совместно с парами воды, после этого осуществляется промывка этих газов в абсорбере 10. Из охлаждающего барабана воздухом увлекается нитроаммофос в виде пыли, которая улавливается в циклоне 16 и переправляется в сборник 22.

В данной схеме очень мало образуется ретура, это относится к ее достоинствам (всего около 5% от массы готовой целевой продукции).

Получение нитроаммофоски. нитроаммофоску производят по ретурной схеме с грануляцией в аммонизаторе-грануляторе (аппарате АГ). Технологическая схема аналогична схеме производства аммофоса. Азот, как компонент удобрения, для оптимизации его состава вводится в виде плава аммиачной селитры на стадии гранулирования. Следует отметить, технологическая схема (рисунок 30) получения нитроаммофоски осуществляется в несколько стадий: 1) получение аммофоса в виде пульпы; 2) получение плава аммиачной селитры, грануляция и сушка.

Процесс получения аммофосной пульпы осуществляется следующим образом: предварительно упаривают экстракционную фосфорную кислоту до содержания 47-52% P_2O_5 . Затем производят ее нейтрализацию газообразным аммиаком. Нейтрализация проводится в аппаратах 1, продолжительность ее составляет 1,5-2 ч. Температура в первом нейтрализаторе поддерживается равной 105-110 °С, а соотношение молей аммиака (NH_3) и фосфорной кислоты (H_3PO_4) должно быть равно 0,35. Во втором нейтрализаторе температура поддерживается равной 120-125 °С, а соотношение молей взаимодействующих реагентов – 0,7.

Получение плава аммиачной селитры проводится следующим образом: в аппарате ИТН 17 осуществляется нейтрализация азотной кислоты газообразным аммиаком проводят, температура при этом равна 110-135 °С. Получается раствор аммиачной

селитры, проводится донейтрализация, затем упаривание аммиачной селитры в аппарате 16 пленочного типа до тех пор, пока концентрация NH_4NO_3 не станет равной 95-97%.

Выше было приведено описание процесса взаимодействия фосфорной кислоты с аммиаком с получением аммофосной пульпы. Эту пульпу из нейтрализаторов 1 направляют в аммонизатор-гранулятор (АГ) 14. В то же время в АГ 14 поступает плав аммиачной селитры из сборника 15, кроме того сюда же поступаю хлорид калия, ретур и газообразной аммиак. При этом мольное соотношение $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ поддерживается равной 1,04.

В аппарате АГ кроме нейтрализации и грануляции производится сушка гранул. Тепло поступает от протекающих экзотермических химических реакции. В данной схеме образуется небольшое количество ретура (в пределах 5-10 т/т готовой продукции).

После аммонизатора-гранулятора гранулы нитроаммофоски имеют температуру 105°C , влажность 1,3-1,5%. Они направляются в барабанную сушилку 13. Сушка проводится до влажности 0,5% топочными газами, температура их на входе 180°C , на выходе 110°C . После сушки продукт сортируют на грохоте 8. Фракция с размерами частиц 1-4 мм подвергается охлаждению до $35-45^\circ\text{C}$ в холодильнике 9, затем ее рассеивают, кондиционируют в барабане 11 и направляют на упаковку. Более крупные гранулы направляют на измельчение в дробилке 12, объединяют с мелкой фракцией и отправляют снова на грануляцию в качестве ретура.

Необходимо отметить, что в производстве нитроаммофоски также, как и в производстве других удобрений образуются отходящие газы. В них содержится до $0,1 \text{ г/м}^3$ фтора, 2 г/м^3 аммиака и пыль. Для обеспечения защиты окружающей среды газы подвергают очистке в абсорберах 3 (представляют собой полые скоростные скрубберы). Абсорберы работают в замкнутом технологическом режиме, в них используются жидкости, участвующие в технологии (чаще вода, подкисленная фосфорной кислотой). После очистки газы выбрасываются в атмосферу с составом, не представляющим опасность для окружающей среды: в них содержится не более не более $0,05 \text{ г/м}^3$ фтора, $0,09 \text{ г/м}^3$ аммиака и $0,1 \text{ г/м}^3$ пыли.

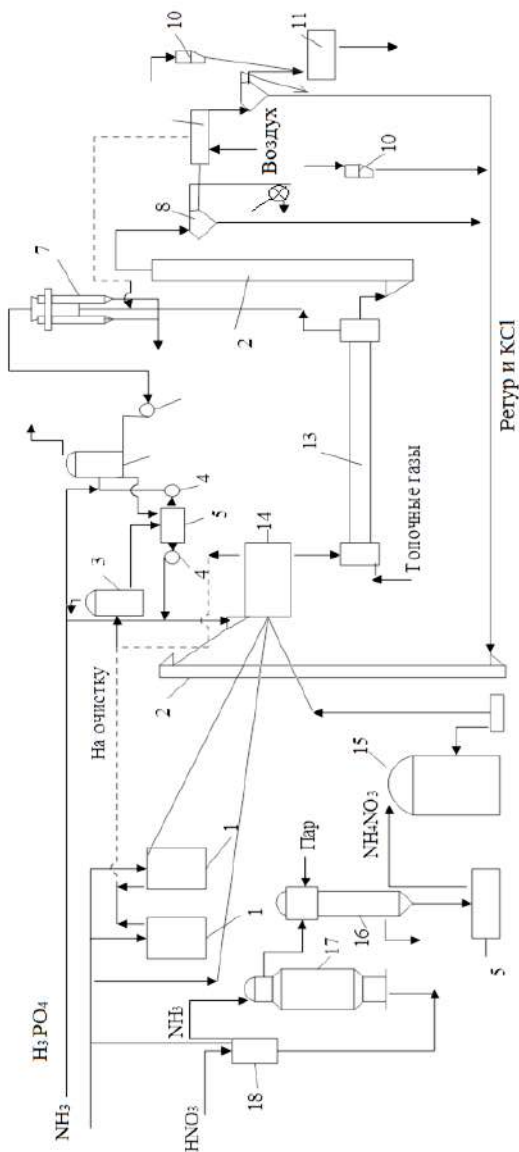


Рис. 30. Технологическая схема получения нитроаммофоски с аппаратом АГ:

1 – 17 – нейтрализаторы; 2 – элеваторы; 3 – абсорберы; 4 – насосы; 5, 15 – сборники; 6 – вентилятор;
7 – батарейный циклон; 8 – грохот; 9 – холодильный КС; 10 – бункер; 11 – барабан-кондиционер;
12 – дробилка; 13 – барабанная сушилка; 14 – аммонизатор-гранулятор;
15 – однокорпусный выпарной аппарат; 18 – подогреватель

Контрольные вопросы

1. Какими особенностями обладают нитроаммофос и нитроаммофоска как удобрения, каковы их преимущества перед аммофосом?
2. Какие оптимальные условия установлены для процесса нейтрализации кислот аммиаком с целью получения нитроаммофоса и нитроаммофоски?
3. Какие меры принимаются для защиты окружающей среды в производстве нитроаммофоса и нитроаммофоски?
4. Как проводится очистка фторсодержащих газов в производстве нитроаммофоса и нитроаммофоски?
5. Как проводится очистка аммиаксодержащих газов в производстве нитроаммофоса и нитроаммофоски?

5.4. Сложные удобрения на основе азотнокислотного разложения фосфатов

5.4.1. Общая характеристика нитрофоски

При разложении фосфатов азотной кислотой образуются нитрофос, нитрофоска и соединения типа нитроаммофоски, являющихся минеральными удобрениями, их называют нитрофосфатами.

Если нитрофосфаты содержат в качестве основных действующих элементов два элемента – азот и фосфор, то они называются нитрофосами. Часто технологию осуществляют таким образом, что перед грануляцией к нитрофосу добавляют хлорид или сульфат калия (KCl или K_2SO_4) и в этом случае формируется тройное удобрение – нитрофоска.

Нитрофоска может иметь различные составы в зависимости от способа получения. Чаще всего в составе нитрофоски присутствуют дикальцийфосфат, моноаммонийфосфат, азотнокислый аммоний и хлорид (либо сульфат) калия. Следует отметить, что фосфор в нитрофоске содержится в виде гидрофосфата кальция ($CaHPO_4$), т.е. в цитратнорастворимой и в виде дигидрофосфата аммония ($NH_4H_2PO_4$), т.е. в водорастворимой формах, при этом доля водорастворимого пентаоксида фосфора (P_2O_5) составляет 50-60 % от всего количества усвояемого фосфора.

В промышленных условиях производят азотно-сернокислотную нитрофоску, в которой соотношение $N:P_2O_5:K_2O$ составляет

1:1:1. Согласно стандарту, состав и качество нитрофоски должны соответствовать требованиям, представленным в таблице 31.

По внешнему виду нитрофоска является гранулами светлосерого цвета, в некоторых случаях гранулы имеют розовый оттенок. нитрофоска слабокислое удобрение. При длительном применении нитрофоски аммиачный азот из его состава подвергается нитрификации и почва имеет слабкислую среду. Гигроскопичность нитрофоски невысокая, и она практически не слеживается. нитрофоска хранится обычно в закрытых помещениях, транспортируется насыпью или в упакованном состоянии. Для упаковки применяют бумажные пятислойные мешки.

Таблица 31

Требования, предъявляемые к качеству нитрофоски

Содержание, масс. %	
суммы действующих веществ, не менее	32
азота (N), не менее	11
P ₂ O ₅ усв., не менее	10
в том числе P ₂ O ₅ вод. по отношению к P ₂ O ₅ усв., не менее	55
K ₂ O, не менее	11
воды, не более	1,5
Гранулометрический состав, %	
гранул размером 1 – 4 мм, не менее	90
гранул размером 6 мм	отсутствие
гранул размером 1 мм, не более	5
Статистическая прочность гранул мПа, не менее	2,0
Рассыпчатость, %	100

5.4.2. Теоретические основы азотнокислотного разложения фосфатов

Азотнокислотное разложение природного фосфатного сырья с целью получения нитрофосфатов производят в две стадии: первая стадия заключается в разложении фосфатов азотной кислотой, при этом получают азотнокислые растворы; вторая стадия посвящена переработке азотнокислых растворов.

Основная реакция, протекающая при разложении фосфорсодержащего сырья азотной кислотой выражается уравнением 5.4.



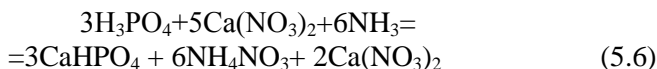
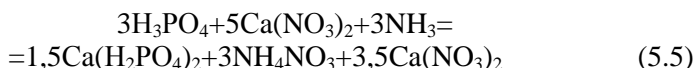
В то же время имеют место различные побочные реакции, так как в природных фосфатах присутствуют примеси. В этой связи с азотной кислотой взаимодействуют железо, алюминий, магний и редкоземельные элементы с образованием соответствующих нитратов. Выделяющийся по реакции 5.4 фтористый водород вступает в реакцию с оксидом кремния (IV), при этом образуется кремнефтористоводородная кислота (H_2SiF_6). Основным продуктом разложения фосфатов азотной кислотой является азотнокислый раствор, ее называют азотнокислотной вытяжкой, в ее составе в основном присутствуют фосфорная кислота и азотнокислый кальций.

На скорость разложения фосфатного материала оказывают существенное влияние тонина помола фосфатного материала, температура, количество расходуемой азотной кислоты. Концентрация азотной кислоты в определенных пределах существенного влияния не оказывает. Скорость разложения тем больше, чем более дисперсный исходный материал, т.е. чем тоньше помол и выше температура. Экспериментально установлено, что оптимальной температурой для проведения реакции разложения является 50-70 °С. При температурах выше, чем 70 °С происходят потери азотной кислоты и коррозионному разрушению аппаратуры.

Для проведения процесса разложения фосфатного сырья применяют азотную кислоту с концентрацией 47-55% (в данном интервале изменение концентрации азотной кислоты на скорость разложения практически не влияет). Следует отметить, что на скорость разложения заметно влияет расходуемое количество азотной кислоты. К примеру, если проводить реакцию разложения фосфатного сырья рассчитанным согласно стехиометрии количеством азотной кислоты, практически полное разложение фосфатов (98-99%) протекает в течение 90-120 мин. А если же кислоту взять в избытке 110-115% от стехиометрического количества, то полное разложение произойдет за 30 мин. В промышленных условиях для разложения добавляют азотную кислоту в

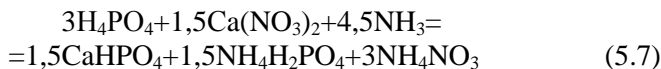
стехиометрическом количестве. В некоторых случаях берут больше на 2-3%. Иногда избыток кислоты (20-30%) нужен для осуществления других следующих после разложения операций.

Вторая стадия азотнокислотного разложения фосфатов заключается в переработке азотнокислотных растворов, она заключается в проведении нейтрализации аммиаком. Состав и качество целевого продукта находятся в прямой зависимости от количественного содержания кальция в растворе и количества добавляемого аммиака. Следует отметить, что в азотнокислотной вытяжке соотношение масс оксидов кальция и фосфора ($\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$) равно такому соотношению в исходном фосфате. Если разложению подвергается апатитовый концентрат, то соотношение $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5 = 1,3$, а при разложении фосфоритов Каратау – соотношение составляет 1,6. При нейтрализации азотнокислой вытяжки аммиаком кальций взаимодействует с P_2O_5 , образуются усвояемые моно - и дикальцийфосфаты. Для того, чтобы увеличить долю водорастворимого усвояемого P_2O_5 , реакцию нейтрализации аммиаком необходимо проводить при значениях pH не больше, чем 3,5-3,8. Нейтрализация отражена уравнениями реакции 5.5 и 5.6.



Необходимо отметить, что кальций не полностью расходуется в реакциях 5.5 и 5.6 на процессы образования усвояемых форм фосфатов кальция. Большая часть кальция остается в пульпе в виде нитрата кальция и переходит в состав целевого продукта. нитрат кальция является гигроскопичным веществом, в этой связи его присутствие в конечной продукции, т.е. удобрения ухудшает его физические свойства. Для того, чтобы получить удобрение более высокого качества, необходимо проследить за тем, чтобы в нем не было примеси нитрата кальция. Содержащиеся в избытке ионы кальция выводят из раствора, пока

соотношение оксида кальция (CaO) и оксида фосфора (P_2O_5) не станет равно 0,79. Эти условия обеспечивают переход кальция в в цитратнорастворимый CaHPO_4 , в котором соотношение $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ составляет 0,79. Для того, чтобы большая часть фосфата перешла в водорастворимую форму, еще больше уменьшают соотношение $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ и тогда часть свободной фосфорной кислоты при взаимодействии с аммиаком образует моноаммонийфосфат ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), представляющий собой водорастворимую форму. Более точные расчеты показывают, что из 5 моль $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, образовавшихся при азотнокислотном разложении фосфатов, необходимо удалить из реакционной среды 3,5 моль. И в этом случае реакция взаимодействия с аммиаком протекает согласно уравнению 5.7 с образованием цитратно- и водорастворимых форм фосфатов.



Во многих случаях избыточное количество кальция не только удаляют из реакционной среды, а получают из него нерастворимые соединения. Следует отметить, что способов получения сложных удобрений с применением азотнокислотного разложения фосфатов очень много и они между собой различаются в основном методами удаления избытка кальция из реакционной среды, непосредственно из азотнокислотных растворов. Методы удаления кальция разделяются условно на две группы. Первую группу составляют методы, основанные на том, что при проведении реакции кальций полностью остается в готовой продукции, но значительная его часть будет связана в виде нерастворимых соединений. На таких способах основаны технологии получения нитрофосфатов, в частности, наиболее распространенный в промышленности азотно-сернокислотный способ получения нитрофоски.

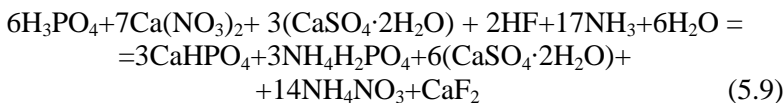
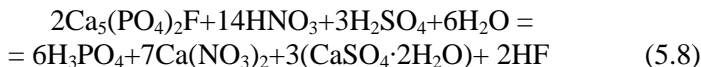
Во вторую группу объединены способы, предусматривающие полное выведение избытка кальция из реакционной среды. В данном случае продукты по составу практически не отличаются от нитроаммофосок, которые получают основе фосфорной

кислоты. В промышленных условиях обычно азотнокислотная нитроаммофоска производится двумя методами: азотно-серно-кисотно-сульфатным и азотнокислотным с вымораживанием нитрата кальция.

5.4.3. Технологические схемы получения нитрофоски и нитроаммофоски

Азотно-сернокислотный способ. При осуществлении этого способа получается нитрофоску, состав которой определяется соотношением $N:P_2O_5:K_2O=1:1:1$. Фосфатное сырье подвергается разложению смесью азотной и серной кислот. Смесью кислот берется в избытке 140% от стехиометрического количества. При этом некоторая часть серной кислоты идет на разложение фосфата, а другая часть связывает избыток кальция в азотнокислотном растворе. Формируется дигидрат сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, он остается в составе удобрения, а это, как было выше отмечено, ухудшает качество удобрения, а именно, уменьшает концентрацию питательных элементов до 32-35%.

Основные реакции, составляющие основу процесса выражены уравнениями 5.8 и 5.9.



Схему технологии получения нитрофоски азотно-сернокислотным методом иллюстрирует рисунок 31. Апатит разлагают, получают азотнокислые растворы и подвергают их аммонизации в U-образных реакторах. В каждой технологической линии установлено по 20 U-образных реакторов. Гранулирование и сушку продукта осуществляют в аппаратах БГС или сферодайзерах.

В реакторах, обозначенных I и II блока 4 фосфатное сырье разлагается азотной кислотой с концентрацией 47-55%. В реакторах, обозначенных III и IV (блока 4) сырье разложение завершается серной кислотой с концентрацией 92,5%, она подается в количестве 50-60% общей нормы кислоты. Одновременно принимаются меры по защите окружающей среды. Для того, чтобы уменьшить количество выделяемого в виде газа фтора в реакционную смесь вводят диатомит. В ходе процесса необходимо проводить и стабилизацию усвояемых соединений фосфора, для этого в реакторы III и IV подают каустический магnezит. В этом случае магний способствует более глубокой аммонизации раствора и образование неусвояемого $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ практически не происходит.

Фосфатное сырье, в данном случае, апатит разлагают при температуре 70-80 °С, пульпа интенсивно перемешивается, продолжительность процесса составляет 1 час. При таких условиях достигается степень разложения сырья, составляющая 98%.

В блок 5 во все реакторы подают аммиак, происходит нейтрализация. В то же время в реакторы VIII-XIV вводят остальное количество серной кислоты, она связывает избыток кальция. В какой либо один из последних четырех реакторов вводят хлорид калия. Следует отметить, что pH среды определяется содержанием аммиака и серной кислоты, поэтому эти соединения распределяют по реакторам таким образом, чтобы их концентрация обеспечивала значение pH пульпы на выходе из реакторов, в пределах 4,9-5,1. Продолжительность процесса аммонизации составляет 2,5 часа, температура не выше 115 °С. Необходимую оптимальную температуру поддерживают подачей острого пара (при необходимости нагреть) или охлаждающей воды в рубашки реакторов 4 и 5 (при необходимости охладить).

Пульпа, образовавшаяся после нейтрализации с влажностью 21-25% влаги, в непрерывном режиме подается через сборник 16 в аппарат 14 (представляет собой БГС или сферодайзер, который работает по принципу БГС, но без внутреннего ретур). В аппарате 14 производится грануляция и сушка. Сушатся гранулы топочными газами, имеющими температуру на входе в БГС 220 °С а на выходе – 100 °С.

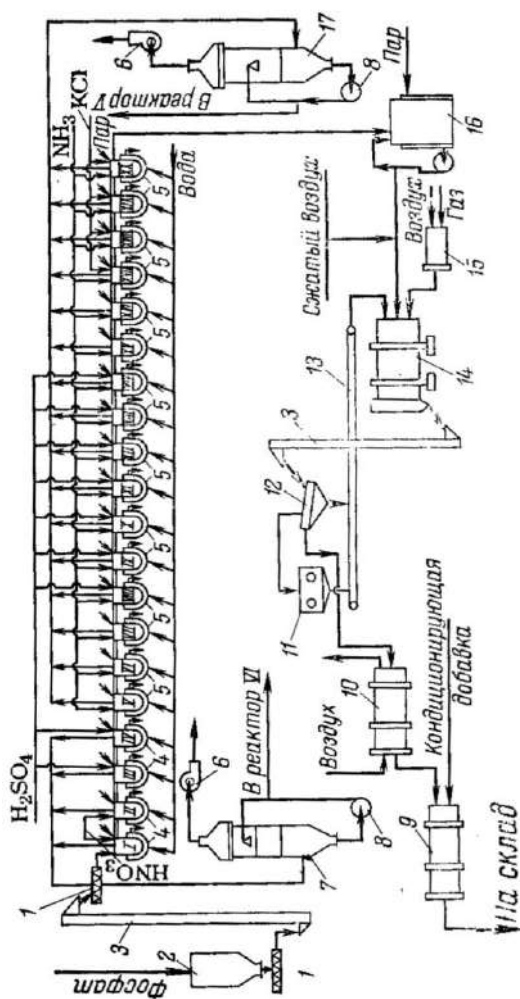


Рис. 31. Технологическая схема получения нитрофоски азотно-сернокислотным разложением:

- 1 – шнек; 2 – бункер апатитового концентрата; 3 – элеваторы; 4 – реакторы разложения;
 5 – реакторы аммонизации; 6 – вентиляторы; 7, 17 – абсорберы с плавающей насадкой;
 8 – центробежные насосы; 9 – барабан кондиционер; 10 – охлаждающий барабан; 11 – дробилка;
 12 – грохот; 13 – транспортер; 14 – аппарат БГС; 15 – топка; 16 – сборник

Гранулы после сушки имеют в своем составе 1-1,5% влаги, теперь они подаются на грохот 12 для сортировки. Фракция, соответствующая по своим характеристиками товарной, охлаждается воздухом в барабане 10 до достижения температуры 35-40 °С, затем опудривается в кондиционере 9. Фракция с более крупными частицами подается на измельчение в дробилке 11, объединяется с мелкой фракцией и с помощью ленточного конвейера 13 возвращается в БГС.

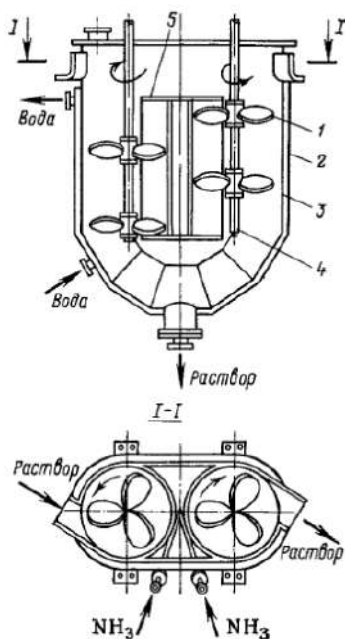


Рис. 32. U-образный реактор

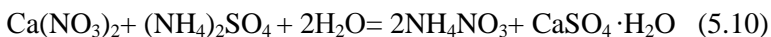
С целью охраны окружающей среды от вредного воздействия газообразные продукты, выделяющиеся из первых четырех реакторов подвергают очистке в аппарате с плавающей насадкой (АПН) 7. Очистка проводится путем промывки водой или раствором соды от фтористых соединений, оксидов азота и паров азотной кислоты. Из остальных реакторов, выделяются

аммиаксодержащие газы, их орошают кислым раствором сульфит-бисульфита аммония в аппарате АПН 18, таким образом очищают от аммиака. Сульфитные растворы после поглощения аммиака возвращают в реакторы V и VI.

Остановимся на устройстве U-образный реактора (рисунок 32). Реактор состоит из корпуса 3, снабженного внутри перегородкой 5. Перегородка разделяет реактор на две части, представляющие собой две трубы, которые соединяются внизу коленом. Высота труб 2,6 м, диаметр 0,8 м. Каждая труба снабжена двухъярусной пропеллерной мешалкой, они вращаются с частотой 180 об/мин. Вращение мешалок осуществляют таким образом, что по одной трубе жидкость идет вниз, а по другой – вверх. Растворы вводят и выводят из реактора через штуцера, которые расположены тангенциально. Газообразный аммиак подается через в нижнюю часть устройства по трубкам. Реактор изготавливается из хромированной стали, снабжен водяной рубашкой. Объем реактора составляет 2 м³.

Азотно-серноокисотно-сульфатный способ. При осуществлении технологии азотно-серноокисотно-сульфатным способом избыток кальция осаждают серной кислотой в присутствии сульфата аммония и образовавшийся осадок гипса в виде дигидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отделяют. Если сульфат кальция удаляется только частично, то получается удобрение типа нитрофоски; а если удаляется полностью, то получается нитроаммофоска, отвечающая требованиям государственного стандарта.

Для того, чтобы в результате процесса сформировалась нитроаммофоска, на разложение подают азотную кислоту с концентрацией 60% и серную кислоту с концентрацией 40%. Из этого следует, что 40% оксида кальция из апатита осаждается в виде сульфата кальция, а оставшиеся 60% оксида кальция, находясь в избытке осаждается сульфатом аммония (реакция 5.10).



Схему азотно-серноокисотно-сульфатной технологии получения нитроаммофоски иллюстрирует рисунок 33. Разложение

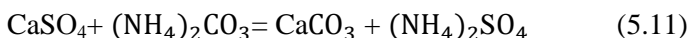
апатита проводится в реакторе 10, состоящем из четырех секции и снабженном турбинными мешалками. Здесь же осуществляется осаждение избытка кальция. В реактор (в первую секцию) подаются 40% фосфата, азотная и серная кислота, сюда же поступает промывной раствор F_2 после вакуум-фильтра. Во вторую секцию поступает остальная часть фосфата, в третью секцию подают водный раствор сернокислого аммония. Условия проведения процесса: температура 55-57 °С, продолжительность процесса 4,5 ч, Ж:Т=3. Фосфат разлагается на 98%.

Пульпу, образовавшуюся в четвертой секции реактора направляют на вакуум-фильтр 12. В фильтрат пропускают газообразный аммиак для нейтрализации до тех пор, пока pH не станет равным 4,5. Нейтрализация аммиаком проводится в серии аммонизаторов 5. Процесс нейтрализации аммиаком называется аммонизацией. В данном фильтрате практически отсутствует кальций, следовательно, осаждение ортофосфата кальция не произойдет, поэтому аммонизацию допустимо осуществлять в скоростном аппарате САИ. Температура в аммонизаторах равна 100-110 °С.

Аммонизированная пульпа направляется для упаривания в вакуумный выпарной аппарат 6, упаривается до тех пор пока не останется 10-15% H_2O . После упаривания пульпу смешивают с хлоридом калия (KCl) в смесителе 15. Далее проводится грануляция в аппарате БГС19, здесь же осуществляется сушка гранул целевого продукта. Сушка проводится топочными газами, температура их на входе составляет 250 °С, а на выходе из аппарата – 100 °С. Последующая обработка гранул проводится по принятой ретурной схеме.

Сульфат кальция, осажденный на вакуум-фильтре, промывается водой. Промывной раствор подается в 1-ю секцию реактора 10, а сульфат кальция направляется на конверсию (на рисунке не отражено). Проводят реакцию превращения сульфата кальция в сульфат аммония (реакция 5.11), воздействуя углекислым аммонием с концентрацией 32-35%.

Конверсию проводят при температуре 50 - 55°С.



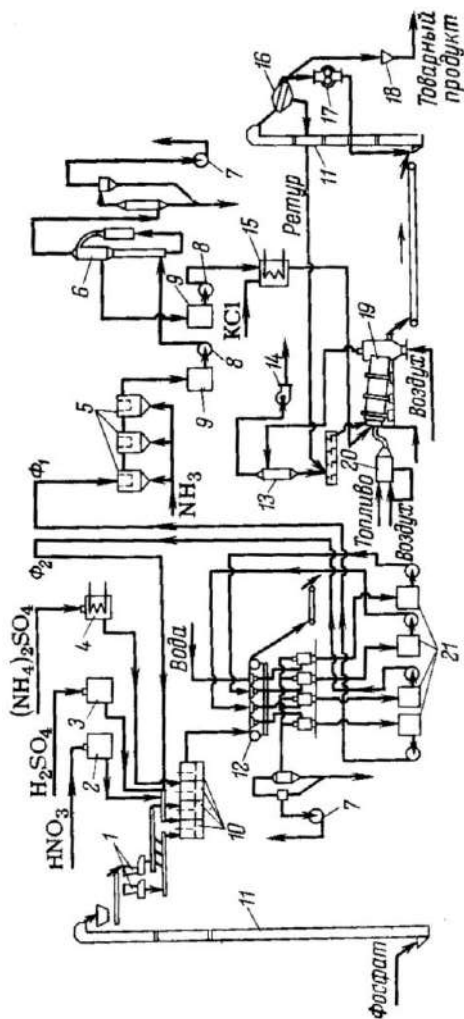


Рис. 33. Технологическая схема получения нитроаммофоски азотно-сернокислотно-сульфатным способом:
 1 – дозаторы фосфата; 2-4 – напорные баки; 5 – аммонизаторы; 6 – выпарной аппарат; 7 – вакуум-насосы;
 8 – центробежные насосы; 9,21 – сборники; 10 – реактор; 11 – элеватор; 12 – ленточный вакуум-фильтр;
 13 – циклон; 14 – вентилятор; 15 – смеситель упаренной пульпы с KCl; 16 – грохот; 17 – дробилка;
 18 – бункер готового продукта; 19 – аппарат БГС; 20 – топка

Раствор сульфата аммония фильтруется и возвращается на реакцию с избытком кальция в реактор 10. *Углекистый кальций в виде осадка* промывается, сушится и отправляется потребителю.

Азотно-сернокислотно-сульфатный способ получения нитрофосфатов имеет следующие преимущества: значительно экономится серная кислота; уменьшается количество отходов в виде сульфата кальция; способ позволяет в качестве исходного сырья применять апатитовый концентрат, в котором содержание магния повышенное.

Азотнокислотный способ с вымораживанием нитрата кальция

Этот способ называется еще политермической кристаллизацией. Следует отметить, что при понижении температуры растворимость нитрата кальция в **азотнокислой среде** уменьшается. Такое свойство азотнокислого кальция было использовано в технологии получения нитрофосфатов для удаления избытка кальция. Если раствор при азотнокислом разложении фосфатов **охлаждать** до температуры 5 °С и ниже, нитрат кальция кристаллизуется и образуется тетрагидрат нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. На степень кристаллизации нитрата кальция оказывают влияние концентрация и норма азотной кислоты. При более высоких концентрациях азотной кислоты, количество осаждаемого кальция увеличивается. При этом сильное охлаждение раствора не требуется. Например, если осаждение производить азотной кислотой, концентрация которой составляет 55-65%, то значительное количество кристаллов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ образуется при 5-10 °С. А при использовании 47%-ной HNO_3 , для осаждения такого же количества нитрата кальция раствор необходимо охладить до температуры «минус» 5 – «минус» 10 °С.

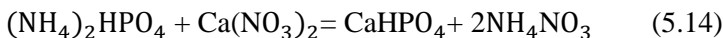
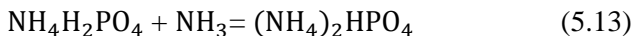
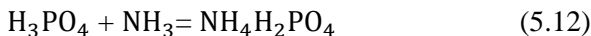
При увеличении нормы азотной кислоты повышается и степень кристаллизации нитрата кальция. Наиболее оптимальными условиями для высокой степени выделения (80-85%) являются: концентрация азотной кислоты, равная 55-60%, (азотную кислоту берут в избытке 125% от рассчитанного по стехиометрии ко-

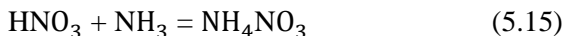
личества), температура 5 °С. Массовое соотношение оксида кальция и пентаоксида фосфора ($\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$) в жидкой фазе при этом уменьшается до значений 0,25-0,18, это соотношение способствует формированию удобрения типа нитроаммофоски, отличающегося тем, что содержание в нем водорастворимого P_2O_5 высокое.

Технологическая схема получения нитроаммофоски азотно-кислотным способом с вымораживанием избытка нитрата кальция приведена на рисунке 34.

В качестве исходного фосфатного сырья служит апатитовый концентрат, на его разложение подают азотную кислоту с концентрацией 58-60%. Азотная кислота берется в избытке 125% от расчетного количества по стехиометрии. Разложение проводят в реакторах 13, температура процесса 45-50°C, продолжительность 2 -2,5 ч., фосфат при этом разлагается на 98%. В результате получается азотнокислотный раствор, его направляют в отстойник 12, производят осветление путем отделения взвешенных частиц (представленных нерастворившимся фосфатом). Осветленный раствор подвергают охлаждению в кристаллизаторах 2. Охлаждение осуществляют медленно, в течение 5-6 ч до температуры 5°C. При таких условиях образуются хорошо выраженные, крупные кристаллы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, к тому же они хорошо фильтруются.

Кристаллы тетрагидрата нитрата кальция фильтруют (фильтра 11), они отделяются от маточного раствора, промываются азотной кислотой и поступают на конверсию в нитрат аммония. В маточный раствор подается газообразный аммиак, в нейтрализаторах 17 происходит его взаимодействие с фосфат-ионами до мольного соотношения аммиака и пентаоксида фосфора ($\text{NH}_3:\text{P}_2\text{O}_5$), равного 1:1,4, pH=6, температура поддерживается равной 130°C. Нейтрализация основана на реакциях (5.12-5.15).





Полученный раствор называют аммонизированным раствором, далее его концентрируют в аппарате 3. Температура концентрирования 180 °С, в его результате образуется плав с концентрацией нитрата аммония 99,5%. Плав подается в смеситель 10, перемешивается с хлоридом калия и направляется на гранулирование в башню 18. После грануляции продукт охлаждают в барабане 19, осуществляют рассев на грохоте 9. Фракция, отвечающая требованиям, предъявляемым к товарному продукту, кондиционируется в барабане 8, затем отправляется на хранение. Более крупные гранулы, не соответствующие требованиям, подвергаются измельчению в дробилке 21, объединяются с мелкой фракцией и в качестве ретура возвращаются в процесс.

Для превращения нитрата кальция в нитрат аммония его расплавляют в аппарате 4, смешивают (реакция 5.16) в реакторе 7 с карбонатом аммония (в растворенном состоянии), получаемым в абсорбере 6.



В реакторе 7 образуются раствор нитрата аммония и осадок карбоната кальция (CaCO_3). Раствор нитрата аммония (NH_4NO_3) частично возвращается в процесс, это способствует поддержанию соотношения $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5$ в нитроаммофоске, соответствующего требованиям. Другую часть раствора перерабатывают в товарную аммиачную селитру. Образующийся в реакции 5.16 карбонат кальция относится к категории отходов.

В схеме азотнокислотного способа получения нитроаммофоски также, как и в других технологиях, предусмотрены меры, направленные на охрану окружающей среды. Вред окружающей среде наносят фтор и аммиаксодержащие газы. В этой связи выделяющиеся во время процесса фтор и аммиаксодержащие газы подвергаются обезвреживанию в системе абсорбции (методика обезвреживания аналогична методикам, описанным в предыдущих технологиях).

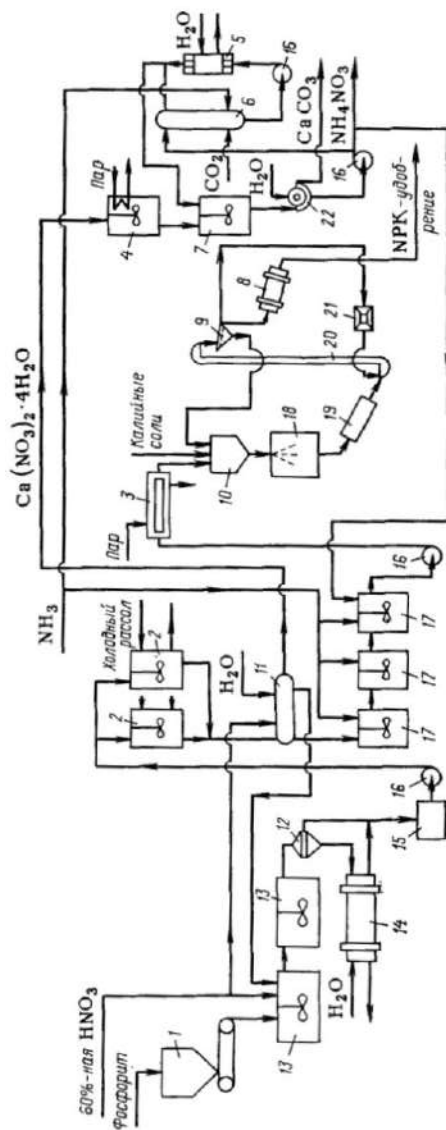


Рис. 34. Технологическая схема получения нитроаммофоски с вымораживанием нитрата кальция:

- 1 – бункер; 2 – кристаллизатор; 3 – выпарной аппарат; 4 – аппарат для плавления нитрата;
- 5 – водяной холодильник; 6 – абсорбер NH_3 и CO_2 ; 7 – реактор для конверсии нитрата кальция;
- 8 – барбан для припудривания гранул; 9 – грохот; 10 – смеситель; 11, 22 – фильтры; 12 – отстойник;
- 13 – реакторы для разложения фосфата; 14 – аппарат для промывки шлама;
- 15 – сборник азотно-фосфорнокислого раствора; 16 – насосы; 17 – нейтрализаторы;
- 18 – грануляционная башня; 19 – барбан для охлаждения гранул; 21 – дробилка

Мощность единичной технологической линии производства азотнокислотной нитроаммофоски составляет 450 тыс. т в год в пересчете на условный продукт.

К преимуществам азотнокислотного способа получения нитроаммофоски относится то, что данный способ не зависит от серосодержащего сырья, отсутствуют отходы сульфата кальция, целевой продукт получается с высоким содержанием водорастворимого P_2O_5 .

Но следует отметить, что в технологии обязательно необходимы холодильные установки. Приходится периодически останавливать установку на размораживание кристаллизаторов. Все это требует увеличения капитальных и энергетических затрат и является недостатком способа.

Кристаллизацию нитрата кальция можно проводить непрерывно, используя способ прямого теплообмена. При этом подбирают органическую жидкость, которая не смешивается с водным раствором, ее заранее охлаждают, затем впрыскивают в азотнокислотный раствор.

Преимущества азотнокислотного разложения фосфатного сырья в том, что азотная кислота служит не только реагентом для реакции, а вместе с ней в реакционную массу и далее в состав удобрения вводится азот, один из ценных питательных элементов. Кроме того, азотнокислотное разложение способствует разложению природного фосфатного сырья, в которых содержание магния повышенное. Данный способ обеспечивает сокращение капитальных вложений на 5% по сравнению с объемом капитальных затрат при раздельном получении фосфорной кислоты с дальнейшим ее использованием в получении сложных удобрений. Еще одно преимущество в том, что благодаря свойствам азотной кислоты (действует как окислитель) из азотнокислотного раствора попутно извлекаются редкоземельные элементы.

В таблице 32 представлены расходные коэффициенты на производство сложных удобрений из апатитового концентрата с соотношением $N: P_2O_5: K_2O = 1:1:1$. Показатели нитрофосфатов, полученных различными способами переработки азотнокислотного раствора, свидетельствуют о том, что схема получения нитроаммофоски с вымораживанием и конверсией нитрата кальция обладает явными преимуществами.

Таблица 32

**Расходные коэффициенты на 1 т суммы питательных элементов
(N-P₂O₅- K₂O) в производстве сложных удобрений
азотнокислотным способом**

Показатели	A*	B*	B*
Апатитовый концентрат, т (P_2O_5)	0,344	0,343	0,340
Азотные компоненты, расходуемые на образование удобрения, т (N)			
с азотной кислотой	0,140	0,132	0,149
с аммиаком	0,202	0,0645	0,204
с сульфатом аммония	-	0,132	-
Азотные компоненты, расходуемые на образование аммиачной селитры, т			
с азотной кислотой	-	-	0,146
с аммиаком	0,353	0,346	0,340
Хлорид калия, т (K_2O)	0,353	0,346	0,34
			-
Серная кислота (100% H_2SO_4)	0,542	0,328	0
Диоксид углерода, т	-		0,332
Диатомит, т	-	-	0,060
Сода кальцинированная, т	—	-	0,280
Электроэнергия, кВт·ч	267	-	198
Топливо условное, т	0,18	-	-
	-		
Пар, т			2,72
Вода, м ³	28		76,5

A – нитрофоска, полученная азотно-сернокислотным способом; B – нитроаммофоска, полученная азотно-сернокислотно-сульфатным способом; B – полученная с вымораживанием нитрата кальция.

Контрольные вопросы

1. Каковы отличительные особенности технологического режима азотно-кислотного разложения фосфатов?
2. При каких условиях происходит увеличение скорости и степени разложения фосфатов азотной кислотой?
3. Каковы результаты влияния концентрации кальция в азотнокислотном растворе на состав и качество целевого продукта?

4. Каковы результаты влияния количества вводимого аммиака в реакционную среду на состав и качество целевого продукта – получаемого удобрения?
5. Опишите технологию получения нитрофоски азотнокислотным способом.
6. Опишите технологию получения нитроаммофоски способом азотнокислотного разложения?
7. Какие способы удавления избытка кальция вы знаете, перечислите преимущества и недостатки этих способов.

5.5. Жидкие комплексные удобрения

5.5.1. Общая характеристика и области применения

Жидкие комплексные удобрения – это прозрачные водные растворы (ЖКУ) или суспензии (СЖКУ), в их составе содержится два или более основных действующих питательных элемента. ЖКУ обладают существенными преимуществами, к которым относятся:

- при применении ЖКУ можно механизировать трудоемкие процессы погрузки, разгрузки и внесения в почву, полностью исключается ручной труд и существенно снижаются затраты;
- снижается стоимость переработки сырья, благодаря тому, что в технологической схеме нет стадии сушки, грануляции, охлаждения, дробления, отсева, кондиционирования, к тому же не требуется большого количества транспортных средств.
- обеспечивается равномерное распределение действующих веществ,
- в составе ЖКУ нет свободного аммиака, в этой связи перевозку не обязательно осуществлять в герметически закрытой таре;
- ЖКУ можно вносить на определенную глубину в почву, кроме того, их можно разбрызгивать по поверхности поля, в дальнейшем почву можно обрабатывать любым почвообрабатывающим орудием; ЖКУ можно вносить лентами;

- в зависимости от свойств почвы или от других обстоятельств, в состав ЖКУ можно вводить микроэлементы, некоторые пестициды, гербициды и стимуляторы роста;
- ЖКУ просты в обращении, не воспламеняются, не взрывоопасны, не ядовиты.

Благодаря отмеченным преимуществам ЖКУ являются достаточно перспективными для применения в земледелии. Они являются высокотехнологичными, они обладают высокой агротехнической эффективностью, в этой связи наблюдается быстрое наращивание производства и поставок ЖКУ в настоящее время.

При изготовлении ЖКУ соблюдают такие условия технологии, чтобы они обладали устойчивостью при хранении и применении, следят за тем, чтобы из растворов ЖКУ не выпадали осадки. При подготовке суспензий в состав ЖКУ включают стабилизирующие добавки в виде определенных сортов мелкодисперсных глин, они способствуют увеличению содержания основных питательных элементов в удобрениях, препятствуют образованию и росту кристаллов.

К методам получения ЖКУ относятся горячее и холодное смешение. В методе горячего смешения проводят нейтрализацию фосфорной или полифосфорной кислоты аммиаком, формируются базовые растворы, в которых содержатся орто- или полифосфаты аммония. Если в процессе нейтрализации используется термическая фосфорная кислота, то состав базовых растворов определяется соотношением 8-24-0. Если же используется экстракционная фосфорная кислота, то состав базовых растворов определяется соотношением 7-21-0. При использовании смеси экстракционной и термической полифосфорных кислот – 10-34-0 и 11-37-0.

По методу холодного смешения получают тройные уравновешенные ЖКУ, отвечающие требованиям по соотношению питательных элементов. Для получения таких удобрений к базовому раствору добавляют карбамид, нитрат аммония, хлорид калия или другие компоненты, в составе которых обязательно должны быть калий и азот.

Путем добавления к базовым растворам карбамида и хлорида калия можно получать разнообразные по соотношениям

питательных элементов ЖКУ. Примеры полученных ЖКУ с различными соотношениями действующих питательных элементов приведены в таблице 33, также приведены составы и физические свойства различных марок ЖКУ.

Наиболее распространено производство ЖКУ состава 10-34-0, полученных с использованием экстракционной полифосфорной кислоты. Степень конверсии (отношение P_2O_5 поли./ P_2O_5 общ.) составляет не менее 55%. При применении полифосфорной кислоты в основном получают высококонцентрированные стабильные растворы ЖКУ, они имеют низкую температуру кристаллизации (18-20 °С) и небольшую вязкость (не более 50 МПа·с при 20 °С).

Количественное содержание ионов железа и алюминия в качестве примесей в составе полифосфорной кислоты оказывает существенное влияние на качественный состав и устойчивость ЖКУ. Кроме того на эти показатели влияет степень конверсии P_2O_5 . Если повышать степень конверсии и уменьшать количество примесей в исходной кислоте, то соответственно, улучшается качество продукции и она становится стабильнее. Например, при содержании в исходной кислоте Al_2O_3 до 1% или Fe_2O_3 1,5% получают ЖКУ марки 10-34-0, растворы их при этом прозрачные и стабильные. При использовании загрязненной кислоты в производстве ЖКУ из их растворов выпадают осадки черного цвета, они не растворяются в данных условиях – аммонийные пиррофосфаты железа и алюминия.

Таблица 33

Свойства и составы некоторых марок ЖКУ, полученных с добавлением карбамида и хлорида калия

Показатели	Жидкие комплексные удобрения			
	1:1:1	1,5:1:1	1:1,5:1	1:1:1,5
1	2	3	4	5
Содержание питательных веществ (сумма) масс %	28,15	27,61	31,23	25,86
Содержание, %				
P_2O_5 общ.	9,15	7,53	13,01	7,61
P_2O_5 орто-	5,11	4,42	6,96	4,06
N общ.	9,59	11,87	9,48	7,41

1	2	3	4	5
K ₂ O	9,41	8,21	8,72	10,84
Степень конверсии, %	44,2	41,3	46,5	46,7
pH	6,8	6,77	7,13	6,63
Плотность при 20°C, кг/м ³	1264	1250	1290	1240
Вязкость при 20°C, МПа·с	25,4	23	39,4	18,2
Температура замерзания, °C	-18	-2,3	-20	-14

5.5.2. Технологическая схема производства жидких комплексных удобрений (ЖКУ)

Опишем технологию получения ЖКУ состава 10-34-0 с использованием экстракционной полифосфорной кислоты (рисунок 35).

Полифосфорную кислоту предварительно нагревают, затем ее подают в приемный сборник кислот 10. После этого через промежуточную емкость 15 кислота подается в непрерывном режиме при 70 °C в трубчатый реактор 3, в котором производится нейтрализация аммиаком (в газообразном виде). Соотношение молей исходных аммиака и пентаоксида фосфора (NH₃:P₂O₅) составляет 2-2,2. Газообразный аммиак подается через центральный ввод реактора в количестве 60% от общего расхода. При нейтрализации кислоты аммиаком выделяется тепло и температура в реакторе повышается до 280-320 °C, благодаря этому полифосфорная кислота подвергается дальнейшей дегидратации, следовательно, степень конверсии P₂O₅ повышается.

В результате нейтрализации формируется плав полифосфатов аммония, он направляется донейтрализатор 4, здесь происходит растворение полифосфатов в аммиачной воде и нейтрализация аммиаком до pH=6-7. Донейтрализатор снабжен охлаждающей рубашкой, в которую подается вода, а также раствор в непрерывном режиме циркулирует через холодильник 5 и в этой связи температура в донейтрализаторе поддерживается в пределах 60-70 °C. По окончании процесса из донейтрализатора выводят готовую продукцию в виде раствора ЖКУ, он имеет состав по питательным основным элементам 10-34-0. Раствор охлаждают в водяном холодильнике до температуры 25-30 °C и отправляют на склад.

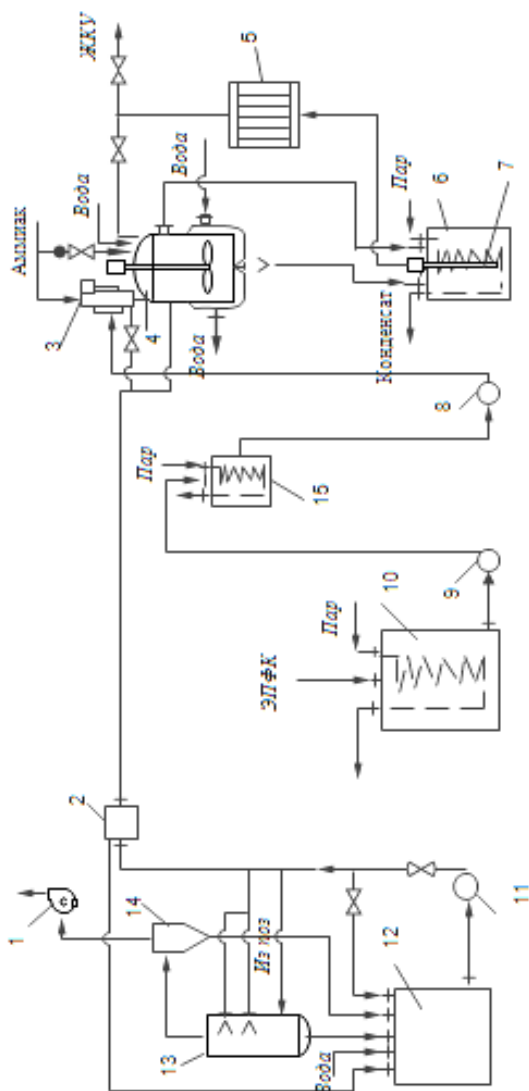


Рис. 35. Технологическая схема получения жидких комплексных удобрений:

1 – вентилятор; 2 – напорный бак с аммиачной водой; 3 – реактор; 4 – донутреактор;

5 – теплообменник; 6, 10, 12, 15 – сборники; 7, 11 – насосы; 8, 9 – насосы-дозаторы;

13 – абсорбер; 14 – брызгоуловитель

В донейтрализаторе остаются пары воды и аммиак, не вступивший в реакцию, они отправляются в абсорбер 13, орошаемый водой. Абсорбер снабжен плавающей кольцевой насадкой. После абсорбера газы очищаются, их выбрасывают в атмосферу. В абсорбере образовалась аммиачная вода, ее по необходимости подают в донейтрализатор, в котором происходит растворение плава.

В технологии производства жидких комплексных удобрений важным условием является обеспечение защиты от коррозии. Для того, чтобы оборудование (реакторы, нейтрализаторы и теплообменники) служило как можно дольше, для изготовления применяют коррозионностойкие марки стали. Для трубчатых реакторов обычно используют сплавы марок 06ХН28 МДТ или углеродистый. Для хранения и перевозки ЖКУ наиболее пригодны емкости из углеродистой стали.

5.6. Смешанные и сложно-смешанные удобрения

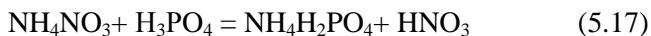
5.6.1. Общая характеристика и способы получения смешанных удобрений

Механическим смешением полученных в промышленности гранулированных и порошкообразных удобрений готовят смешанные комплексные удобрения. Процесс приготовления смешанных удобрений называется тукосмешением. В результате сухого тукосмешения получают смешанные удобрения, в которых в любых соотношениях можно варировать содержание питательных элементов. Аппаратура для изготовления тукосмесей очень простая, технология осуществляется без сложностей, в этой связи постоянно можно совершенствовать состав удобрений и получать смеси в заданных соотношениях.

Общее содержание основных действующих питательных элементов колеблется в пределах 20-60%. Эта величина определяется исходным составом взятых для смешения удобрений. Кроме основных питательных элементов (азота, фосфора и калия) в состав смешанных удобрений вводят микроэлементы, герби-

циды, пестициды, стимуляторы роста и т.д. Иногда тукосмеси могут иметь кислотность выше требуемой нормы, в таких случаях в их состав вводят нейтрализующие добавки, в качестве которых могут служить известняк, доломит, фосфоритная или костная мука. Нейтрализующие добавки существенно улучшают физические свойства продукции, регулируют pH.

Следует отметить, что получение смешанных удобрений сопряжено с трудностями, которые заключаются в том, что между некоторыми удобрениями, взятыми для смешения могут происходить химические реакции, которые приведут к потерям питательных элементов и к ухудшению физических свойств удобрения (например, слеживаемость, гигроскопичность, влажность и др). В качестве примера рассмотрим получение смешанного удобрения из аммиачной селитры и суперфосфата. В данном случае произойдет реакции 5.17 и 5.18.



Как видно из протекающих реакции, поступающий с аммиачной селитрой азот в виде нитрат-ионов претерпевает конверсию в азотную кислоту (потеря азота в виде паров азотной кислоты и оксидов азота). Кроме того происходит образование нитрата кальция. Как было выше отмечено, нитрат кальция является гигроскопичным соединением, его присутствие в составе смешанного удобрения ухудшает физические свойства. Избежать этих нежелательных процессов можно путем введения в смесь нейтрализующих добавок. В этом случае азотная кислота не выделяется, монокальцийфосфат частично превращается в дикальцийфосфат, в результате улучшаются физические свойства удобрения.

Для того, чтобы тукосмешение не приводило к нежелательным химическим реакциям и ухудшению физических свойств, разработаны специальные таблицы и диаграммы смешения. Для примера рассмотрим диаграмму, приведенную на рисунке 34. На диаграмме цифра 2 обозначает, что можно осуществлять за-

Аммиачная селитра.....	1
Карбамид.....	2
...	
Сульфат аммония.....	3
Суперфосфат нейтрали-	4
зованный(простой и двойной)	
Преципитат	5
Фосфоритная мука	6
Металлургические шлаки	7
Аммофос	8
Хлорид калия	9
Сульфат калия	1
0	0

Традиционно для получения смешанных удобрений применяют малогабаритные тукосмесительные установки (ТСУ), имеющие местное значение. Количество операций, проводимых при

получении туков 3. Они осуществляются в последовательном порядке: в первую очередь идет подготовка исходных удобрений; затем проводят дозирование; после этого производится само смешение в ТСУ; процесс завершается выгрузкой тукосмесей.

Однородность химического состава тукосмесей является одним из важнейших их качеств, она обеспечивается в том случае, если для смешения берут удобрения, у которых гранулометрический состав практически одинаковый или хотя бы близкий, кроме того необходимо проследить за тем, чтобы перемешивание проводилось очень тщательно. Тукосмеси, полученные смешением удобрений в гранулах могут расслаиваться (сегрегация) при перевозке и хранении насыпью, в этой связи для их транспортировки необходимо использовать специальный автотранспорт с возможностью погрузки смесительной установки.

Существуют определенные марки тукосмесей, они обладают способностью достаточно долго не расслаиваться при хранении. Такие тукосмеси могут производить предприятия химической промышленности. Один из примеров приготовления нераслаивающихся тукосмесей: при прессовании ретура простого суперфосфата и кристаллического хлорида калия получают тукосмесь состава, в котором соотношение главных питательных элементов 0-14-14. Согласно требованиям, такие смеси должны иметь влажность 2%, и не более 2% свободной P_2O_5 , гранул размером 1-4 мм должно быть не менее 90%, а гранул с размерами частиц менее 1 мм не более 5%. Механическая прочность гранул должна быть не меньше 3,5-4,0 МПа. Если характеристика полученной тукосмеси отвечает указанным требованиям, то гарантийный срок ее хранения составит 6 мес. В этом случае продукцию можно хранить и перевозить не только в мешках, но и насыпью, благодаря хорошим физическим свойствам.

Для приготовления часто применяемых смешанных удобрений обычно применяется гранулированный аммофос. Безусловно, применяются и другие виды азотных, фосфорных удобрений и калийные удобрения. Таблица 34 иллюстрирует различные варианты возможных составов смешанных удобрений. Во многих случаях в состав тукосмесей добавляют бор- и магнийсодержащие соединения, такие тукосмеси поступают в розничную торговлю.

Таблица 34

Исходные компоненты и возможный состав смешанных удобрений

Компоненты	Состав удобрений, масс. %				Соотношение N:P ₂ O ₅ :K ₂ O
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N+P ₂ O ₅ +K ₂ O	
Аммиачная селитра, аммофос, суперфосфат двойной, хлорид калия	16	16	16	48	1:1:1
Карбамид, аммофос, хлорид калия	19,3	19,3	19,3	57,9	1:1:1
Аммофос, аммиачная селитра, хлорид калия	17,2	17,2	17,2	51,6	1:1:1
Суперфосфат двойной, аммиачная селитра, хлорид калия, нейтрализующие добавки	13,9	13,9	13,9	41,7	1:1:1

5.6.2. Сложно-смешанные удобрения

Сочетанием механического смешения и химического взаимодействия одинарных удобрений в присутствии минеральных кислот и в условиях пропускания газообразного аммиака (или включения в смесь аммиаков) можно получить сложно-смешанные удобрения. Протекание химических реакции обеспечивает высокое качество удобрения, гранулы получаются однородными и устойчивыми.

Отличительной особенностью сложно-смешанных удобрений является устойчивость при длительном хранении, поэтому их и производят в промышленных масштабах. Промышленностью традиционно выпускаются сложно-смешанные гранулированные удобрения, основу которых составляют сочетания: простой суперфосфат, аммиачная селитра, хлорид калия или простой суперфосфат и хлорид калия. Возможные соотношения компонентов (простых удобрений) и содержание питательных элементов в % можно иллюстрировать таблицей 35.

Таблица 35

Возможные соотношения компонентов (простых удобрений) и содержание питательных элементов в сложно-смешанных удобрениях (%)

Соотношение	Состав %			
$N::P_2O_5::K_2O$	N	P_2O_5	K_2O	$N+P_2O_5+K_2O$
1:1:1	10-11	10-11	10-11	30-33
0:1:1	-	13-14	13-14	26-28
1:1,5:1	7-8	11-12	7-8	25-28
1:1:1,5	9-10	9-10	14-15	32-35
1:1,5-0	10-11	15-16	-	25-27

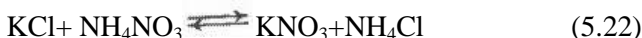
Марки сложно-смешанных удобрений должны отвечать требованиям: влажность не должна превышать 1%, статическая прочность гранул должна быть не менее 2 МПа. Допускается вместо простого суперфосфата брать двойной суперфосфат для создания смесей, в этом случае в готовой продукции питательные вещества в сумме составляют 42-44% вместо 30-33%.

Если при изготовлении сложно-смешанных удобрений применяют фосфорную кислоту, то также повышается концентрация питательных веществ до 38% (в случае простого суперфосфата) и 48% (в случае двойного суперфосфата). Наиболее концентрированными сложно-смешанные удобрения получаются, если компонентами являются аммофос (или диаммофос), аммиачная селитра и хлорид калия. В этом случае сумма питательных элементов достигает 58%.

Производство сложно-смешанных удобрений можно осуществить по различным схемам. На рисунке 37 представлена технологическая схема установки, в которой создана возможность проведения процессов аммонизации и гранулирования в одном аппарате – аммонизаторе-грануляторе.

Вначале исходные реагенты (вышеприведенные компоненты), предназначенные для получения сложно-смешанных удобрений) в сухом виде подвергают измельчению и одновременно смешивают их в барабанном смесителе 1. Смесь перемешивается в течение 2 минут и в сухом виде направляется в аммонизатор-гранулятор 7 и сюда же поступают из емкостей 2 плав

аммиачной селитры или аммиакат, водные растворы фосфорной и серной кислот. В то же время подается газообразный аммиак из испарителя 8, его направляют под слой гранулируемой продукции. Реакции, протекающие в аммонизаторе-грануляторе иллюстрируются уравнениями (5.19-5.22).



Часть водорастворимой формы дигидрофосфата кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, составляющего основу суперфосфата, может превратиться в менее растворимый гидрофосфат CaHPO_4 (образование малорастворимых форм нежелательный процесс в производстве удобрений). В этой связи для того, чтобы препятствовать формированию малорастворимых форм соединений кальция, в смесь вводят серную или фосфорную кислоту (реакция 5.23). В этом случае нужно ожидать образования растворимого дигидрофосфата аммония.



Аммонизация и гранулирование осуществляются в течение 8-10 мин. При аммонизации суперфосфата соотношение аммиака (NH_3) и фосфорной кислоты (H_3PO_4) соответствует значению 1,3. В системе протекают экзотермические реакции и в этой связи температура смеси в аппарате достигает 65-75 °С и происходит испарение 30-35% введенной воды.

После аппарата 7 получаются влажные гранулы целевой продукции, они направляются в сушильный барабан 10, в котором высушиваются топочными газами при 300 °С. После сушки гранулы имеют температуру на выходе из сушилки 70-80 °С и влажность 0,5%.

Высушенная продукция подвергается классификации на грохоте 4. Более крупные частицы измельчаются в дробилке 6 и возвращаются на рассев. Фракция с гранулами небольших размеров возвращается как ретур в аммонизатор-гранулятор 7. Товарной считается фракция с размерами частиц 1-3 мм, эту фракцию охлаждают в аппарате 5 кипящего слоя до температуры 30-40 °С, кондиционируют в барабане 11 и отправляют на упаковку.

В производстве сложно-смешанных удобрений так же, как и в других производствах, принимаются все меры для защиты окружающей среды и для вторичного использования выделяющихся газообразных соединений. Производят очистку отходящих газов от пыли в циклонах, от аммиака и фтора в полых башнях, орошаемых водой. Воды, насыщенные аммиаком, используют в соответствии с необходимостью, фторсодержащие растворы могут направить на производство соединений фтора в зависимости от содержания фтора.

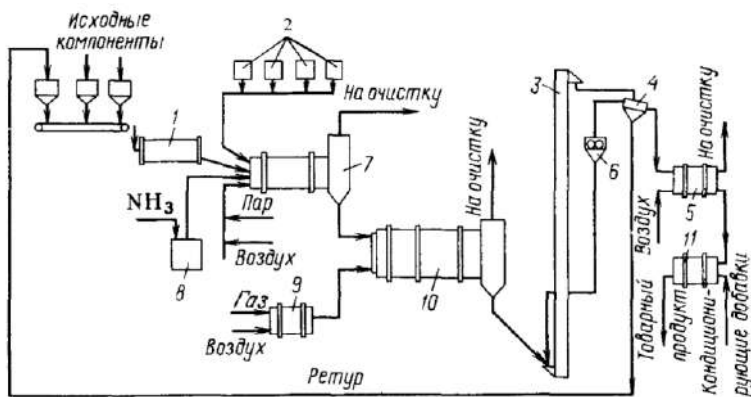


Рис. 37. Схема получения сложно-смешанных удобрений:

- 1 – смеситель; 2 – емкости для жидких исходных компонентов; 3 – элеватор;
4 – грохот; 5 – холодильник; 6 – дробилка; 7 – аммонизатор-гранулятор;
8 – испаритель; 9 – топка; 10 – сушильный барабан; 11 – кондиционер

При использовании простого суперфосфата в качестве исходного реагента на 1 т производимого сложно-смешанного удобрения состава 10,5-10,5-10,5 необходимо 0,54 т простого су-

перфосфата (с концентрацией 19% P_2O_5 усв.), 0,027 т серной кислоты, 0,282 т плава аммиачной селитры с концентрацией 90%, 0,023 т аммиака (в газообразном состоянии), 0,176 т хлорида калия (в пересчете на 60% K_2O).

Для соблюдения техники безопасности и принятия мер по охране окружающей среды в производстве комплексных удобрений необходимо знать, что вредными веществами используемыми в технологии и выделяющимися в ее результате, являются неорганические кислоты, аммиак, пыль фосфата и готовых продуктов, фторсодержащие газы, оксиды азота.

Контрольные вопросы

1. Дайте общую характеристику жидким комплексным удобрениям (ЖКУ) и объясните их преимущества
2. Какие методы получения ЖКУ вы знаете, каковы особенности их осуществления?
3. Какова роль базовых растворов в способах получения различных марок ЖКУ?
4. Влияет ли присутствие примесей в исходном сырье на свойства ЖКУ?
5. Опишите технологическую схему производства ЖКУ.
6. Какие условия необходимо соблюдать в технологии производства ЖКУ?
7. Что такое смешанные удобрения и каковы условия их получения?
8. С какими трудностями сопряжены технологии получения смешанных удобрений?
9. Какие меры принимаются для преодоления трудностей, возникающих в технологии получения смешанных удобрений?
10. Какие установки применяются для получения тукосмесей?
11. Какое удобрение чаще всех является исходным реагентом для приготовления часто применяемых смешанных удобрений?
12. Что такое сложно-смешанные удобрения и каковы условия их получения?
13. Опишите технологию получения сложно-смешанных удобрений?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ахметов Т.Г., Порфирьев Р.Т., Гайсин Л.Г., Ахметова Л.Т., Каримов Я.М. Химическая технология неорганических веществ: в 2 кн. Кн. 1. – М.: ВШ, 2002. – 688 с.
2. Ахметов Т.Г., Порфирьев Р.Т., Гайсин Л.Г., Ахметова Л.Т., Каримов Я.М. Химическая технология неорганических веществ: в 2 кн. Кн. 2. – М.: ВШ, 2002. – 533 с.
3. Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. – М., 2002. – 688 с.
4. Мельников Е.Я., Салтанова В.П., Наумова А.М., Блинова Ж.С. Технология неорганических веществ и минеральных удобрений. – М., 1983. – 432 с.
5. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений: учебник / М.Е. Позин. – Л.: Химия, 1989. – 6-е изд., перераб. – 352 с.
6. Олевский В.М. Технология аммиачной селитры. – Л.: Химия, 1978. – 240 с.
7. Кучерявый В.И., Лебедев В.И. Синтез и применение карбамида. – Л.: Химия, 1970. – 314 с.
8. Дохолова А.Н., Кармышов В.Ф. и др. Производство и применение аммафоса. – М.: Химия, 1977. – 240 с.
9. Кононов А.В. и др. Основы технологии комплексных удобрений. – М.: Химия, 1988. – 320 с.
10. Классен П.В. Основные процессы технологии минеральных удобрений / П.В. Классен, И.Г. Гришаев. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
11. Абалонин Б.Е. Основы химических производств: учебное пособие / Б.Е. Абалонин, И.М. Кузнецова, Х.Э. Харлампики. – М.: Химия, 2001. – 472 с.
12. Кочетков В.Н. Фосфоросодержащие удобрения: справочник. – М.: Химия, 1982. – 240 с.
13. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: учебник для химико-технологических специальностей / В.И. Ксензенко, И.М. Кувшинников, В.С. Скоробогатов [и др.]; под ред. В.И. Ксензенко. – М.: Химия, 2001. – 328 с.
14. Печковский В.В., Александрович Х.М., Пинаев Г.Ф. Технология калийных удобрений // Изд-во «Вышэйшая школа» / под общей редакцией докт. техн. наук проф. Печковского. – Минск, 1968. – 264 с.

15. Воробьев Н.И. Технология связанного азота и удобрений. – Минск: БГТУ, 2011. – 216 с.
16. Кидин В.В. Агрохимия: учебное пособие. – М.: ИНФРА-М, 2015. – 351 с.
17. Прокошев В.В., Дерюгин И.П. Калий и калийные удобрения. – М., 2000. – 184 с.
18. Войтович Н.В., Сушеница Б.А. Капранов В.Н., Фосфориты России и ближнего зарубежья. – М., 2005. – 446 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЯХ.....	6
1.1. Агротехническое значение минеральных удобрений	6
1.2. Классификация, состав и свойства минеральных удобрений	15
Глава 2. ФОСФОРНЫЕ УДОБРЕНИЯ, КОРМОВЫЕ ФОСФАТЫ, ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА.....	21
2.1. Характеристика и виды фосфорных удобрений и кормовых фосфатов	21
2.2. Характеристика фосфатного сырья	25
2.3. Краткая характеристика месторождений фосфорсодержащих руд и состояние их эксплуатации	26
2.4. Способы переработки фосфатов	31
2.4.1. Области применения и значение фосфатов	31
2.5. Фосфоритная мука, характеристика и получение	36
2.6. Простой суперфосфат.....	41
2.6.1. Общая характеристика простого суперфосфата.....	41
2.6.2. Теоретические основы производства простого суперфосфата	43
2.6.3. Технологическая схема получения простого суперфосфата	49
2.7. Двойной суперфосфат	52
2.7.1. Общая характеристика двойного суперфосфата	52
2.7.2. Теоретические основы производства двойного суперфосфата	54
2.7.3. Технологические схемы производства двойного суперфосфата	56
2.8. Фосфорная кислота	61
2.8.1. Области применения и способы производства.....	61
2.8.2 Характеристика фосфорных кислот	62
2.8.3. Физико-химические основы производства экстракционной фосфорной кислоты	64
2.8.4. Технологические схемы производства экстракционной фосфорной кислот.....	70

2.8.5. Термическая фосфорная кислота.....	74
2.8.6. Получение фосфора способом электровозгонки	76
2.8.7. Технологическая схема производства фосфора электровозгонкой	79
2.8.8. Физико-химические основы и технологическая схема производства термической фосфорной кислоты (ТФК)	82
2.9. Преципитат	86
2.9.1. Общая характеристика преципитата и применение	86
2.9.2. Теоретические основы и технологическая схема производства преципитата	88
 Глава 3. АЗОТНЫЕ УДОБРЕНИЯ	92
3.1. Аммиачная селитра	92
3.1.1. Общая характеристика и области применения	92
3.1.2. Технологическая схема производства аммиачной селитры	97
3.2. Карбамид	102
3.2.1. Общая характеристика и области применения	102
3.2.2. Физико-химические основы технологии получения карбамида	105
3.2.3. Технологические схемы производства карбамида	108
3.3. Сульфат аммония	120
3.3.1. Общая характеристика и области применения	120
3.3.2. Технологические схемы производства сульфата аммония	123
3.3.3. Получение сульфата аммония из растворов производства капролактама	128
3.4. Жидкие азотные удобрения	130
3.4.1. Аммиак водный (аммиачная вода)	131
3.4.2. Аммиакаты	134
 Глава 4. КАЛИЙНЫЕ УДОБРЕНИЯ	137
4.1. Общая характеристика и применение калийных удобрений	137
4.2. Характеристика сырья и месторождений калийных удобрений	140
4.3. Хлорид калия	142
4.3.1. Общая характеристика и области применения	142
4.3.2. Флотационный способ производства хлорида калия	143
4.3.3. Технология переработки сильвинитовых руд с предварительной флотацией глинистого шлама	145
4.3.4. Технология переработки сильвинитовых руд с депрессией глинистых шламов	148
4.3.5. Переработка крупнозернистых калийсодержащих руд флотацией	151
4.3.6. Галургический метод в производстве хлорида калия	153
4.4. Бесхлорные калийные удобрения	158
4.4.1. Общая характеристика бесхлорных калийных удобрений	158

4.4.2. Переработка каинито-лангбейнитовых руд	159
4.4.3. Технологическая схема переработки каинито-лангбейнитовых руд	160
4.5. Переработка полимерных руд.....	167
4.6. Технологии получения сульфата калия другими способами	168
4.6.1. Получение сульфата калия конверсией хлорида калия серной кислотой.....	169
4.6.2. Получение сульфата калия при переработке алунитов	170
 Глава 5. КОМПЛЕКСНЫЕ УДОБРЕНИЯ.....	172
5.1. Общая характеристика и области применения.....	172
5.2. Сложные удобрения.....	174
5.2.1. Аммофос и диаммофос. Состав и общая характеристика	175
5.2.2. Физико-химические основы производства аммофоса и диаммофоса	177
5.2.3. Технологические схемы производства аммофоса	181
5.3. Сложные удобрения на основе фосфорной и азотной кислот.....	187
5.3.1. Общая характеристика нитроаммофоса и нитроаммофоски	187
5.3.2. Технологические схемы производства нитроаммофоса и нитроаммофоски	190
5.4. Сложные удобрения на основе азотнокислотного разложения фосфатов	195
5.4.1. Общая характеристика нитрофоски	195
5.4.2. Теоретические основы азотнокислотного разложения фосфатов.....	196
5.4.3. Технологические схемы получения нитрофоски и нитроаммофоски	200
5.5. Жидкие комплексные удобрения.....	213
5.5.1. Общая характеристика и области применения	213
5.5.2. Технологическая схема производства жидких комплексных удобрений (ЖКУ)	216
5.6. Смешанные и сложно-смешанные удобрения.....	218
5.6.1. Общая характеристика и способы получения смешанных удобрений	218
5.6.2. Сложно-смешанные удобрения	222
 БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	227

Учебное издание

Башова Ажар Коспановна

**ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ
МИНЕРАЛЬНЫХ
УДОБРЕНИЙ**

Учебное пособие

Стереотипное издание

Компьютерная верстка
и дизайн обложки *Г.Ш. Калиевой*

ИБ №10209

Подписано в печать 30.11.2020. Формат 60х84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Объем 14,5 п.л. Тираж 120 экз. Заказ №5541.

Издательский дом «Қазақ университеті»
Казахского национального университета им. аль-Фараби.
050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71. КазНУ.

Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті».