Ф.7.11-18

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ЮЖНО-КАЗАХСТАНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ.М. АУЭЗОВА

Кафедра «Технологии неорганической и нефтехимической промышленности»

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

По дисциплине «Перспективы развития производства сложных минеральных удобрений» для магистрантов образовательной программы 7М07162 – «Химическая технология неорганических веществ»



Шымкент 2026 г.

Ф.7.03-18

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ЮЖНО-КАЗАХСТАНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ.М. АУЭЗОВА

Кафедра «Технологии неорганической и нефтехимической промышленности»

Жантасов К.Т.

Перспективы развития производства сложных минеральных удобрений

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

для магистрантов образовательной программы 7М07162 – «Химическая технология неорганических веществ»

Шымкент, 2026

УДК 631.812;893.

Жантасов К.Т. Перспективы развития производства сложных минеральных удобрений. / Конспект лекций. – Шымкент: Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, 2026. – 152с.

В конспекте лекций приведены требования к фосфатному сырью, теоретические и технологические основы получения сложных и сложно-смешанных удобрений. Изложен химизм процессов, лежащих в основе получения удобрений из фосфатного сырья, азотной кислоты, органических веществ и др. Рассмотрено влияние основные внешних факторов на степень извлечения P_2O_5 из фосфатов. Кроме того, расмотрено диаграммы растворения солесодержащих веществ. Описаны химизм и физико-химические особенности процессов, тепломассообменные процессы имеющих место при получении сложных и сложно-смешанных удобрений и основы технологических процессов получения сухих и жидких сложных и сложно смешанных удобрений. Рассмотрены методы и результаты физико-химического анализа состава свойств процесса получения сложных и сложно-смешанных удобрений.

Конспект лекций предназначен для магистрантов образовательной программы 7М07162 - «Химическая технология неорганических веществ».

Рецензенты:
Жекеев М.К. - д.т.н., профессор ЮКУ им. М.Ауэзова

Бажиров Н.С. - д.т.н., профессор, директор
ТОО «ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ»

Рассмотрено на заседании кафедры «ТННП» (протокол №2 от «23» 09 2026г.) и рекомендовано для рассмотрения на заседании методической комиссии Высшей школы химической инженерии и биотехнологии (протокол №2 от «30» 09 2026г.).

Рекомендовано для печати Учебно-методическим Советом ЮКУ им.М.Ауэзова (протокол № 2 от «13» 11 2026г.).

© Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, 2026 г.

© Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова

Содержание

Введение	6
Лекция 1. Основные стадии производства комплексных удобрений	7
Лекция 2. Сырьевая база фосфатной промышленности	17
Лекция 3. Жидкие комплексные удобрения (ЖКУ) на основе термической фосфорной кислоты	21
Лекция 4. ЖКУ на основе экстракционной фосфорной кислоты с отделением осадков	29
Лекция 5. Суспендированные жидкие комплексные удобрения	41
Лекция 6. Производство сложных удобрений на базе фосфорной кислоты	44
Лекция 7. Производство фосфатов аммония	51
Лекция 8. Схемы с двухступенчатой аммонизацией	60
Лекция 9. Процессы производства сложных удобрений с использованием азотной кислоты	68
Лекция 10. Процессы с использованием сульфата аммония	81
Лекция 11. Производство сухих тукосмесей	94
Лекция 12. Характеристика тукосмесительных установок	100
Лекция 13. Процессы производства сложно-смешанных удобрений	108
Лекция 14. Нетрадиционные и новые формы комплексных удобрений	121
Лекция 15. Органоминеральные удобрения	128
Контрольные вопросы по дисциплине	146
Заключение	147
Список литературы	148

Введение

Дисциплина «Перспективы развития производства сложных минеральных удобрений» соответствует стандарту основного высшего образования специальности 7М07162 – Химическая технология неорганических веществ. Дисциплина является компонентом по выбору для докторантов высших учебных заведений и включается в учебные планы в качестве специальной дисциплины.

Дисциплина предусматривает изучение современного состояния теории и практики производства традиционных и новых видов сложных и сложно-смешанных удобрений, сухих тукосмесей, основные принципы выбора аппаратурно-технологических схем их производства из различных видов сырья.

Целью изучения дисциплины является обучение докторантов с современными, перспективными методами производства сложных и сложно-смешанных удобрений в Казахстане и за рубежом, обучение требованиям и принципам проектирования новой техники в соответствии с современными требованиями безопасности труда и экологии.

В результате изучения дисциплины магистрант должен понимать основные научно-технические проблемы и перспективы развития новых технологий производства сложных и сложно-смешанных удобрений. В процессе изучения дисциплины магистранты должны знать: историю и перспективы развития производства сложных и сложно-смешанных удобрений в Республике Казахстан, основные явления и процессы, связанные с производством сложных и сложно-смешанных удобрений, свойства и показатели качества исходных материалов и продуктов реакции, технологию и общие принципы осуществления распространенных процессов, мероприятия по охране труда и экологии.

Освоение дисциплины невозможно без знаний, полученных докторантами при изучении специальных дисциплин при прохождении программы магистратуры.

Задачи изучения дисциплины «Перспективы развития производства сложных минеральных удобрений» являются познание современного состояния теории и практики производства традиционных и новых видов сложных и сложно-смешанных удобрений, сухих тукосмесей, основные принципы выбора аппаратурно-технологических схем их производства из различных видов сырья.

Самостоятельная работа предусматривает изучение во внеаудиторное время лекционного материала (по конспектам лекций, учебникам, журналам, инновационно-информационным технологиям, интернет ресурсов), самостоятельное изучение отдельных разделов курса при непосредственной консультации преподавателя.

Лекция 1.
Введение. Основные стадии производства комплексных удобрений
План

1. Введение. Возникновение производства комплексных удобрений
2. Классификация и агрохимическая оценка комплексных удобрений.
3. Основные стадии производства комплексных удобрений

1. Введение. Возникновение производства комплексных удобрений

Как известно, для роста и развития растений требуется целый ряд различных питательных элементов в усвояемой форме. В состав растений входит 80 химических элементов; основную же массу (более 93% сухого вещества растения) составляют углерод (45%), кислород (42%) и водород (6,5%). Жизненно важными элементами для растений являются азот, фосфор, калий, магний, сера.

Растения усваивают углерод из двуокиси углерода воздуха. Минеральные соли, содержащие азот, фосфор и калий, находятся в почве в неусвояемых для растений формах, поэтому такие соли вносятся в почву в виде азотных, фосфорных и калийных удобрений. Мировое потребление их достигает 200—250 млн. т или 50 млн. т питательных веществ. Однако это количество далеко не удовлетворяет потребности в минеральных удобрениях.

Наряду с тремя основными питательными элементами — азотом, фосфором и калием — большинству растений необходимы и так называемые микроэлементы, вносимые в почву в небольших дозах (бор, медь, молибден, марганец, цинк и др.). При обеспечении растений основными питательными веществами и микроэлементами может быть достигнуто значительное повышение урожайности всех сельскохозяйственных культур.

Азот - составная часть органических соединений, образующих основу всего живого - белки, а также непременная часть хлорофилла, при помощи которого растения поглощают энергию солнечных лучей, превращая ее в химическую энергию.

Развитие и рост растений, образование листьев, корней, цветов и плодов зависят от поступления достаточного количества азота в растения. Внесение азота в почву способствует повышению содержания белка в растениях, при этом, например, улучшается качество зерна.

Все культурные растения, за исключением бобовых, нуждаются во внесении азотных удобрений.

Фосфор входит в состав нуклеопротеидов, фитина, фосфатидов, ферментов, гормонов, витаминов, которые регулируют самые разнообразные процессы жизнедеятельности организма. Фосфор усваивается растениями и перерабатывается ими в фосфорсодержащие белковые соединения; он способствует повышению морозостойкости растений и улучшению качества урожая. В почве фосфор находится в виде трудно растворимых минеральных и органических соединений. Основным источником фосфорного питания растений являются минеральные удобрения, содержащие усвояемый фосфор.

К а л и й принимает участие в процессах образования углеводов (Сахаров и крахмалов), улучшает качество кормовых трав и плодов: увеличивает содержание крахмала в картофеле, сахара в сахарной свекле и т. д., повышает морозостойкость и устойчивость растений к грибковым заболеванием. Кроме того, калий усиливает прочность стеблей злаковых и лубяных культур (льна, конопли).

К издавна применявшимся комплексным удобрениям относятся органические удобрения, содержащие несколько питательных веществ (табл. 1): навоз, водоросли, птичий помет, гуано (сухой частично минерализованный помет морских птиц).

Таблица 1 Содержание азота, фосфора и калия в органических комплексных удобрениях

Удобрения	**Содержание, %**			
	Азот (N)	**Фосфорит (P_2O_5)**	**Калия (K_2O)**	**всего**
Навоз	0,5	0,25	0,6	1,35
Водоросли	0,2 – 1,3	0,05 – 0,25	0,16 – 1,4	0,41 – 2,95
Голубиный помет	0,5 – 1,8	0,5 – 1,8	0,6 – 1,0	1,6 – 4,6
Гуано	10 – 14	8 – 12	2 – 3	20 – 29

Приведенные в таблице данные показывают, что наибольшее количество питательных веществ содержится в гуано, которое добывают главным образом в Перу (в настоящее время добыча гуано составляет 120— 130 тыс. т в год). Кроме того, гуано добывают на Сейшельских островах Тихого океана и в Южно-Африканской республике. В настоящее время гуано вывозится во многие страны и применяется в качестве высокоэффективного органического удобрения.

2. Классификация и агрохимическая оценка комплексных удобрений

Все минеральные удобрения по химическому составу подразделяются на простые и комплексные. Простыми, или односторонними, являются удобрения, содержащие какой-либо один питательный для растений элемент (вещество). К ним относятся азотные удобрения (аммиачная селитра, сульфат аммония, карбамид и др.), фосфорные удобрения (простой и двойной суперфосфат, фосфоритная мука и т. д.) и калийные удобрения (хлористый калий, сульфат калия, каинит и др.).

Комплексными, или многосторонними, называются удобрения, содержащие не менее двух питательных веществ. В зависимости от способа изготовления комплексные удобрения подразделяются на сложные и смешанные и выпускают в твердом и жидком виде.

Основной отличительной особенностью сложных удобрений является наличие в каждой их частице нескольких питательных элементов; такие удобрения получают в едином технологическом процессе. Фосфатная часть сложных удобрений вводится в их состав в виде исходного сырья — фосфорита или апатита (в производстве нитрофосок) или фосфорной кислоты (в

производстве фосфатов аммония или уравновешенных удобрений на их основе - диаммонийфосфата, нитроаммофоски, диаммонитрофоски).

Отличительным признаком смешанных удобрений является то, что фосфор, азот и калий входят в их состав в виде готовых односторонних удобрений. Смешанные удобрения в свою очередь подразделяются на три типа:

1) порошкообразные смешанные удобрения, или тукосмеси, получаемые механическим смешением простых (одинарных) порошкообразных удобрений;

2) сухие гранулированные тукосмеси, получаемые механическим смешением готовых гранулированных удобрений и называемые в США «балк-блендинг» (поставляемые навалом);

3) сложно-смешанные (или химически смешанные) гранулированные удобрения, получаемые так называемым мокрым способом — смешением порошкообразных удобрений с введением в процесс необходимых жидких реагентов, например аммиакатов, различных кислот и других веществ. В процессе получения таких удобрений могут быть использованы пар, вода, а также газообразный аммиак.

Жидкие комплексные удобрения (ЖКУ) содержат два или три питательных элемента и образуются при взаимодействии различных жидких, твердых и газообразных компонентов (например, орто- или полифосфорной кислоты, аммиака, карбамида, хлористого калия).

Суспендированные жидкие комплексные удобрения получают примерно из тех же исходных компонентов, что и ЖКУ с добавлением суспендирующего агента (например, бентонитовой глины).

Кроме основных питательных веществ (азот, фосфор, калий), комплексные удобрения могут содержать микроэлементы. Промышленность выпускает большое количество различных сортов (или марок) комплексных удобрений, отличающихся содержанием и соотношением питательных элементов. Для сокращенного обозначения состава удобрений принято указывать содержание в них питательных веществ цифрами, отделенными друг от друга знаками тире (или плюсами). При этом первая цифра обозначает процентное содержание азота (N), вторая — фосфорного ангидрида (P_2O_5), третья — окиси калия (K_2O). В случае отсутствия в комплексном удобрении одного из питательных веществ оно обозначается нулем. Например, если в комплексном удобрении содержится 10% N, 15% P_2O_5 и 10% K_2O, его сокращенно можно обозначить 10—15—10; если же удобрение содержит только 10% N и 15% P_2O_5, его сокращенно обозначают 10-15-0.

Соотношение питательных элементов в комплексных удобрениях также обозначается цифрами. При этом содержание азота, как правило, принимается за единицу. В приведенных выше удобрениях соотношение будет следующим; для трехкомпонентного удобрения 1 : 1,5 : 1, для двух-компонентного удобрения 1 : 1,5 : 0.

Если комплексное удобрение содержит микроэлемента, их обозначают четвертым знаком. Например, удобрение содержит 10% N, 15% P_2O_5, 10% K_2O и 2% бора (B); сокращенно состав такого удобрения обозначают 10-15-10-2(B).

Питательные вещества, входящие в состав комплексных удобрений, сокращенно обозначают NPK для трехкомпонентных и NP, PK или NK для двухкомпонентных смесей.

Целесообразность применения комплексных удобрений определяется необходимостью обеспечивать сельскохозяйственные культуры одновременно несколькими питательными элементами, которые по агрохимическим требованиям следует вносить в один прием. Наиболее целесообразно применять комплексные (сложные и смешанные) удобрения в гранулированном виде, так как при внесении их в почву содержащиеся в грануле питательные вещества образуют «очаг», обеспечивающий растениям равномерное питание. Корни растений сосредоточиваются в почве в месте нахождения азота, наличие в этом же «очаге» фосфатов способствует усвоению азота с одновременным поступлением в растения фосфора. Аналогичное действие оказывает калий. При выпуске сложных удобрений в гранулированном виде (размеры гранул 0,5-4 *мм)* значительно облегчается механизированное внесение их в почву.

Большое агрохимическое значение имеет правильное соотношение питательных веществ в комплексных удобрениях, позволяющее рационально использовать удобрения для той или иной сельскохозяйственной культуры применительно к конкретным условиям ее произрастания. Этим и объясняется потребность сельского хозяйства в широком ассортименте сложных и смешанных удобрений. Однако практика показывает, что наибольшее распространение получили лишь 5—10 марок удобрений. В Советском Союзе намечают применять 15 основных марок с соотношениями питательных веществ: 1:1:1; 1:1,5:1,5; 1:1:1,5; 1 : 4 : 0 ; 1:2,5:0 и др., из которых на соотношение 1 : 1 : 1 приходится 30—35% всех производимых комплексных удобрений.

Четвертый Международный конгресс по удобрениям, состоявшийся в Югославии в 1961 г., на основе опытных и производственных данных многих стран пришел к заключению о равноценном влиянии на повышение урожайности комплексных удобрений и раздельного внесения односторонних удобрений. Для сельского хозяйства не имеет значения, будут ли комплексные удобрения выпускаться в виде сложных или смешанных удобрений. Важно лишь, в какой степени они удовлетворяют требованиям сельского хозяйства в отношении рационального питания почвы, т. е. правильного соотношения питательных элементов, содержания в них водорастворимой формы $P_2 0_5$ (не менее 50% в гранулированных удобрениях). Удобрения должны обладать хорошими физико-химическими свойствами и иметь высокое содержание питательных веществ.

3. Основные стадии производства комплексных удобрений

Сложные удобрения. Блок-схема процесса производства сложных удобрений показана на рис. 1.

Как уже указывалось, твердые сложные и сложно-смешанные фосфорсодержащие удобрения представляют собой отдельные соли или

достаточно однородную смесь нескольких солей, одной из которых является соль орто- или полифосфорной кислоты (или смесь таких солей), содержащая не менее двух основных питательных элементов.

Наиболее простым способом получения фосфорнокислых солей для промышленности минеральных удобрений является нейтрализация фосфорнокислотных растворов аммиаком. Для получения таких растворов проводят обработку фосфатного сырья минеральной кислотой. Этот процесс называется процессом кислотного разложения сырья, его также называют процессом экстракции. В зависимости от вида используемой кислоты различают процессы серно-, азотно- и солянокислотного разложения; нередко для разложения используют несколько кислот (преимущественно серную и азотную). Известна возможность использования для вскрытия сырья и ряда других агентов (кремнефтористоводородной кислоты, бисульфата аммония, кремнефторида аммония и др. [1-4]), однако в промышленной практике эти процессы пока не используются*. Получаемые химическим методом фосфорнокислотные растворы всегда содержат значительные количества растворенных и взвешенных примесей, которые могут ухудшать потребительские (снижение содержания питательных веществ) и физико-механические (повышение слеживаемости и т. д.) свойства полученных удобрений. В связи с этим промышленные процессы получения комплексных удобрений как правило включают стадию подготовки фосфорнокислотных растворов к дальнейшей переработке. В простейшем случае такая подготовка заключается в механическом отделении твердой фазы от раствора. В более сложных случаях приходится с использованием тех или иных приемов выделять в осадок растворенные примеси и лишь после этого осуществлять разделение фаз. Отметим, что при производстве некоторых видов комплексных удобрений (например, нитрофоса и нитрофоски) стадия подготовки растворов отсутствует.

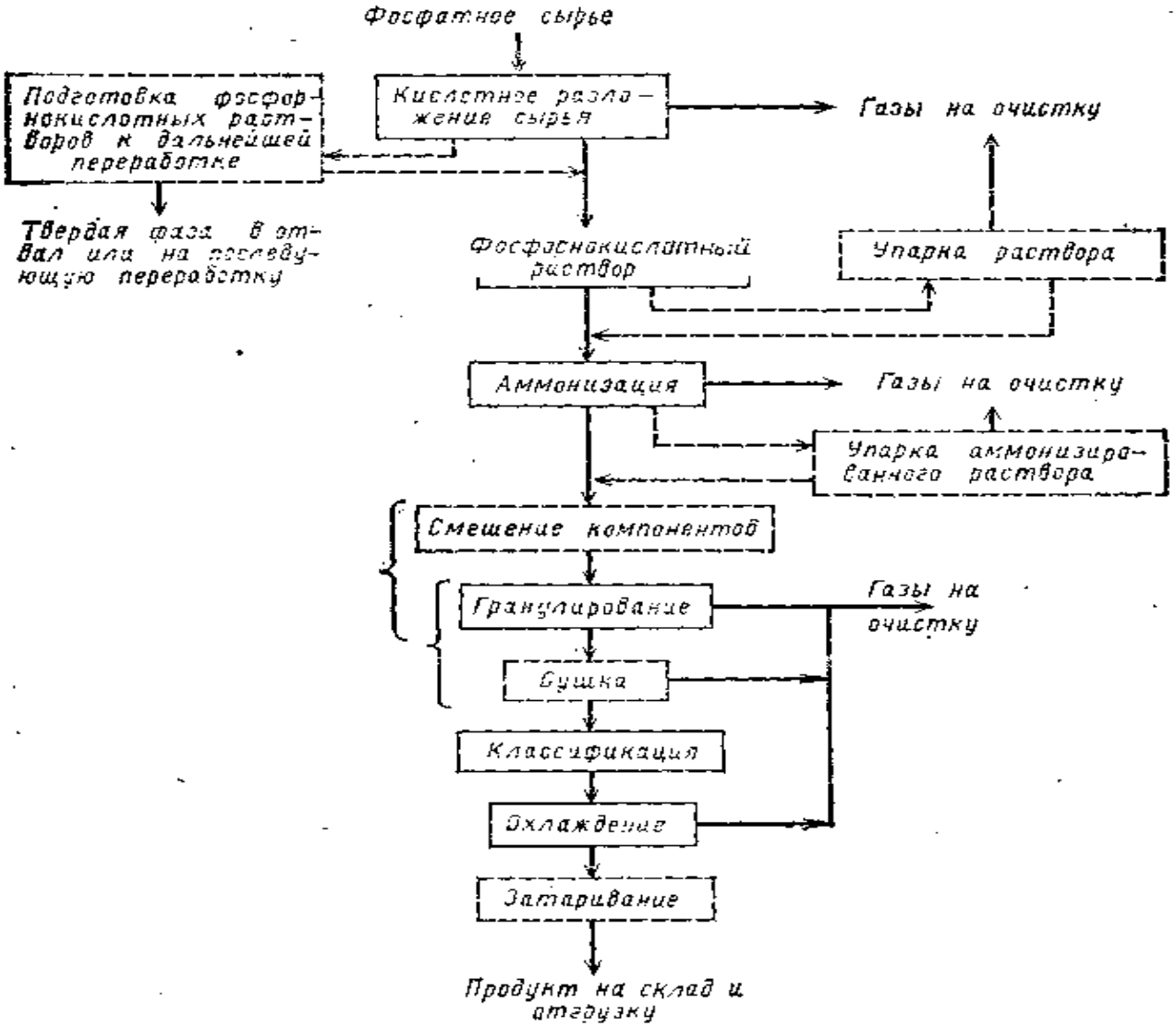


Рисунок 1 - Блок-схема производства сложных удобрений (пунктиром показаны стадии, не обязательные для всех процессов; фигурными скобами объединены стадии, которые аппаратуры могут быть совмещены в одном аппарате)

Стадия аммонизации (нейтрализации или сатурации) фосфорнокислотных растворов обязательна в том или ином аппаратурном оформлении при получении любых комплексных удобрений. Именно на этой стадии образуются фосфорнокислые соли, являющиеся основой всех сложных удобрений. Другие известные в промышленности методы получения фосфорнокислых солей-взаимодействием фосфорной кислоты со средними фосфатами кальция или осаждение (преципитирование) фосфатов при взаимодействии кислоты с карбонатом и (или) гидрооксидом кальция используются в основном при производстве одинарных фосфорных удобрений и кормовых фосфатов, но не сложных удобрений. Отметим, что моно- или кальций фосфаты (двойной суперфосфат и преципитат), образующиеся при этом, могут использоваться при производстве сложно-смешанных удобрений и сухих тукосмесей в качестве фосфатной составляющей.

При аммонизации фосфорнокислотных растворов, получаемых с

использованием азотной кислоты, наряду с фосфатами, образуется и нитрат аммония.

Фосфорнокислотные растворы содержат, как правило, значительное количество воды, которая должна быть удалена на той или иной стадии процесса для получения сухого готового продукта. В некоторых процессах часть воды удаляется упариванием. Еще часть воды удаляется на стадии нейтрализации за счет тепла химической реакции; ее количество зависит от концентрации кислоты и условий проведения процесса. В некоторых случаях на этой стадии может быть удалено все необходимое количество воды, в других случаях удаление воды осуществляется на последующих этапах, одним из которых является упаривание аммонизированной пульпы. Оставшуюся после этого влагу удаляют в сушильных аппаратах. Целесообразность введения в технологическую схему стадии упаривания пульпы при использовании разбавленных исходных фосфорнокислотных растворов (т. е. при невозможности удаления всей остаточной воды на стадии аммонизации) диктуется следующими соображения предварительное упаривание пульпы улучшает условия ее дальнейшей переработки, в частности повышается производительность грануляционного оборудования; удаление влаги при упаривании пульпы снижает нагрузку по влаге на сушильные аппараты. Это дает возможность уменьшить расход топочных газов и, соответственно, количество отходящих от сушильных аппаратов газов, т. е. в конечном итоге сократить объем газоочистного оборудования и улучшить санитарные условия на промплощадке. Следует обратить внимание и на то обстоятельство, что удаление воды в многокорпусных вакуум-выпарных установках экономичнее по сравнению с ее удалением в сушильных аппаратах. Особенно целесообразен процесс упаривания нейтрализованной пульпы в случае переработки сильнозасоленных экстракционных фосфорных кислот, получаемых, например, из фосфоритов Каратау, вопрос непосредственной упарки которых на сегодня окончательно не решен. Целесообразная глубина упарки определяется рядом факторов, важнейшими из которых являются сохранение достаточной текучести упаренной пульпы и обеспечение благоприятных условий для гранулирования при ее дальнейшей переработке. Таким образом, стадия упаривания нейтрализованной пульпы, не являясь обязательной для всех технологических процессов, используется во многих из них, и безусловно, заслуживает более подробного рассмотрения.

В результате осуществления перечисленных выше операций (стадий) получаются водно-солевые пульпы, содержащие два (азот и фосфор) из трех основных питательных веществ с соотношением $N:P_2O_5$, не всегда удовлетворяющим требованиям потребителя. Для получения удобрений с необходимым соотношением между азотом и фосфором, для получения полных азотно-фосфорно-калийных удобрений и для введения микроэлементов дополнительные компоненты вводят в виде сухих солей, растворов или плавов.

Стадия равномерного смешения всех компонентов, входящих в состав удобрения, необходима для получения однородного по составу продукта.

Естественно, что при получении некоторых видов удобрений (например, аммофоса и диаммофоса) нества удобрений позволяют совмещать несколько стадий процесса в одном аппарате. Так стадию смешения компонентов часто аппаратура объединяют со стадией гранулирования.

В отличие от двух предыдущих стадий, стадия гранулирования является на сегодняшний день обязательной для всех процессов производства удобрений всех видов.

По сравнению с порошковидными продуктами, гранулированные удобрения практически не пылят при транспортировании, их проще дозировать при внесении в почву, они обладают лучшими физико-механическими свойствами (меньше слеживаются при прочих равных условиях). Все процессы гранулирования можно условно разделить на две большие группы: гранулирование в присутствии влаги (с последующим ее удалением на стадии сушки) и гранулирование практически безводных систем (солевых плавов) с получением гранул, не требующих дополнительной сушки.

Стадию сушки гранул, полученных при гранулировании в присутствии влаги, также как и стадию смешения, иногда аппаратурно совмещают со стадией гранулирования.

Сухие гранулы подвергаются классификации (или грохочению) с выделением фракций стандартной (товарной) крупности (как правило размера 1-4 мм). Крупную фракцию направляют на дробление и раздробленный материал вместе с мелкой фракцией возвращают на ту или иную стадию процесса; товарная фракция поступает на стадию охлаждения. Стадии классификации, дробления и охлаждения, хотя и являются обязательными для всех процессов производства комплексных удобрений, могут рассматриваться как вспомогательные. Эти чисто механические процессы в настоящей книге будут рассмотрены лишь вкратце в разделах, посвященных описанию соответствующих промышленных производств удобрений.

Завершающей стадией производства некоторых видов удобрений является стадия кондиционирования, т. е. обработки поверхности гранул определенными веществами для уменьшения их слеживаемости (обеспечения 100%-ной рассыпчатости). Строго говоря, снижение слеживаемости обеспечивается и введением в технологическую схему стадий гранулирования сушки классификации и охлаждения. Однако для многих комплексных удобрений (особенно содержащих в своем составе нитрат аммония) слеживаемость после этих стадий устраняется лишь частично. В качестве кондиционирующих веществ используют различные органические вещества (амины жирных кислот, масла и т.д.) и неорганические порошковидные продукты (тальк, диатомит, каолин и др.).

Особняком при производстве комплексных удобрений, как, впрочем, и при производстве любых фосфорсодержащих удобрений, стоят процессы обезвреживания газовых и 'жидкостных выбросов и, в частности, процесс абсорбции отходящих газов (т. е. поглощения токсичных соединений из отходящих газов) Не являясь необходимым с точки зрения получения

конечного продукта с заданными свойствами, процесс абсорбции абсолютно необходим с точки зрения охраны здоровья людей и окружающей природы от ядовитых соединений, выделяющихся при производстве удобрений: аммиака, оксидов азота, соединений фтора и т. д. Следует также отметить, что уловленный в системе абсорбции аммиак и пылевидные фракции продукта возвращают в технологический цикл производства удобрений, что снижает потери сырья и повышает экономичность процесса. Во многих случаях в абсорбционных системах утилизируют и соединения фтора.

Большинство описанных выше стадий процесса производства сложных удобрений сопровождается химическими реакциями. Это относится не' только к стадиям кислотного разложения сырья и аммонизации, но и к стадиям смешения компонентов, гранулирования и сушки, которые могут сопровождаться различными обменными реакциями между фосфатами аммония, нитратом аммония и калийной солью. Эти реакции начинаются на стадии смешения компонентов и в некоторых случаях продолжаются даже на складах готового продукта Скорость и глубина протекания этих реакций, при прочих равных условиях, зависят от влажности и температуры.

Сложно-смешанные удобрения Отличием сложно-смешанных удобрений от сложных является использование в качестве фосфорсодержащих составляющих при производстве первых нефос-форнокислотных растворов, а твердых солей фосфорной кислоты, как правило, в порошковидной или микрогранулированной форме.

Принципиальные блок-схемы двух возможных вариантов процесса производства сложно-смешанных удобрений показаны на рисунке 2 Вариант с использованием для гранулирования прессования («сухое» гранулирование-рис. 2, а) предусматривает использование для получения NP-, РК- или NPK-удобре-ний только сухих порошковидных (микрогранулированных) компонентов; дополнительных объяснений приведенная блок-схема не требует.
Вариант с гранулированием в присутствии влаги («мокрое» гранулирование-рис 2, б) допускает возможность использования наряду с сухими компонентами растворов или расплавов. Как видно из рисунка, неизменными компонентами сложно-смешанных фосфорсодержащих удобрений, получаемых по «мокрой» схеме являются лишь порошковидные фосфорсодержащие компоненты и аммиак. Если в аммонизатор-гранулятор не подавать никаких других компонентов кроме порошковидного (микрогранулированного) аммофоса, может быть получен гранулированный аммофос при условии, что исходный порошок содержит достаточно влаги и свободной фосфорной кислоты для нормального протекания процесса гранулирования (как правило, влажность должна лежать в пределах 4-7% и значение pH 10%-ного раствора не должно превышать 3,5).
Собственно, сложно-смешанные удобрения получают при введении в аммонизатор-гранулятор азотных, калийных и других компонентов. В качестве фосфорсодержащих компонентов, помимо фосфатов аммония, можно применять моно- и дикальцийфосфат (простой и двойной суперфосфаты,

преципитат). Варьируя соотношения исходных фосфорсодержащих компонентов, можно получить удобрения с различным соотношением водорастворимых и нерастворимых форм фосфора; содержание водорастворимых форм фосфора можно регулировать н изменением степени аммонизации при использовании монокальцнйфосфата по реакции

$$Ca(H_2PO_4)_2+NH_3 \rightarrow CaHPO_4+NH_4H_2PO_4 \qquad (1)$$

приводящей к переходу части монокальцийфосфата в нерастворимый в воде дикальдийфосфат. Подача серной и фосфорной кислот преследует две цели - получение удобрения определенной марки и поддержание оптимального влажностно-температурного режима (с учетом выделения тепла при нейтрализации кислот аммиаком).

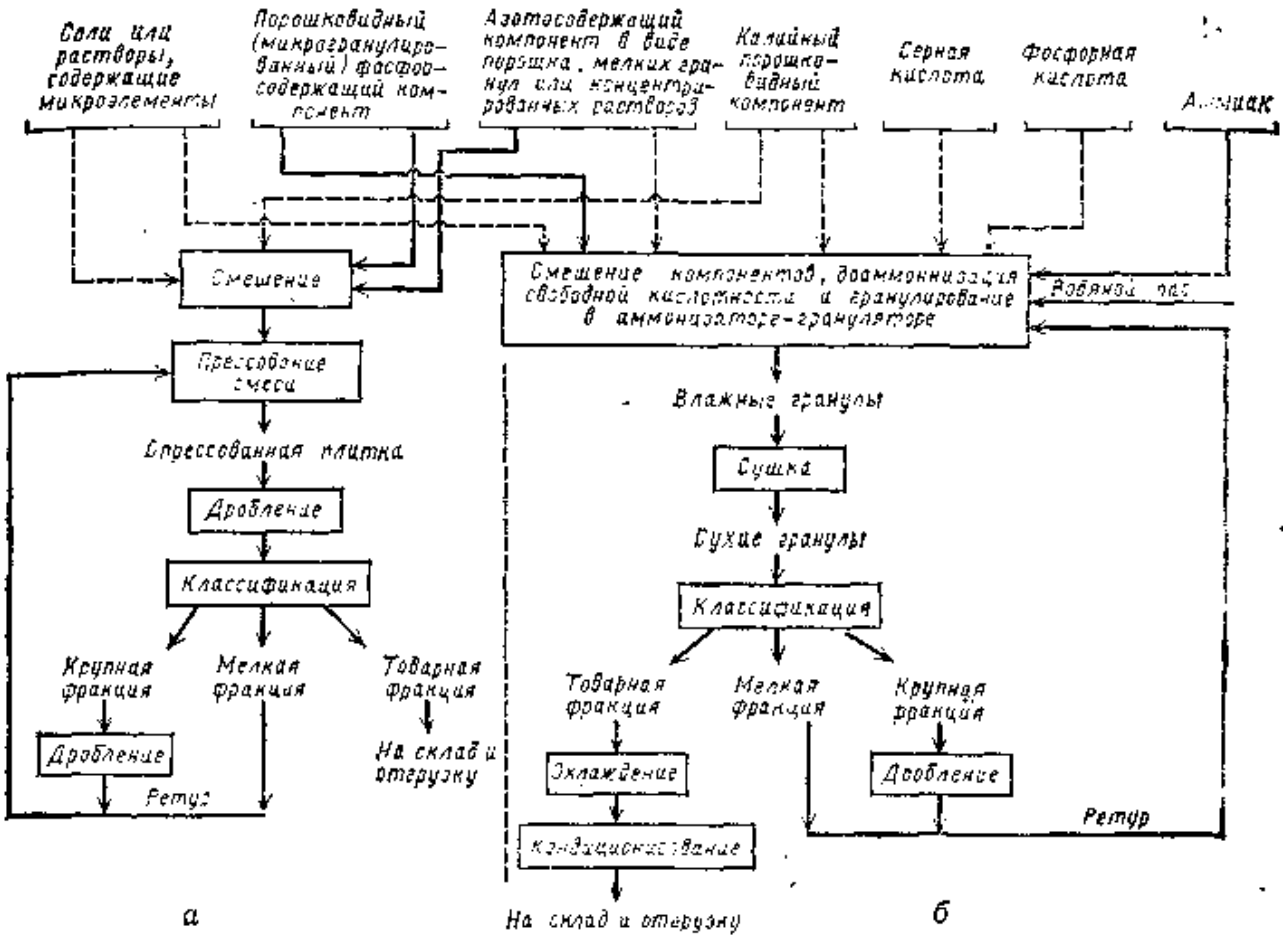


Рисунок 2- Блок-схемы возможных вариантов производства сложно-смешанных удобрений *(а* - с прессованием, *б* - с мокрым гранулированием)

Эту же цель преследует и подача в гранулятор острого пара. Из сравнения рис. 2, *б* видно, что основные стадии производства сложно-смешанных удобрений не отличаются от аналогичных стадий в производстве сложных удобрений.

Контрольные вопросы:

1. Жизненно важные химические элементы для растений?
2. Калий в каких процессах участвует и для чего?
3. Какие смешанные удобрения существуют?
4. Какие стадии производства комплексных удобрений знаете?
5. Опешите схему производства комплексных удобрений.
6. Гранулирование удобрений для чего нужно?
7. Процесс гранулирования какими процессами сопровождаются?
8. Процесс прессования опишите.

Литература

1 Основы технологии комплексных удобрений /А. В. Кононов, В.Н. Стерлин, Л.И. Евдокимова. – М.: Химия, 1988. – 320с.

2 Технология фосфорных и комплексных удобрений / С.Д. Эвенчик, А.А. Бродский. –М.: Химия, 1987. -464с.

3 Химическая технология: Учеб. пособие для студ.высш.учеб. заведений: В 2т. – М.:Гуманит. Изд.центр ВЛАДОС, 2000. – Т.1: Химическое производство в антропогенной деятельности. Основные вопросы химической технологии. Производство неорганических веществ. – 368с.

4 Позин М.Е. и др. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот), ч. II ,изд.4-е, испр. Л., Изд-во «Химия», 1974 – 768с.

5 Марголис Ф.Г., Унанянц Т.П. «Производство комплексных удобрений». – М.: Химия, 1968. -204 с.

Лекция 2.
Сырьевая база фосфатной промышленности

План

1. Минеральная сырьевой запас фосфатов
2. Распределение запасов фосфатных руд по территории СНГ
3. Минералогический состав (в %) фосфатов апатитовой группы
4. Минералогический состав (в %) фосфоритов различных

1. Минеральная сырьевой запас фосфатов

Основными видами фосфатного сырья, используемого для производства фосфорсодержащих удобрений, являются апатиты и фосфориты. К крупным месторождениям фосфатных руд относятся такие, запасы P_2O_5 в которых превышают 30 млн. т. Месторождения с запасами 10-30 млн. т и менее 10 млн. т относят соответственно к средним и мелким.

Месторождения апатитовых руд [1] имеют магматическое (вулканогенное) происхождение. Минерал апатит соответствует формуле $3Ca_3(PO_4)_2\text{-}CaX_2$, которая также записывается как $Ca_5(PO_4)_3X$ или $Ca_{10}P_6O_24X_2$ (где X-фтор, хлор

или гидрофильная группа). Наиболее распространен в природе фторапатит, менее распространен гидроксилапатит; хлорапатит встречается очень редко. Теоретическое содержание P_2O_5 во фторапатите равно 42,23%. Нередко в апатитах часть ионов кальция, непосредственно связанных с фосфат-ионом, изоморфно замещается ионами стронция и редкоземельных элементов группы церия. Апатитовые руды содержат также примеси нефелина (Na,K)[$AlSiO_4$], эгирина (Na,Fe) $(SiO_3)_2$, титаномагнетита Fe_3O_4-$FeTiO_3$-TiO_2, ильменита $FeTiO_3$, сфена $CaTiSiO_5$, полевых шпатов, черной слюды и других минералов [2, 3].

Месторождения фосфоритов образовались в основном при осаждении фосфатов из морской воды (осадочные породы). Реже встречаются фосфориты, образовавшиеся на суше в результате размыва фосфатов и взаимодействия вод, содержащих фосфаты, с другими породами.

По характеру залегания фосфориты делятся на пластовые, желваковые и зернисто-ракушечные Пластовые фосфориты залегают в виде пластов сплошной фосфатной породы. Желваковые фосфориты представляют собой отдельные камни (желваки) различной формы окраски и размеров. Они залегают среди песков или глин в виде одного или (чаще) нескольких слоев. В свою очередь желваковые фосфориты по типу вмещающей породы подразделяются на глинистые (как правило, наиболее богатые P_2O_5-до 29%), глауконитовые и песчанистые (наиболее бедные) Зернисто ракушечные фосфориты представляют собой фосфатизированные мелкие ракушки и содержат от 5 до 10% P_2O_5.

Некоторые месторождения фосфоритов подверглись впоследствии воздействию повышенных температур и давлений (контактный метаморфизм), что привело к значительному изменению структуры и минералогического состава сопутствующих пород.

Основное фосфатное вещество фосфоритов представлено фторгидроксил-апатитом, в котором часть атомов фосфора замещена на углерод, а один атом кислорода на группу OH- или атом фтора, что приводит к постепенному

Таблица 2- Распределение запасов фосфатных руд по территории СНГ

Тип руды	Запасы руды, %
Апатиты Хибинской группы (апатито-нефелиновые)	40
Фосфориты Каратау (микрозернистые)	28
Желваковые и ракушечные фосфориты в районах:	
Центральных	13
Западном Казахстане	10
Прибалтике	3
Комплексные апатитсодержащие руды	6

изменению валового состава фосфатного вещества от $CaOP_6O_24F_2$ до $3Ca_3(PO_4)_2$-CaXг [4]. Кристаллическая решетка фосфоритов более раз-

упорядочена по сравнению с решеткой апатитов. В связи с этим многие фосфориты относительно легко растворяются в почвенных растворах, что дает возможность после измельчения непосредственно их использовать в качестве фосфорного удобрения.

В состав фосфоритов также входят доломит $CaCO_3$-$MgCO_3$ и кальцит $CaCO_3$, глауконит $(R_2O + RO)R_2O_3$-$4SiO_2$-$2H_2O$ (где $R_2O = Na_2O$ и K_2O, RO= = MgO, CaO и FeO, $R_2O_3=Fe_2O_3$ и $A1_2O_3$), халцедон и кварц SiO_2, полевые шпаты, гидрослюды (мусковит $KA1_2(OH)\ F_2[AlSi_3O]$, биотит $K(Fe,Mg)_3$-•$(OH,F)_2[AlSi_2O_{10}]$ и др.), лимонит $2Fe_2O_3$-$3H_2O$, каолин Al_2O_3-$2SiO_2$-$2H_2O$> В неметоморфизованных рудах из алюмосиликатов преобладают полевые шпаты и гидрослюды с незначительной примесью магниевых силикатов.

В метаморфизованиых фосфоритах отмечается тонкое взаимное прорастание фосфатных минералов и кремнезема, а также присутствие магнезиальных силикатов (тальк $Mg_3(OH)_2$-$[Si_4O_{10}]$, тремолит $Ca_2Mgs(OH)_2(Si_4O_{10})_2$, диопсид $CaMg(SiO_3)_2$, серпентин $Mg_6(OH)_8[Si_4O_{10}]$ и др.) с соответствующим уменьшением содержания доломита. Количество оксида магния, входящего в состав силикатных форм, составляет в метаморфизованиых фосфоритах 30-50% от общего его содержания.

Мировые запасы фосфатного сырья составляют примерна 152 млрд. т руды, в том числе разведанные-23 млрд т. На долю РОССИЯ приходится около 12% от общих запасов и около 35% разведанных [1]. Распределение запасов руд по территории СНГ показано в табл. 2.

Средний минералогический состав некоторых апатитов и фосфоритов СНГ приведен в табл. 3 и 4.

Попутно отметим, что сложный минералогический состав реального апатитового и фосфоритового сырья делает проблематичной возможность моделирования состава экстракционных фосфорных кислот и удобрений на их основе путем введения реактивных фосфатов или оксидов. Пытаясь, например, моделировать состав кислоты по железу, зачастую не учитывают, что в реальном сырье железосодержащие минералы содержат также алюминий, магний, кремний и др., т. е. изменение содержания железа неизбежно должно приводить к изменению содержания и ряда других компонентов системы.

Подробные сведения о минералогическом и химическом составах фосфоритов месторождений Каратау, Кингисеппского, Егорьевского, Вятско-Камского, ряда месторождений Сибири и Казахстана приведены в работах [1-5].

В зависимости от структурных особенностей и минералогического состава руды применяются различные операции для увеличения содержания P_2O_5 и уменьшения количества примесей в сырье (обогащение). Существуют первичные и вторичные методы обогащения. К первичным относятся грохочение - руда пропускается через грохота различных систем для отделения от пустой породы и промывка основана на том, что легкие глинистые и песчанистые частицы смываются струей воды. Первичному обогащению подвергают в основном желваковые фосфориты.

Таблица 3- Минералогический состав (в %) фосфатов апатитовой группы

Минералогический состав	Месторождение				
	Хибинское [2]	Ено-Ковдорское [2]	Белозимнинское [10]	Ковдорское [10]	Хубсугульское [10]
Апатит $Ca_{10}P_6O_{24}X_2$	35—70	17—28	85	85	80
Нефелин $(Na, K)AlSiO_4$	20—45	—	—	—	—
Эгирин $(Na, Fe)(SiO_3)_2$	6—10	—	—	—	—
Полевой шпат	1—2	—	—	—	—
Сфен $CaTiSiO_5$	2—5	—	—	—	—
Титаномагнетит $Fe_3O_4 \cdot FeTiO_3 \cdot TiO_2$	До 2	—	1	—	—
Доломит $CaCO_3 \cdot MgCO_3$	—	—	—	—	10
Кальцит $CaCO_3$	—	10	<1	5	2
Магнетит $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$	—	44—54	—	0,5	—
Форстерит $Mg_2[SiO_4]$	—	13—14	—	9	—
Флогопит $KMg_3(OH, F)_2[AlSi_3O_{10}]$	—	9—15	8	0,5	—
Диопсид актинолит $CaMg[Si_2O_6]$	—	—	5	—	—
Кварц SiO_2	—	—	—	—	8
Глинистые алюмосиликаты $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$	—	—	—	—	<1

Таблица 4- Минералогический состав (в %) фосфоритов различных

Минералогический состав	Каратау [4]				
	Джанатас	Кокджон	Коксу	Аксай	Чулактау
Фосфат	50—74	64—77	57—74	60,2	62,7
Халцедон, кварц	8—30	6—9	10—20	12,0	13,1
Доломит	9—16	9—14	5—9	12,6	12,7
Гидрослюды	2,1—4,6	2,4—4,4	4—5	4,5	3,5
Полевой шпат					
Пирит	До 1	До 0,07	0,3	0,7	0,8
Кальцит	2—4	5—6	5—6	3,7	2,5
Гипс	—	—	—	—	—
Лимонит	—	—	—	—	—
Глауконит	—	—	—	—	—
Гидрослюды	—	—	—	—	—

* Гидрослюды+глауконит+глинистые материалы.

Из вторичных методов обогащения природных фосфатов большое значение имеет метод флотации, основанный на различной способности минералов смачиваться водой. Процесс сводится к следующему: руду измельчают, взмучивают в воде, через полученную пульпу пропускают воздух. Минералы апатитовой группы, плохо смачиваемые водой, прилипают к пузырькам воздуха и выносятся на поверхность пульпы в виде пены, которую затем удаляют. Минералы, хорошо смачиваемые водой (нефелины, глауконит),

остаются в пульпе; их удаляют через сливное отверстие. Для усиления или уменьшения способности минералов смачиваться водой вводят различные поверхностно-активные вещества (жирные амины, креозот, каменноугольную смолу, торфяную смолу и др.). Метод флотации используют для обогащения апатито-нефелиновых руд Хибинского месторождения, фосфоритов Каратау, Кингисепского, Вятского, Егорьевского, Актюбинском и др. месторождений.

Контрольные вопросы:

1. Опишите географию расположения месторождений фосфорных руд.
2. В каких месторождениях фосфорных руд Казахстана добывают дои сегодняшних дней?
3. Опишите состав фосфоритовых руд Казахстана.
4. Какие минералы существуют в составе фосфоритовых руд?
5. Апатитовые руды какие примеси содержат?
6. Опишите характер залегания фосфоритов.
7. Какие методы обогащения фосфоритов знаете и опешите их?

Литература

1 Основы технологии комплексных удобрений /А. В. Кононов, В.Н. Стерлин, Л.И. Евдокимова. – М.: Химия, 1988. – 320с.

2 Технология фосфорных и комплексных удобрений / С.Д. Эвенчик, А.А. Бродский. –М.: Химия, 1987. -464с.

3 Химическая технология: Учеб. пособие для студ.высш.учеб. заведений: В 2т. – М.:Гуманит. Изд.центр ВЛАДОС, 2000. – Т.1: Химическое производство в антропогенной деятельности. Основные вопросы химической технологии. Производство неорганических веществ. – 368с.

4 Позин М.Е. и др. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот), ч. II, изд.4-е, испр. Л., Изд-во «Химия», 1974 – 768с.

5 Марголис Ф.Г., Унанянц Т.П. «Производство комплексных удобрений». – М.: Химия, 1968. -204 с.

Лекция 3

Жидкие комплексные удобрения (ЖКУ) на основе термической фосфорной кислоты

Производство и потребление жидких комплексных удобрений за рубежом непрерывно увеличиваются, их выпускают в виде растворов и суспензий. До недавнего времени основным источником фосфора в производстве ЖКУ была термическая фосфорная кислота. На ее основе можно получать удобрения со сравнительно невысоким содержанием питательных веществ, например, 8-24-0; 12-12-0; 9-9-9. В последние десятилетия в США и Западной Европе освоено производство суперфосфорной, или полифосфорной кислоты из термической и

из экстракционной ортофосфорной кислоты. Применение таких концентрированных кислот позволило значительно повысить концентрацию питательных веществ в жидких удобрениях, например, до 10-34-0 и 20-20-0. Стремление еще более увеличить содержание питательных веществ в ЖКУ с применением менее дефицитных продуктов привело к разработке и внедрению способов получения суспендированных удобрений Несмотря, на рост их производства, в особенности в США, все же он значительно отстает от роста производства ЖКУ в виде растворов.

Заводы, вырабатывающие ЖКУ, строят обычно в расчете на сезонность их работы, но в некоторых случаях такие предприятия работают круглогодично. Мощность зарубежных заводов невелика, порядка 4-5 тыс. *т* в год.

К основным преимуществам ЖКУ относятся: меньшие капиталовложения, чем в производство твердых гранулированных удобрений и возможность полной механизации процесса внесения ЖКУ в почву, что удобно в работе и дает экономию труда в сельском хозяйстве. По агрохимической эффективности ЖКУ примерно равноценны твердым комплексным удобрениям.

Различают два способа получения ЖКУ - «горячий» и «холодный». По первому способу в качестве исходных компонентов применяют фосфорную кислоту и аммиак, в процессе взаимодействия которых выделяется тепло. По второму способу используются уже готовые растворы фосфатов или полифосфатов аммония; смешение их с другими компонентами не сопровождается выделением тепла.

ЖКУ на основе термической фосфорной кислоты

К основным компонентам в производстве ЖКУ относятся термическая фосфорная кислота и азотсодержащие соединения: аммиак (жидкий, газообразный и аммиачная вода), аммиачная селитра, карбамид или раствор смеси аммиачной селитры и карбамида, содержащий 28-32% азота. Главным источником калия является КС1; для получения бесхлорных удобрений применяется карбонат калия, редко едкое кали.

Американские исследователи изучали растворимость систем, включающих компоненты ЖКУ на основе термической фосфорной кислоты.

На рис. 3 в виде треугольных диаграмм изображены изотермы следующих систем (при 0°С):

а) карбамид - аммиак - фосфорная кислота - хлористый калий - вода;

б) нитрат аммония - аммиак - фосфорная кислота -хлористый калий - вода;

в) карбамид - нитрат аммония - аммиак - фосфорная кислота - хлористый калий - вода.

Экспериментальные данные нанесены на диаграмму таким образом, что позволяют определить возможную концентрацию питательных веществ в растворе в зависимости от заданного соотношения N : P_2O_5 : K_2O. Кроме того, из диаграммы видно, какой солью насыщен раствор при О °С и какая твердая фаза будет первой выпадать из раствора при охлаждении его ниже ГС.

В углах треугольника находятся фигуративные точки, соответствующие 100%-ному содержанию питательных веществ (N, P_2O_5 и K_2O). Стороны

треугольника отвечают соотношению двух питательных веществ. Кривые внутри треугольника характеризуют растворы с постоянной кон-питательных веществ и различным соотношением их.

Например, ЖКУ марки 1 : 1 : 1 на основе карбамида, фосфорной кислоты, аммиака (NH_3 : H_3P0_4 = 16), хлористого калия и воды (см. рис. 3, *а)* можно приготовить с суммарным содержанием 28% шітательных веществ. При использовании нитрата аммония вместо карбамида (см. рис. 3,*б)* концентрация питательных веществ снйзйтсй до 17%. При одновременном применении карбамида й нитрата аммония концентрация питательных веществ составит 22% (см. рис. 3, *в).*

Во всех случаях использования карбамида вместо аммиачной селитры получают растворы ЖКУ с большим содержанием питательных веществ в растворе, тогда как из растворов, содержащих аммиачную селитру, при одинаковых условиях будут выпадать осадки солей ЖКУ, приготовленные из смеси аммиачной селитры и карбамида (мольное отношение их равно единице), занимают промежуточное положение по суммарному содержанию питательных веществ.

Установлена 2 прямая зависимость между температурой насыщения ЖКУ и концентрацией в них питательных веществ и выведено уравнение растворимости, которое позволяет приближенно вычислить температуру кристаллизации ЖКУ определенного состава:

На рис. 4 показаны кривые, характеризующие зависимость температуры насыщения ЖКУ от концентрации питательных веществ для жидких удобрений различных марок. Обычно аммиачную селитру используют в производстве ЖКУ с низким содержанием азота или $К_2О$ (например, марки 5-10-10 или 10-10-5).

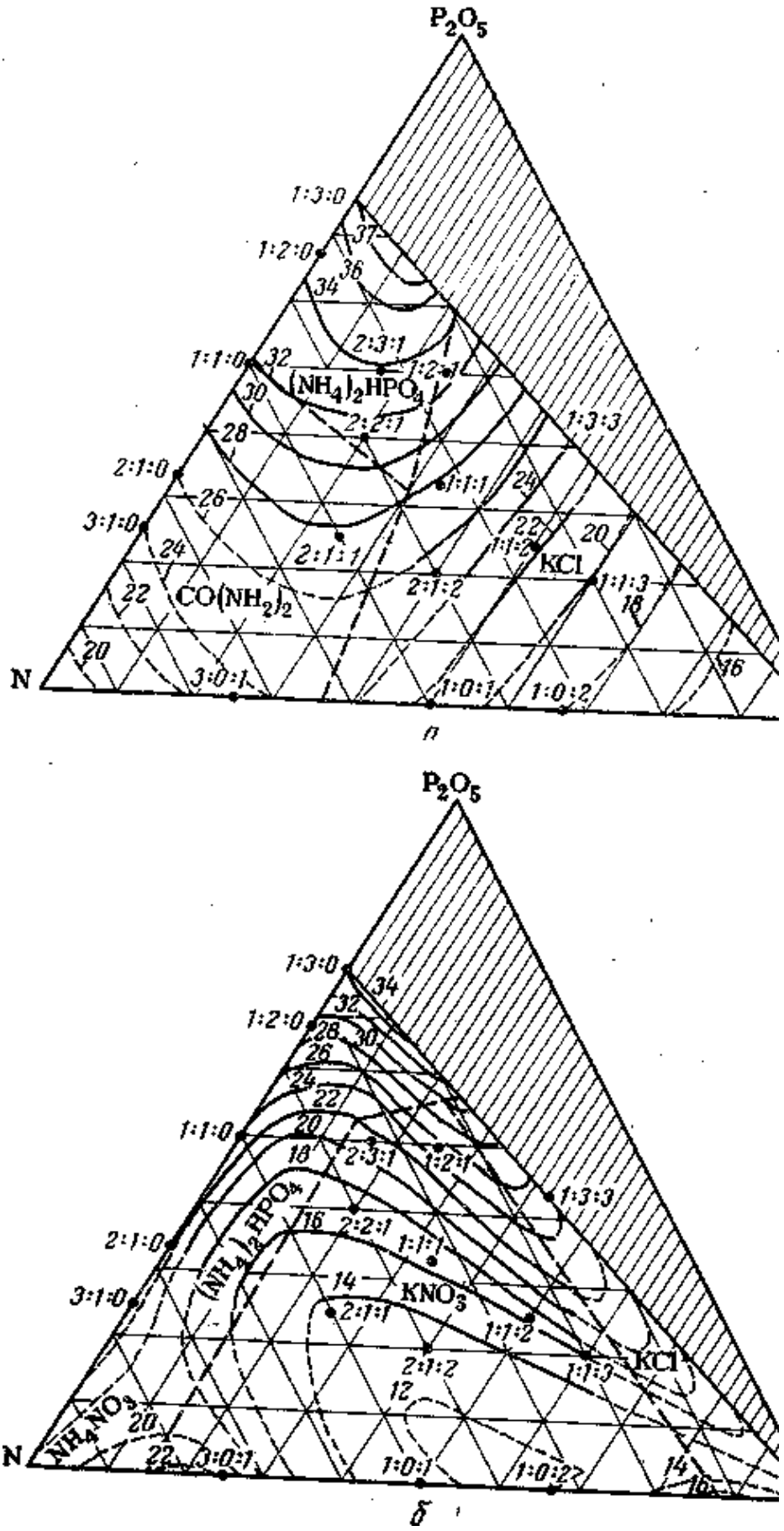


Рисунок 3 - Изотермы многокомпонентных систем при 0^{O}С (заштрихована область кислых растворов) *а* и *б.*

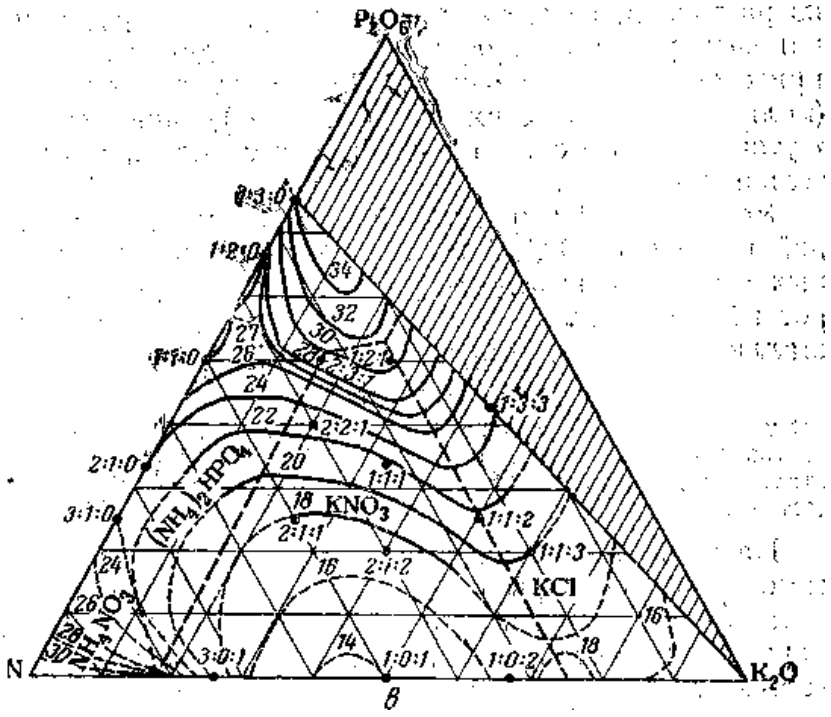


Рисунок 3 - Изотермы многокомпонентных систем при 0^{O}C (заштрихована область кислых растворов)

а - система карбамид - аммиак - фосфорная кислота – хлористой; калий - вода (NH_3 : PO_4 = 1,б); б - система нитрат, аммония -аммиак – фосфорная кислота - хлористый йалий - вода; *в* - система карбамид - нитрат аммония - фосфорная кислота - хлористый калий – вода.

ЖКУ склонны к пересыщениям, они длительное время могут оставаться в растворе при переохлаждении на 5-6 °С. Из пересыщенных растворов, приготовленных на основе карбамида, в твердую фазу вначале*выпадает хлористый калий, а из растворов на основе аммиачной селитры - азотнокислый калий. Производство ЖКУ осуществляется как по периодической, так и по непрерывной схеме.

При получении ЖКУ по периодической схеме («горячий» способ) реактор устанавливают на весах и исходные компоненты последовательно взвешивают непосредственно в реакторе. Вначале в аппарат подается вода, фосфорная кислота (54% P_2O_5), аммиак, затем остальные азотсодержащие компоненты и хлористый калий. По другому варианту в реактор поступают предварительно взвешенные исходные компоненты, некоторые из них вводятся одновременно.

Непрерывная схема суточной производительностью 20-30 *т* ЖКУ марки 9-9-9, реализованная в СНГ по методу НИУИФ, показана на рис. 4. Фосфорная кислота из хранилища через напорный бак *6* и ротаметр 7 поступает в нейтрализатор *9,* куда одновременно дозируют из напорных баков *6* аммиачную воду и недостающее количество химически очищенной воды. В аппарате *9* происходит нейтрализация фосфорной кислоты аммиачной водой или аммиаком (мольное отношение NH_3 : H_3PO_4 = = 1,8- 1,9). При этом значение pH меняется в пределах 6,5-7,5. Выделяющееся в ходе реакции тепло,

во избежание потерь аммиака, отводится путем охлаждения раствора водой до 50-60 °С.

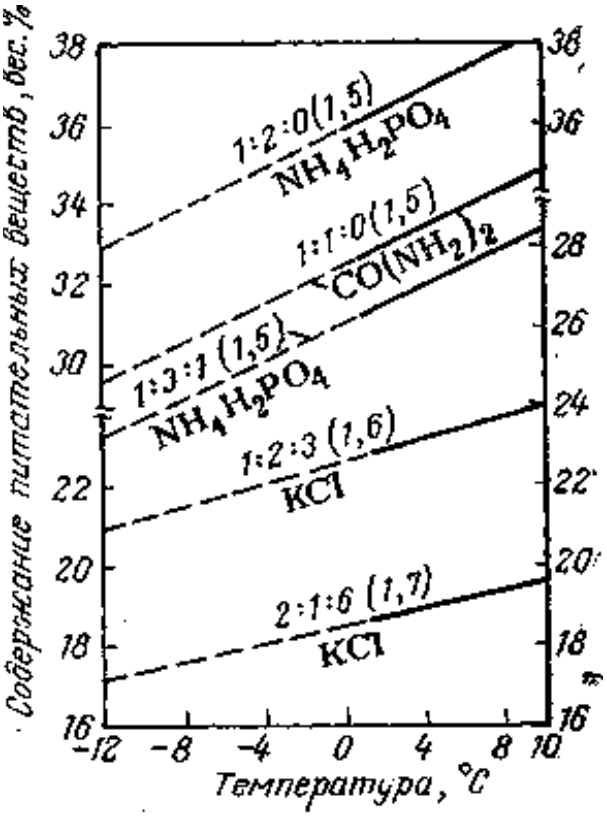


Рисунок 4 - Температуры насыщения ЖКУ от концентрации питательных веществ для жидких удобрений различных марок

Раствор из первого реактора - нейтрализатора перетекает во второй реактор *10,* сюда же при помощи ленточных питателей дозируются карбамид и хлористый калий. Растворение их сопровождается поглощением тепла, поэтому реакторы снабжены мешалками и змеевиками для охлаждения или нагревания раствора. Из второго реактора-растворителя *10* ЖКУ перетекает в третий реактор *11,* где дополнительно перемешивается и охлаждается. Готовое ЖКУ поступает в хранилище 12. Жидкие удобрения, pH которых находится в пределах 6,5-7,5 можно хранить в емкостях из углеродистой стали.

В первом реакторе-нейтрализаторе содержание P_2O_5 в растворе до введения солей составляет 12,5—13%. На рис. 6 представлена зависимость pH аммонизированного раствора от мольного отношения $NH_3 : HPO_4$, Растворение твердых карбамида и хлористого калия в следующем аппарате-растворителе при 20-50 °С происходит за 20-30 *мин*. На рис. 7 показана зависимость температуры кристаллизации ЖКУ состава 1:1:1 от суммарной концентрации питательных веществ.

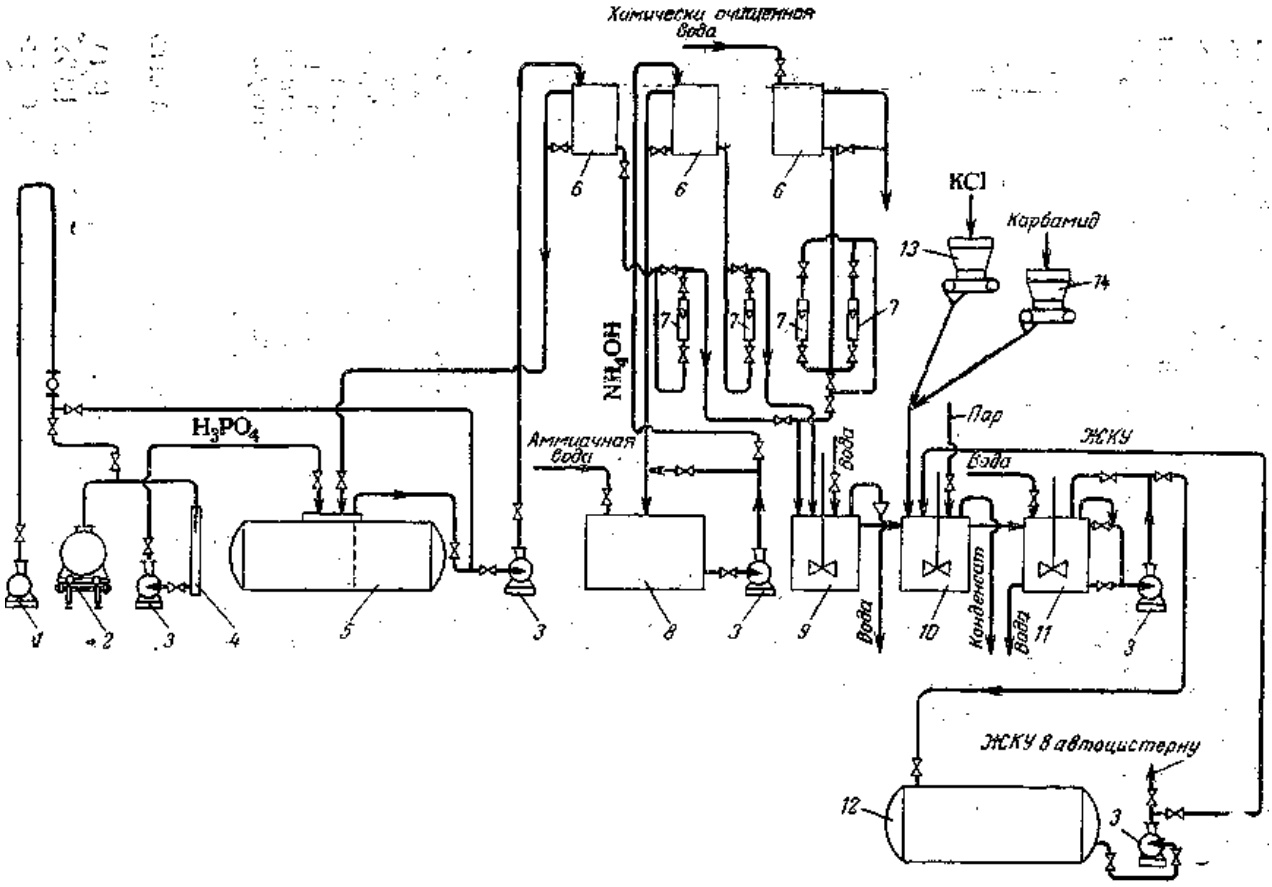


Рисунок 5 - Схема производства жидких комплексных удобрений (ЖКУ) марки 9-9-9:

1-вакуум-насос; *2* - железнодорожная цистерна; *3*- насосы; *4* - сифонное устройство; *5* - хранилище фосфорной кислоты; *6* - напорные баки; *7* - ротаметры; *8* - расходный бак аммиачной воды; *9* - нейтрализатор фосфорной кислоты аммиачной водой;

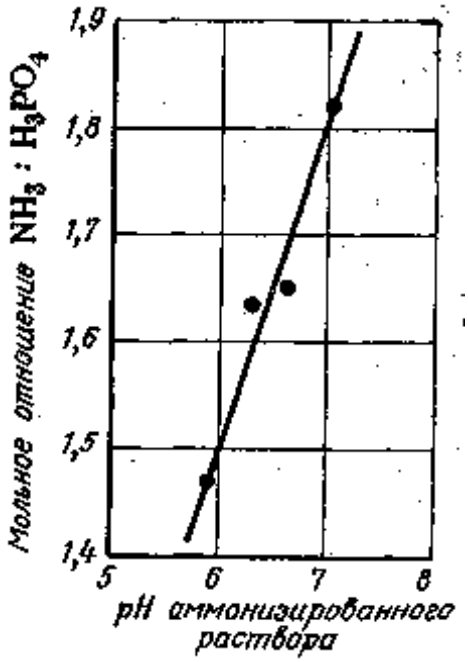


Рисунок 6 - Зависимость pH аммонизированного раствора (12—13% P_2O_5) от мольного отношения $NH_3 : H_3PO_4$.

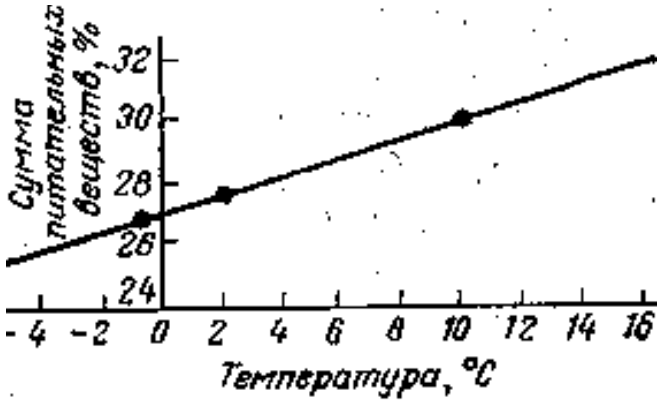


Рисунок 7 - Зависнмость температуры кристаллизации ЖКУ (1:1:1) от содержания питательных веществ - (N, P_2O_5, K_2O).

Ниже приведен расход реагентов на 1 *т* ЖКУ марок 9-9-9 и 12-12-0 (нейтрализация до $NH_3 : H_3PO_4 = 1,8$):

Реагенты, *кг*	Марки 9—9—9	Марки 12—12—0
Термическая фосфорная кислота (53% P_2O_5)	169,8	226
Аммиачная вода (20,5% N)	155,1	205
Карбамид (46%N)	126,3	168
Хлористый калий (60% K_2O)	150,0	—
Вода	398,8	401
Всего	1000	1000

Контрольные вопросы:

1. Какие компоненты используется для получения калий содержащих удобрений?

2. Какие способы получения жидких комплексных удобрений существуют?
3. В каком способе в качестве исходных компонентов применяют фосфорную кислоту и аммиак?

Литература

1 Марголис Ф.Г., Унанянц Т.П. «Производство комплексных удобрений». – М.: Химия, 1968. -204 с.

2 Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых металлов, Изд. АН УССР, 1961

3 Основы технологии комплексных удобрений /А. В. Кононов, В.Н. Стерлин, Л.И. Евдокимова. – М.: Химия, 1988. – 320с.

4 Технология фосфорных и комплексных удобрений / С.Д. Эвенчик, А.А. Бродский. –М.: Химия, 1987. -464с.

Лекция 4. ЖКУ на основе экстракционной фосфорной кислоты с отделением осадков

При аммонизации экстракционной фосфорной кислоты в осадок выпадают фосфаты железа алюминия. Эти осадки отделяют от растворов ЖКУ декантацией или фильтрованием. Поскольку производство ЖКУ обычно стараются совместить с производством твердых удобрений, в этих случаях осадки могут быть добавлены к твердым удобрениям.

Для получения тройных азотно-фосфорно-калийных удобрений используют экстракционную фосфорную кислоту, аммиак, карбамид и хлористый калий.

Хлористый калий вступает в реакцию с находящейся в растворе кремнефтористоводородной кислотой

$$H_2SiF_6 + 2KCl \rightarrow K_2SiF_6 + 2HCl$$

$$2HCl + 2NH_3 \rightarrow 2NH_4Cl$$

поэтому, кроме фосфатов железа и алюминия, в осадок выпадает также кремнефтористый калий.

Условия получения ЖКУ из экстракционной фосфорной кислоты (концентрация 30-32 °С P_2O_5) изучались в НИУИФ. В результате проведенных работ был установлен оптимальный режим фильтрования осадков.

Аммонизацию рекомендуется вести в две стадии. В первой стадии одновременно с аммиаком в аппарат вводят хлористый калий в пятикратном количестве от стехиометрической нормы (для осаждения кремнефторида) и недостающее количество воды. Температура раствора 80 °С; pH = 4,8-5,2. Образовавшийся осадок отфильтровывают, а фильтрат подвергают доаммонизации до pH = 6,5-7 одновременно в реактор вводят карбамид и остальное количество хлористого калия. При 70 °С растворение их происходит в течение 15-20 *мин.*

Вновь выпавший осадок также отфильтровывают от маточного раствора.

Такое ступенчатое отделение осадков протекает значительно быстрее по сравнению с одноступенчатым отфильтровыванием осадка, выпадающего при введении в фосфорную кислоту всего количества аммиака и хлористого калия.

Полученные данные были положены в основу расчета полузаводского ленточного фильтра для установки часовой производительностью 1 *т* ЖКУ марки 8-8-8. Если толщина слоя осадка 4-5 *мм,* фильтр должен иметь поверхность фильтрации 1,6 *м2* при скорости движения ленты 0,8-1 *м/мин.* На промывку осадка расходуется семикратное (по отношению к влажному осадку) количество воды. Промывная вода далее подается в начало процесса на разбавление раствора перед аммонизацией. На табл.5 приведен расход сырья и воды на 1 *т* ЖКУ марки

Таблица 5 - Расход сырья и воды на 1 *т* ЖКУ марки

Исходные компоненты	Введено в реактор *кг*	Состав реакционной массы *кг*	
		ЖКУ	осадок
Экстракционная фосфорная кислота (32% P_2O_5) . . .	259,4	250	9,4
Аммиачная вода (20,5% N) .	115,6	115	0,6
Карбамид (46% N)	123	123	—
Хлористый калий (60% K_2O)	139	133	6,0
Вода	412,8	379	33,8
Примеси с сырьем	10,2	—	10,2
Всего . . .	1060	1000	60,0

Плотность получаемого ЖКУ равна 1,23 *г!мл,* вяз-кость 2,5 *спз.* На 1 *т* ЖКУ выделяется 26,2 *кг* осадка, в пересчете на сухой продукт. Состав осадка приведен ниже (в вес. %):

N	1,1
P_2O_5	18,8
R_2O_3	8,1
K_2O	22,4
F	2,38
Вода	60—65

По описанному методу получаются ЖКУ с низкой концентрацией питательных веществ. Для отфильтровы-вания и промывки плохо отделяемых осадков требуется сооружение специальных установок, что приводит к усложнению и удорожанию процесса.

ЖКУ на основе термической и экстракционной полифосфорных кислот

Полифосфорная термическая кислота содержит от 72 до 87% P_2O_5 (по

последним данным до 89% P_2O_5). Она представляет собой смесь различных полиформ пиро-, мета- и гексаметафосфорных кислот. Чем выше общая концентрация P_2O_5 в полифосфорной кислоте, тем больше в ней содержится полиформ Общее содержание P_2O_5 в кислоте характеризует ее молекулярный состав при условии, что содержащиеся в ней фосфорные кислоты находятся в состоянии взаимного равновесия. В табл. 6 приведен молекулярный состав нескольких образцов полифосфорных кислот в зависимости от общего содержания в них P_2O_5.

Таблица 6 - Молекулярный состав полифосфорных кислот (в %)

Кислоты	Содержание P_2O_5 общ., вес. %				
	72	76,2	78,3	80,1	83,0
Ортофосфорная H_3PO_4	89,4	49,2	28	15,4	5,6
Пирофосфорная $H_4P_2O_7$	10,6	42,0	49,1	39,0	18,7
Триполифосфорная $H_5P_3O_{10}$	—	8,4	16,5	24,4	17,8
Тетраполифосфорная $H_6P_4O_{13}$	—	0,4	5,2	12,7	14,7
Пентаполифосфорная $H_7P_5O_{16}$	—	—	1,2	5,7	12,0
Гексаполифосфорная $H_8P_6O_{19}$	—	—	—	2,3	8,6
Гептаполифосфорная $H_9P_7O_{22}$	—	—	—	0,5	7,2
Октаполифосфорная $H_{10}P_8O_{25}$	—	—	—	—	5,1
Нонаполифосфорная $H_{11}P_9O_{28}$	—	—	—	—	2,5
Высшие полиформы	—	—	—	—	7,8

Свойства полифосфорных кислот сильно меняются в зависимости от концентрации P_2O_5. На рис. 8 показано изменение вязкости полифосфорных кислот при различной температуре, в табл. 7 зависимость температуры замерзания от концентрации кислоты. Наиболее удобными для промышленного использования являются кислоты с низкой температурой замерзания (от минус 40 до минус 55,5 °С).

Таблица 7 - Температуры замерзания полифосфорных кислот

Концентрация вес. %		Температура замерзания °С	Концентрация вес. %		Температура замерзания °С
H_3PO_4	P_2O_5		H_3PO_4	P_2O_5	
99,99	72,2	6,5	106,45	77,10	от —23 до —28
101,19	73,9	11,5	109,25	79,13	от —7 до —12
103,1	74,90	от —40 до —48	110,66	80,15	8—15
104,70	75,83	от —43 до —52	112,73	81,65	10—20
105,11	76,13	от —51,5 до —55,5			

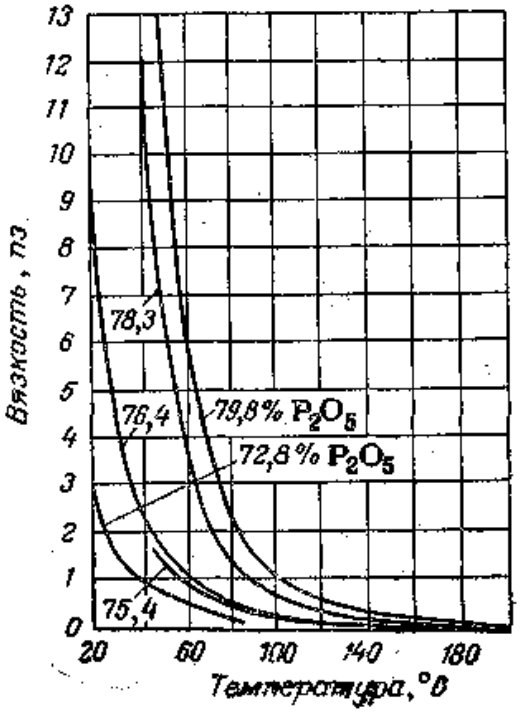


Рисунок 8 - Зависимость вязкости фосфорной кислоты разной концентрации от температуры

Для уменьшения вязкости и возможности дальнейшего использования полифосфорную кислоту хранят в обогреваемых емкостях, причем температура загружаемой кислоты не должна превышать 100 °С Для перевозок полифосфорной кислоты одна из фирм США разработала систему термоизоляции автоцистерн, позволяющую сохранить температуру кислоты в течение двухнедельного пути на уровне 52 °С, даже если внешняя температура ниже 0 °С.

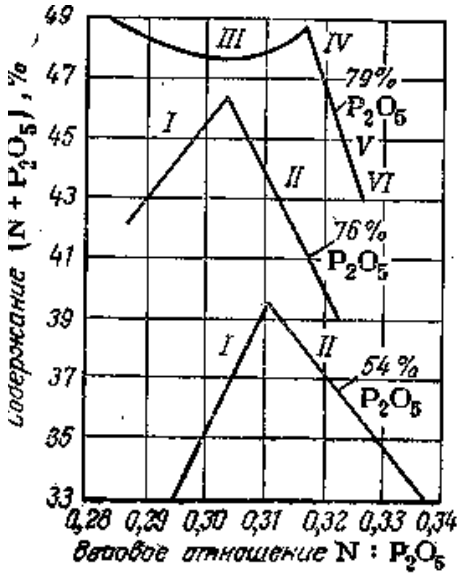
При обработке полифосфорной кислоты газообразным аммиаком с добавлением воды или аммиачной водой получаются ЖКУ с соотношением N: P_2O_5=1:3:0. Если концентрация P_2O_5 в полифосфорной кислоте 74-83%, получаемые ЖКУ имеют состав: 10-34-0; 11-33-0; 11-37-0; 13-39-0. Возможны и другие комбинации питательных веществ в указанных предедах их соотношений.

На рис. 8 представлена растворимость фос фатов и полифосфатов аммония при 0 °С. Из диаграммы видно, что для изученных концентраций ЖКУ, полученных из двух полифосфорных кислот (76 и 79 % P_2O_5) и ортофосфорной кислоты (54 % P_2O_5), имеются максимумы кривых растворимости, зависящие от степени аммонизации кислот. Сравнение максимумов свидетельствуют о том, что с повышением концентрации исходной кислоты возрастает концентрация питательных веществ в получаемых ЖКУ. На диаграмме показаны области выпадения в осадок различных фосфатов и полифосфатов аммония.

В лабораторных условиях были приготовлены и изучены ЖКУ состава 1:3; Она основе термической полифосфорной кислоты концентрацией от 76 до 83% P_2O_5, а на полузаводской установке - ЖКУ из полифосфорной кислоты

концентрацией 77,3% P_2O_5. Удобрения были получены аммонизацией нагретой полифосфорной кислоты аммиачной водой при параллельной подаче реагентов (температура процесса 60-80 °С).

Для характеристики состава кислоты и ЖКУ, полученных на ее основе (табл. 7), по содержанию полиформ введен коэффициент конверсии, т. е. отношение P_2O_5 в виде полиформ к общему содержанию P_2O_5 (в %):



Твердые фазы: I - NH_4HPO_4-, II - $(NH_4)_2HPO_4$; III — (NH_4)-$3HP_2O_7.H_2O$; IV - $(NH_4)_5P_3O_{10}$-H_2O; V-$(NH_4)_2HPO_4$-$2H_2O$; VI -$(NH_4)_4P_2O_7$-H_2O.

Рисунок 9 - Влияние концентрации P_2O_5 и весового отношения N: P_2O_5 на растворимость солей в аммонизированных растворах фосфорных кислот при 0°С.

Таким образом, очевидно, можно получить высококонцентрированные стабильные ЖКУ с высокой концентрацией питательных веществ, которые остаются в растворенном состоянии в течение довольно длительного времени. Данные, приведенные в таблице, позволяют также сделать вывод, что степень конверсии в аммонизированных растворах снижается примерно на 4 - 10% по сравнению со степенью конверсии кислот, из которых получены ЖКУ. Следовательно, при аммонизации полифосфорной кислоты, несмотря на резкое снижение концентрации P_2O_5 за счет разбавления водой, стабилизируются полиформы. С повышением температуры хранения ЖКУ степень гидролиза полифосфатов повышается, степень же конверсии падает. При значительном гидролизе в осадок выпадают соли.

Таблица 7 - Харатперистика ЖКУ состава 1:3:0, полученных из термической

Полифосфорная кислота		Жидкие комплексные удобрения						
содержание P_2O_5, %	k, %	$N—P_2O_5—K_2O$	k, %	плотность, г/мл	температура °С: насыщения	температура °С: хранения	время хранения сутки	температура насыщения после хранения, °С
76,8	64	10—34—0	59,3	—	—	—	—	—
77,6	69	11—36—0	61,6	—	—	—	—	—
79,6	83,8	11—37—0	81	1,40	—17	0	64	—17
79,6	83,8	11—33—0	81	1,40	—17	18—20	62	—17
83,1	90,6	13,1—38,1—0	—	1,41	—19	18—20	80	—19
83,1	90,6	12,9—40,2—0	80,5	1,43	—20	18—20	38	—20
83,1	90,6	13,9—43—0	77,6	1,46	+20	—	—	—

гидролиза ЖКУ марки 11-33-0 в зависимости от температуры хранения:

Продолжительность хранения мес.	Температура °С	Степень гидролиза %
4	0	Нет
4	26,7	5
0,5	48,9	13
0,5	65,6	70

Из ЖКУ марок 10-34-0, 11-33-0, 11-37-0 и других могут быть приготовлены концентрированные двойные азотно-фосфорные удобрения с различным соотношением питательных Веществ путем растворения карбамида в жидких удобрениях или добавления к ним «азотного раствора» (смесь растворов карбамида и нитрата аммония, содержащая 28% N). В табл. 8 приведены составы ЖКУ при температуре насыщения, которые могут быть получены на основе полифосфорной кислоты; для сравнения приведены также ЖКУ на основе ортофосфорной кислоты.

В табл. 8 приведены составы тройных ЖКУ (температура насыщения около 0 °С, соотношение $N:P_2O_5:K_2O$= 1:1:1 и 1:2:1), которые могут быть получены на

Таблица 8- Составы двойных ЖКУ на основе различных

Соотношение питательных веществ	Марки ЖКУ	
	из ортофосфорной кислоты (52—54% P_2O_5)	из полифосфорной кислоты (78—79% P_2O_5; k=70%)
4 : 1 : 0	16—4—0	24—6—0
3 : 1 : 0	18—6—0	24—8—0
2 : 1 : 0	16—8—0	22—11—0
1 : 1 : 0	13—13—10	19—19—0
1 : 2 : 0	9—18—0	15—30—0
1 : 3 : 0	8—24—0	12—30—0

основе ЖКУ марки 11—33—0 и на основе ЖКУ марки 8-24-0, приготовленного путем аммонизации ортофосфорной кислоты.

Таблица 9 - Тройные ЖКУ на основе растворов марок 11-33-0 и 8-24-0

Добавляемые азотные компоненты	ЖКУ на основе марки 11—33—0 N : P_2O_5 : K_2O		ЖКУ на основе марки 8—24—0 N : P_2O_5 : K_2O	
	1 : 1 : 1	1 : 2 : 1	1 : 1 : 1	1 : 2 : 1
Раствор карбамида и нитрата аммония (28% N)	8—8—8	8—16—8	7—7—7	7—14—7
Нитрат аммония	6—6—6	7—14—7	5—5—5	5—10—5
Карбамид	10—10—10*	8—16—8	9—9—9	7—14—7

* Температура насыщения 6—7 °С,

Без добавки азотных компонентов на основе таких же исходных растворов могут быть получены тройные ЖКУ с соотношениями питательных веществ 1 : 3 : 1 и 1 : 3 : 2

Исходные растворы	Получаемые N:P_2O_5:K_2O	Тройные ЖКУ марки
11—33—0	1 : 3 : 1	7—21—7
	1 : 3 : 2	5—15—10
8—24—0	1 : 3 : 1	6—18—6
	1 : 3 : 2	4—12—8

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что концентрация питательных веществ в тройных ЖКУ заметно увеличивается при применении

исходного раствора 11_33-0 вместо раствора марки 8-24-0. Это характерно для марок с относительно низким содержанием азота и калия и высоким содержанием P_2O_5. При соотношении питательных веществ 1:1:1 независимо от того, приготовлено ли ЖКУ на основе орто- или полифосфорной кислоты, концентрации питательных веществ в жидких удобрениях практически не отличаются.

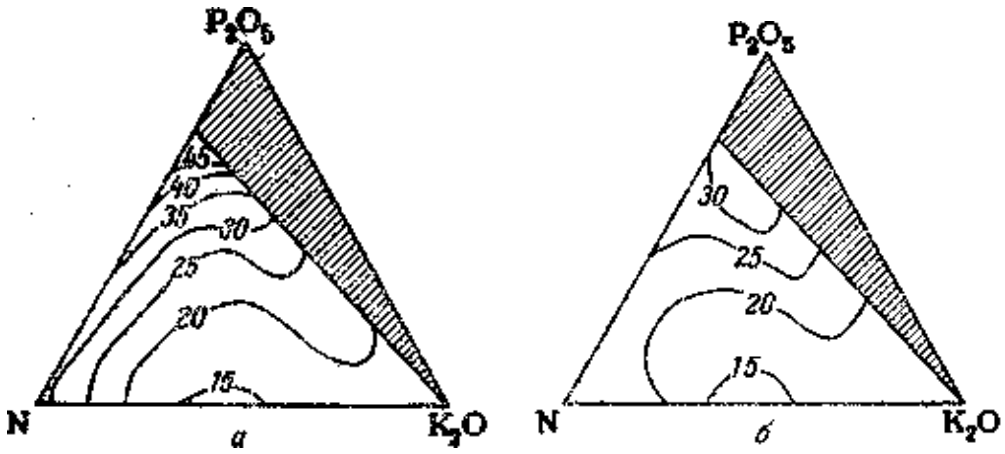


Рисунок 10 - Содержание N, P_2O_5, K_2O в жидких комплексных удобрениях (цифры на кривых – суммарное содержание питательных веществ при 0°С; заштрихованы области кислых растворов):
а – ЖКУ на полифосфорной кислоте (78-79% P_2O_5); б – ЖКУ на ортофосфорной кислоте (54% P_2O_5).

На рис. 10 представлена треугольная диаграмма, характеризующая растворимость солей при разных соотношениях N, P_2O_5 и K_2O в ЖКУ 126 и 0 *X* (дополнительный азот введен в виде «азотного раствора», содержащего 28% N). Соотношение между азотом карбамида и нитрата аммония в растворе составляет 0,6. Рис. 10, *а* дает понятие о растворимости ЖКУ на основе полифосфорной кислоты (78-79% Р205; 70% конверсии), рис 10, б - о растворимости ЖКУ на основе ортофосфорной кислоты (52-54% P_2O_5). Линии внутри диаграммы характеризуют одинаковые общие концентрации питательных веществ в ЖКУ- Помере того, как точки, соответствующие составам растворов, движутся от линии N- P_2O_5 (линии растворимости азотно-фосфорных соединений) к фигуративной точке калия K_2O, концентрация солей определяемая линиями внутри диаграмм, резко падает. Когда содержание калия в растворе достигает высоких значений (например, в ЖКУ с соотношением $N:P_2O_5:K_2O$ = 1 : 1 : 1), преимущества использования полифосфорной кислоты сводятся на нет.

В табл. 10 приведены расходные коэффициенты на 1 *т* ЖКУ, приготовленных на базе полифосфорной кислоты.

Таблица 10 – Расходные коэффициенты на 1 т ЖКУ на основе полифосфорной кислоты (в кг)

Исходные компоненты	Марки ЖКУ					
	11—33—0	10—10—10	8—8—8	8—16—8	7—21—7	5—15—10
Полифосфорная кислота (76% P_2O_5)	434	131,5	105	210,5	276,5	197,5
Аммиачная вода (20% N)	555	168,5	135	270	353,5	252,5
Раствор карбамида и нитрата аммония (28% N)	—	—	190	—	—	—
Карбамид (46% N)	—	145	—	58	—	—
Хлористый калий (60% K_2O)	—	166,5	133	133	116,5	166,5
Вода	11	388,5	437	328,5	253,5	383,5
Всего	1000	1000	1000	1000	1000	1000

Экстракционную полифосфорную кислоту получают путем глубокого упаривания ортофосфорной кислоты. В этих условиях в кислоте остаются следующие примеси (в %):

Фтор	0,007—0,03	CaO	0,1—0,4
SO_3	1,5—5,5	R_2O_3	2—3

Полуторные окислы образуют с полифосфорной кислотой растворимые комплексные соединения

В отличие от термической полифосфорной кислоты, общее содержание P_2O_5 в экстракционной полифосфорной кислоте не может характеризовать ее молекулярный состав из-за наличия примесей. При одинаковом общем содержании P_2O_5 экстракционная полифосфорная кислота может иметь различный молекулярный состав и, следовательно, различный коэффициент конверсии. ЖКУ на основе кислот с равным общим содержанием P_2O_5, но с различным коэффициентом конверсии при изготовлении и хранении ведут себя по-разному.

На основе экстракционной полифосфорной кислоты (опыты НИУИФ) были приготовлены ЖКУ марки 0-34-0 нейтрализацией кислоты аммиачной водой при параллельной подаче реагентов и температуре 60-70 °С (табл. 11).

Существенное влияние на стабильность ЖКУ оказывает коэффициент конверсии в исходной полифосфорной кислоте: чем он выше, тем стабильнее ЖКУ. Коэффициент конверсии ЖКУ по сравнению с таким показателем кислот, из которых они изготовлены, уменьшается на 3-5%.

В табл. 11 приведены результаты лабораторных опытов, в которых из растворов с соотношением $N:P_2O_5:K_2O = 1 : 3 : 0$ и различным коэффициентам конверсии были получены ЖКУ состава 1 : 11.. К растворам прибавляли карбамид, хлористый калий и необходимое количество воды.

Из приведенных в таблице данных следует, что ЖКУ 1 : 1 : 1 по сравнению с исходными ЖКУ состава 1:3:0, на основе которых получены тройные растворы, характер ризуются меньшим коэффициентом конверсии (примерно на 1-4%).

Таблица 11 - Характеристика ЖКУ полученных на основе экстракционной полифосфорной кислоты

Исходная полифосфорная кислота		Полученные ЖКУ марки 10—34—0					
общее содержание P_2O_5 вес. %	коэффициент конверсии, %	$N—P_2O_5—K_2O$	коэффициент конверсии, %	температура насыщения	срок хранения при 18—20 °С мес.	состояние ЖКУ после хранения	температура насыщения после хранения
75,3	79,3	9,4—34,8—0	73,6	—10,5	7	Раствор	—7
74,7	74,1	9,4—33,6—0	70,2	—6	6	То же	—6,5
74,4	68,4	9,6—33,9—0	64,7	—10,5	2,5	»	—
72,3	63,0	10,3—35,5—0	60,5	—7	10	»	—7
72,3	63,0	10,9—36,8—0	63,3	—9	3	»	—9
72,9	38,0	10,3—34,7—0	38,5	—3	1,3	Выпал осадок	—
72,9	38,0	10,5—33,5—0	—	—5,5	5	То же	—
68,7	42,8	9,7—34,2—0	—	—11	2	Раствор	—
70,7	28,7	10—34—0	—	—	0	Выпал осадок при изготовлении	—
71,0	49,9	10,7—33,6—0	48,8	—3	8	Раствор	—
71,0	49,9	10,5—36,8—0	—	—4,5	0,7	Выпал осадок	—

Применение полифосфорной кислоты не позволяет получить тройные удобрения с более высокой концентрацией питательных веществ (выше 27%; температура насыщения от 0 до минус 5 °С) чем в удобрениях на основе термической ортофосфорной кислоты, несмотря на то, что коэффициент конверсии ЖКУ снижается незначительно. Следовательно, растворимость хлористого калия остается практически одинаковой как в присутствии ортофосфатов, так и полифосфатов аммония.

Аммонизированные растворы – ЖКУ марок 10-34-0 и 11-37-0, полученные из термической и экстракционной полифосфорных кислот, можно использовать в качестве комплексующей добавки в производстве удобрений на основе экстракционной ортофосфорной кислоты. Количество раствора, добавляемого к кислоте для сохранения примесей в растворенном состоянии, зависит от их количества в кислоте и от состава получаемого ЖКУ. Так, для получения ЖКУ марки 8-24-0 достаточно добавить в виде полифосфорной кислоты 20% P_2O_5 от общего количества P_2O_5. Для приготовления ЖКУ марок 16-16-0; 20-20-0; 7-21-7; 9-9-9 необходимо добавить в виде полифосфорной кислоты 30-40% P_2O_5 от

общего ее количества. Расход экстракционной полифосфорной кислоты для удержания примесей в растворе должен быть несколько выше.

Таблица 12 - Характеристика тройных ЖКУ состава 1:1:1, полученных на основе ЖКУ марки 1:3:0

Исходные ЖКУ		Полученные ЖКУ марок 10 : 10 : 10 и 9 : 9 : 9				
$N—P_2O_5—K_2O$ вес. %	Коэффициент конверсии %	$N—P_2O_5—K_2O$ вес. %	коэффициент конверсии %	температура насыщения °С	срок хранения мес.	состояние ЖКУ после хранения
9,6—35,9—0	73,7	10,8—10,3—10,8	70,7	+4*	7	Дополнительного осадка нет
					11	В осадке KCl
10,3—36,2—0	70,7	10,5—10,2—10,3	67,3	+7	2	Дополнительного осадка нет
10,7—37,2—0	70,2	9,0—9,4—9,4	67,6	—5	6,5	То же
9,4—33,6—0	70,2	9,6—9,2—9,4	55,6	—4,5	6	»
9,6—33,9—0	64,7	9,5—9,5—9,4	63,5	—7	1	»
10,3—35,5—0	60,5	9,3—9,0—9,4	55,7	—6	7,5	»
10,3—34,7—0	38,5	8,9—9,2—9,3	36,5	—5	9	»
9,7—34,2—0	—	9—9—9	—	—	11	»
10,7—33,6—0	48,8	10,4—10,4—10,2	51,0	+6**	5	»

Показано, что пирофосфорная кислота наиболее эффективна по сравнению с другими высшими полифосфорными кислотами при получении растворимых комплексных соединений с полуторными окислами, присутствующими в экстракционной фосфорной кислоте Максимальное количество пирофосфорной кислоты (49,1% P_2O_5) содержится в термической 78,3 %-ной полифосфорной кислоте, однако вследствие высокой температуры кристаллизации эта кислота мало пригодна для транспортирования. В более транспортабельной кислоте, содержащей 76% P_2O_5, количество пирофосфорной кислоты снижается до 42%. В целях использования высококонцентрированной полифосфорной кислоты и получения высокого комплексующего эффекта при добавлении к экстракционной кислоте, а также во избежание необходимости перевозок концентрированной полифосфорной кислоты производство ЖКУ марок 10-34-0 и 11-37-0 организуют непосредственно на заводе-изготовителе полифосфорной кислоты.

Соотношения различных видов полифосфорных кислот в твердом полифосфате аммония и в растворе значительно различаются В твердом полифосфате аммония содержится больше пирофосфата, чем в полифосфате аммония, находящемся в растворе. Следовательно, при добавлении к экстракционной фосфорной кислоте твердого полифосфата аммония он будет оказывать более эффективное действие в качестве комплексующего агента, чем полифосфат аммония, находящийся в растворе.

В настоящее время процесс получения твердого полифосфата аммония разработан в США лишь для пилотной установки. В качестве основных исходных растворов используются ЖКУ марок 10-34-0; 11-33-0 и 11-37-0.

Производство их в США организовано на крупных заводах, затем их отправляют изготовителям необходимых марок жидких удобрений.

Жидкие удобрения состава 1:3:0 получаются в аппаратуре непрерывного действия.

В качестве примера ниже описана"' установка мощностью 2,3 *т/ч* ЖКУ. Она состоит из цилиндрического реактора с мешалкой и промежуточного бачка, откуда готовый раствор перекачивается в хранилище. Реактор представляет собой цилиндрический сосуд (диаметр 1 *м,* высота *1,8 м,* полезная емкость 1 *ж3),* снабженный змеевиком и мешалкой турбинного типа (скорость вращения 200 *об/мин).* Оборудование, находящееся в контакте с кислотой выполнено из нержавеющей стали.

В реактор загружают некоторое количество исходного ЖКУ, затем дозируют полифосфорную кислоту, газообразный аммиак и воду. Аммиак вводится через разбрызгиватель, расположенный на высоте 15 *см* от дна реактора. Расход аммиака регулируется автоматически по pH раствора. Расход воды для разбавления раствора измеряется ротаметром. При этом не следует допускать соприкосновения воды с полифосфорной кислотой во избежание ее гидролиза.

Процесс смешения обычно осуществляется по периодической схеме, но существуют и установки непрерывного действия. Реактор-смеситель емкостью 5 *м* (в периодическом процессе) изготовляют из нержавеющей или углеродистой стали и снабжают мешалкой.

Схема процесса получения ЖКУ по «горячей» схеме изображена на рис. 44 Жидкие компоненты (экстракционная кислота, раствор марки 10-34-0, аммиачная вода, «азотный раствор»-смесь карбамида и аммиачной селитры, недостающее количество воды) подаются одновременно из соответствующих емкостей в реактор-смеситель определенными дозами. Параллельная подача компонентов способствует уменьшению гидролиза полифосфатов.

Твердые компоненты взвешивают перед подачей в реактор, или непосредственно в реакторе Чтобы избежать сильного разогрева смеси за счет тепла реакции, раствор в процессе смешения должен циркулировать через охлаждающий аппарат. Готовый продукт хранят в баках из углеродистой стали.

Если при получении ЖКУ к раствору 10-34-0 не добавляют фосфорную кислоту и аммиачную воду, при взаимодействии которых выделяется тепло, то процесс называется «холодгьш» смешением. В этом случае к раствору 10-34-0 добавляют лишь «азотный раствор» и хлористый калий (при производстве тройных удобрений). Иногда используют также твердые полифосфаты аммония. Некоторые заводы для производства растворов 10-34-0 и 11-37-0 забирают полифосфорную кислоту непосредственно из технологического цикла без ее промежуточного хранения, так как ЖКУ указанных марок более удобны для хранения и перевозки, чем полифосфорная кислота. Производство ЖС удобрений с требуемым со отношением питательных веществ по «холодному» методу смешения налажено на установках небольшой мощности в районах

потребления ЖКУ.

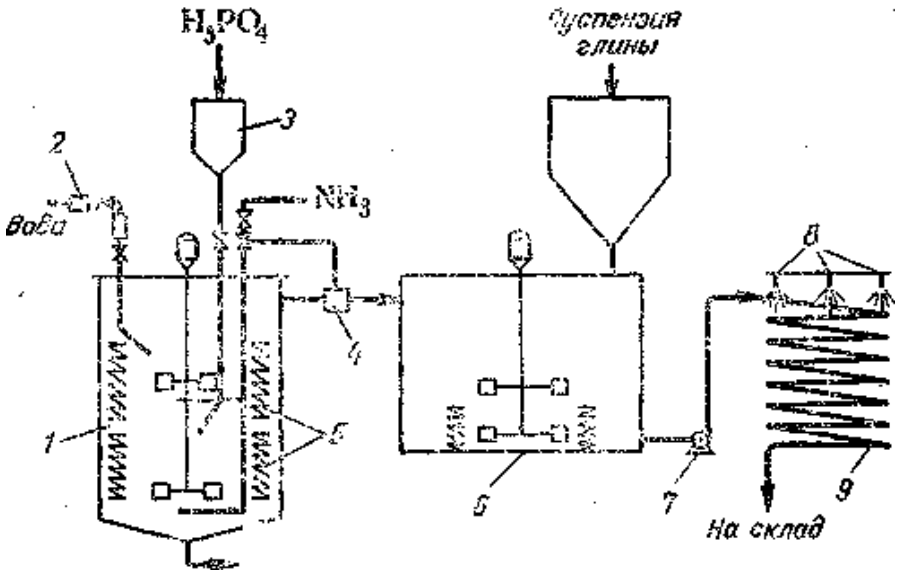


Рисунок 11 – Схема установки для получения жидких суспендированных удобрений из аммиака и суперфосфатной кислоты: 1-реактор-смеситель; *2* - регулятор давления; *3* - напорный бак; *4* – pH-метр; 5- охлаждающие змеевики; 6 – бак смеситель; 7 – насос; 8 – форсунки для разбрызгивания воды; 9 – холодильник.

Контрольные вопросы:

1. Какие компоненты используются в процессе получения ЖКУ на основе термической фосфорной кислоты?
2. Опишите технологический процесс получения ЖКУ на основе термической фосфорной кислоты?
3. Реакция ЖКУ на основе ЭФК?

Литература

1 Марголис Ф.Г., Унанянц Т.П. «Производство комплексных удобрений». – М.: Химия, 1968. -204 с.

2 Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых металлов, Изд. АН УССР, 1961

3 Основы технологии комплексных удобрений /А. В. Кононов, В.Н. Стерлин, Л.И. Евдокимова. – М.: Химия, 1988. – 320с.

4 Технология фосфорных и комплексных удобрений / С.Д. Эвенчик, А.А. Бродский. –М.: Химия, 1987. -464с.

Лекция 5. Суспендированные жидкие комплексные удобрения

В последнее время в США уделяется значительное внимание производству жидких комплексных удобрений в виде суспензий (СЖКУ). Преимуществом их перед ЖКУ в виде растворов является возможность

получения более концентрированных удобрений (например, СЖКУ состава 1:1:1:1 содержат в сумме 36-45% питательных веществ вместо 27 % в ЖКУ) и использования более дешевого и менее дефицитного сырья. Трудности применения СЖКУ заключаются в укрупнении кристаллов во время хранения суспензий и закристаллизовывание устройств для внесения их в почву. Поэтому нежелательно длительное хранение суспендированных удобрений. В случае необходимости их хранения предусматриваются перемешивающие устройства в емкостях, приводимые в действие перед внесением СЖКУ в почву.

В качестве фосфорсодержащего компонента применяют экстракционную фосфорную кислоту, полифосфорную кислоту, а также двойной суперфосфат. К азотсодержащим компонентам относятся аммиак смесь растворов карбамида и аммиачной селитры; калий вносится преимущественно в виде КС1. Для стабилизации СЖКУ применяют суспензию аттапульгитовой глины, которая увеличивает вязкость системы, препятствует росту кристаллов, уменьшает скорость их осаждения и способствует сохранению кристаллов во взвешенном состоянии.

Ниже приведены данные, характеризующие СЖКУ марки 12-12-12 в зависимости от количества добавленной аттапульгитовой глины:

Количество добавляемой глины %	Вязкость СЖКУ *спз*	Доля осветленного слоя СЖКУ через 7 суток хранения %
0	50	31
1	240	9
2	530	0
3	850	0

Устойчивые суспендированные удобрения можно получать и без добавления стабилизирующего агента, если соблюдается определенный режим введения компонентов. Устойчивая суспензия марки 12-12-12 была получена132 при одновременной подаче экстракционной кислоты и аммиака (pH среды 7,5-8,5) и максимальной температуре 70 °С. Регулируя затем значение pH раствора подачей кислоты, добавляют «азотный раствор» и мелкокристаллический хлористый калий (менее 20 меш) при температуре не выше 40 °С.

В настоящее время в производстве СЖКУ (как и ЖКУ) в США работают по «горячей» и «холодной» схемам смешения. По «горячему» способу путем нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты или двойного суперфосфата аммиаком получают СЖКУ марок 12—12—12; 10—30—10; 4-12-20 и 12-15-10. По «холодному» способу используют преимущественно азотно-фосфорную суспензию, образующуюся при нейтрализации аммиаком полифосфорной кислоты (термической или экстракционной); марки суспензий 12—40—0 и 13-43-0. Путем смешения холодной суспензии с «азотным» раствором, а в ряде случаев и с хлористым калием, получают СЖКУ марок 24—12—0; 27-9-0; 15-15-15; 7—21—21; 9—18—18; 9-18-27. Вязкость таких удобрений составляет 100— 500 *спз.* Суспендированные удобрения можно

применять в смеси с микроудобрениями. Установки для производства СЖКУ обычно работают по периодической схеме.

В работах НИУИФ в качестве суспендирующего агента при получении СЖКУ применялась бентонитовая глина. Употребляемые в качестве стабилизирующих добавок глины должны обладать определенными физико-химическими свойствами, главным из них является способность глины к набуханию.

Бентонитовые глины состоят преимущественно из монтмориллонита состава $(OH)_4SigAl_4O_{20}$-nH_2O. Для таких структур характерно не только капиллярное всасывание воды, но и внутри кристаллизационное, обусловливающее высокую степень набухания. Содержание воды при максимальном набухании бентонитовых глин составляет 82 % в. каолинитовых же глинах количество воды очень мало (15—30%). Бентонитовые глины, содержащие щелочные металлы, главным образом натрий, набухают в большей степени, чем глины, в состав которых входит кальций.

В опытах НИУИФ применяли бентонитовую глину, которая при смешении с водой увеличивалась в объеме в 11 раз. Предварительно из нее была приготовлена глинистая 12-13 %-ная суспензия. При добавлении 3% глины в СЖКУ марок 12-12-12 и 5-15-15 они сохраняли устойчивость при комнатной температуре лишь в течение 5-7 суток, после чего в верхней части цилиндра-хранилища образовывался осветленный слой. С увеличением количества глины до 4-5% были получены устойчивые СЖКУ, нерасслаивающиеся в течение 3 мес.

Контрольные вопросы:

1. Какие компоненты используется при получении ЖКУ на основе ЭФК?
2. Опишите схему установки для получений жидких суспендированных удобрений.
3. Срок хранения суспендированных ЖКУ?
4. При какой обработке полифосфорной кислоты получают ЖКУ и какими компонентами?

Литература

1 Технология фосфорных и комплексных удобрений / С.Д. Эвенчик, А.А. Бродский. –М.: Химия, 1987. -464с.

2 Химическая технология: Учеб. пособие для студ.высш.учеб. заведений: В 2т. – М.:Гуманит. Изд.центр ВЛАДОС, 2000. – Т.1: Химическое производство в антропогенной деятельности. Основные вопросы химической технологии. Производство неорганических веществ. – 368с.

3 Позин М.Е. и др. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот), ч. II ,изд.4-е, испр. Л., Изд-во «Химия», 1974 – 768с.

Лекция 6.
Производство сложных удобрений на базе фосфорной кислоты

Диаграммы растворимости

Растворимость в системе NH3-P205-H20 подробно изучена в температурном интервале 0-75 °С [1-5] рисунок 12**,** а.

В системе определено существование моноаммонийфосфата, диаммонийфосфата и триаммонийфосфата. Помимо этих соединений, указывается на возможность существования $NH_4H_5(PO_4)_2$. Наличие четко выраженного сингулярного угла на ветви кристаллизации моноаммонийфосфата свидетельствует о незначительности диссоциации этого соединения в изученном интервале температур. С технологической точки зрения важно отметить, что растворимость фосфатов аммония в приведенном температурном интервале в значительной мере зависит от степени нейтрализации H_3P0_4. Достигнув минимума при мольном отношении NH_3:H_3PO_4=1, растворимость образующихся солей с увеличением этого отношения возрастает, достигает максимума при мольном отношении NH_3: H_3PO_4=1,45 и далее опять уменьшается. В отличие от моно- и дифосфатов аммония, луч растворения' триаммонийфосфата не пересекает ветвь кристаллизации соответствующей соли, что свидетельствует о ее малой устойчивости.

Состав твердых фаз в эвтонических точках E_2 и E_3 при температурах 0, 25, 50 и 75°С постоянный: ***E₂***- $(NH_4)_2HPO_4$ + +$NH_4H_2PO_4$, E_3-$NH_4H_2PO_4$+$NH_4H_5(PO_4)_2$; в точке *E***,** при 0, 25 и 50 °С постоянный-$(NH_4)_3PO_4$-$3H_2O$+$(NH_4)_2HPO_4$, а при 75°С-$(NH_4)_3PO_4$•$2(NH_4)_2HPO_4$+$(NH_4)_2HPO_4$ [6].

В последние годы появились данные [7] о растворимости в системе NH3-$P20_5$-H_20 при более высоких температурах -вплоть до 175 °С (рис. 12**,** б). Сингулярный угол на ветвях изотерм с повышением температуры становится все менее выраженным из-за увеличивающейся степени диссоциации моноаммонийфосфата.

Растворимость *С* в г/100 г H_20 моно- и диаммонийфосфатов (МАФ и ДАФ) в

t, °С	10	20	30	40	50	60	75	80	100	110,5
$C_{МАФ}$	29,5	37,4	46,4	56,7	68,0	82,6	108,8	118,3	173,2	215,0
$C_{ДАФ}$	62,8	69,0	75,2	81,8	89,2	97,3	108,7	—	—	—

Влияние диаммонийфосфата на растворимость (в г/100 г H_20) моноаммонийфосфата при 25 °С показано ниже: воде представлена ниже:

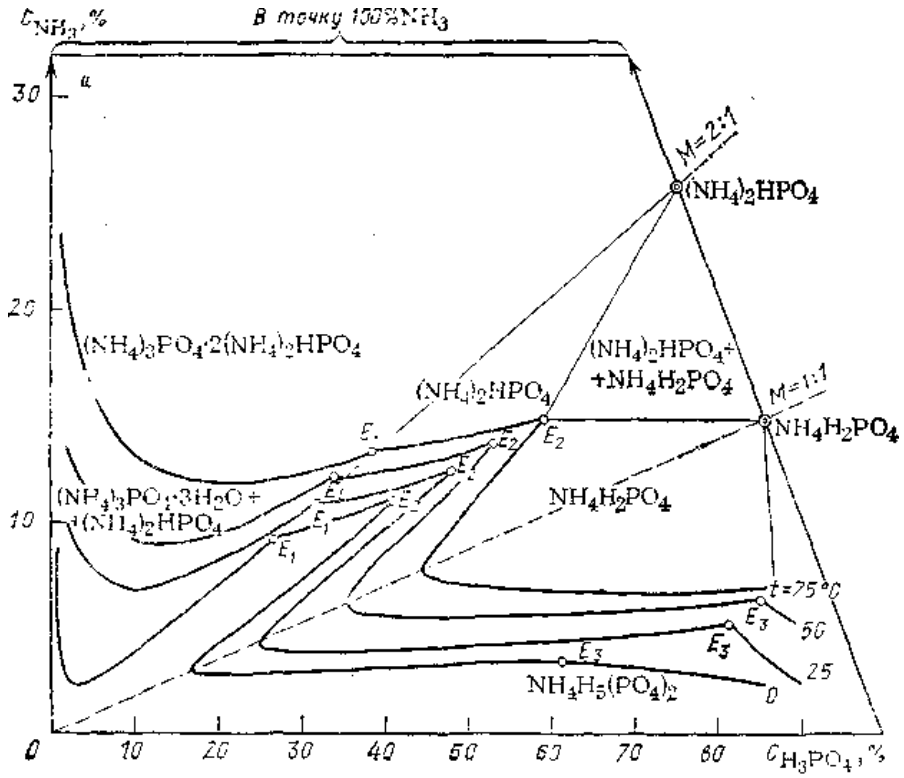
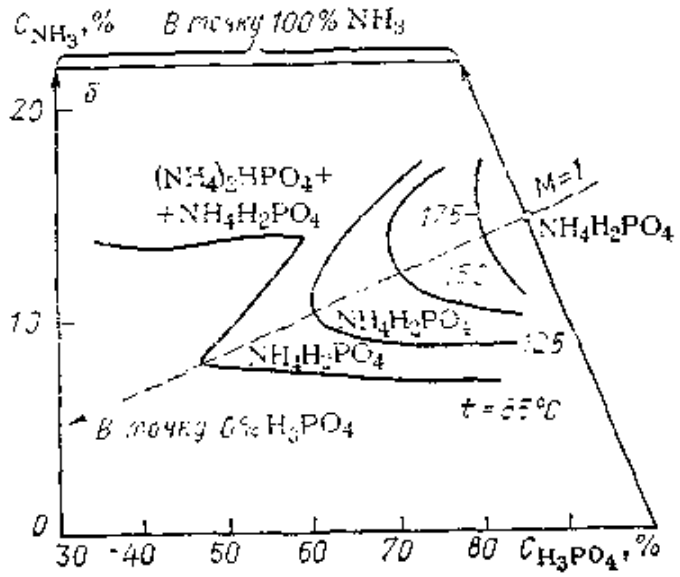


Рисунок 12 - Изотермы 0-75 °С (а) и 85-175 °С (б)



С точностью, достаточной *для* решения технологических задач, для расчета растворимости *(С,* %) моноаммонийфосфата в температурном интервале 0-110,5 °С можно пользоваться уравнением [8,9]

$$C = 17{,}2 + 0{,}457. \qquad (1)$$

То же для диаммонийфосфата в температурном интервале 10-70 °С:

$$C = 36{,}5 + 0{,}213. \qquad (2)$$

Проанализируем по диаграмме растворимости процесс нейтрализации аммиаком разбавленной (30% P_2O_5, или около 41,5% H_3PO_4) и концентрированной (50% P_2O_5, или около 69% H3P04) ортофосфорной кислоты-рис. 13. В соответствии с практическими данными при нейтрализации кислот указанных концентраций до мольного отношения А* = NH_3: H_3PO_4, близкого к 1, развиваются температуры, равные соответственно 75-80 и 120-130°С.

Составы исходных кислот на диаграмме отображаются точками *А и В.* Составы нейтрализованных комплексов с *М* от 0,5 : 1 до 1,4 : 1 изображаются на диаграмме фигуративными точками *а, а', Ь, Ь', с, с', d, d'.* Их положение определяется пересечением линий нейтрализации *АС* и *ВС* с лучами постоянных значений мольного отношения NH_3 : H_3PO_4, проведенных из водного угла диаграммы (прямые *WP, WS, WR, WT).*

Как видно из рис. 14, нейтрализация кислоты концентрацией 41% H_3PO_4, осуществляемая при 70 °С, не сопровождается образованием твердой

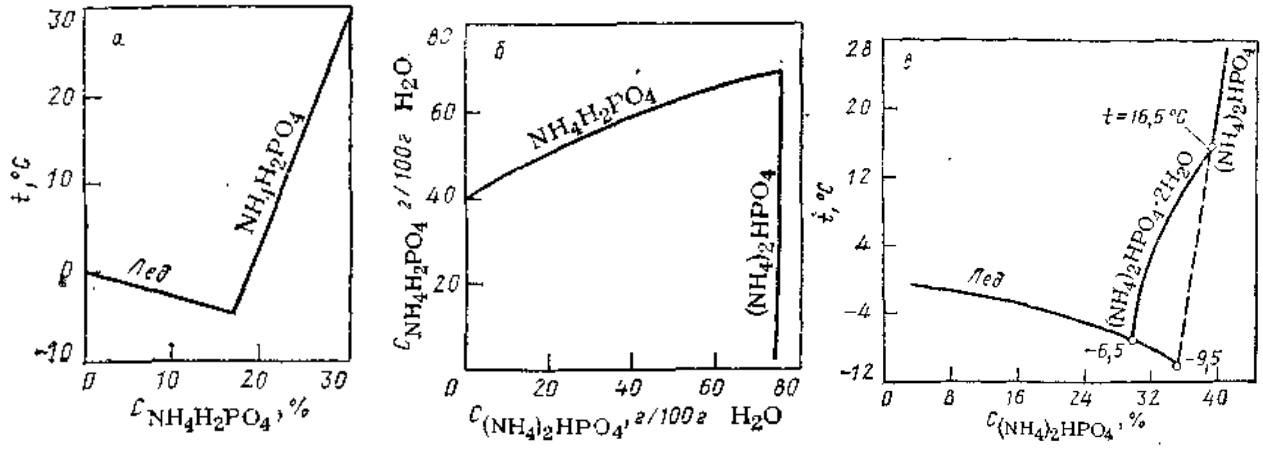


Рисунок 13 - Диаграммы растворимости в системах:
а - $NH_4H_2PO_4$-H_2O; *б*-$NH_4H_2PO_4$-$(NH_4)_2HPO_4$-H_2O при 25 °С; *в* — $(NH_4)_2HPO_4$—H_2O

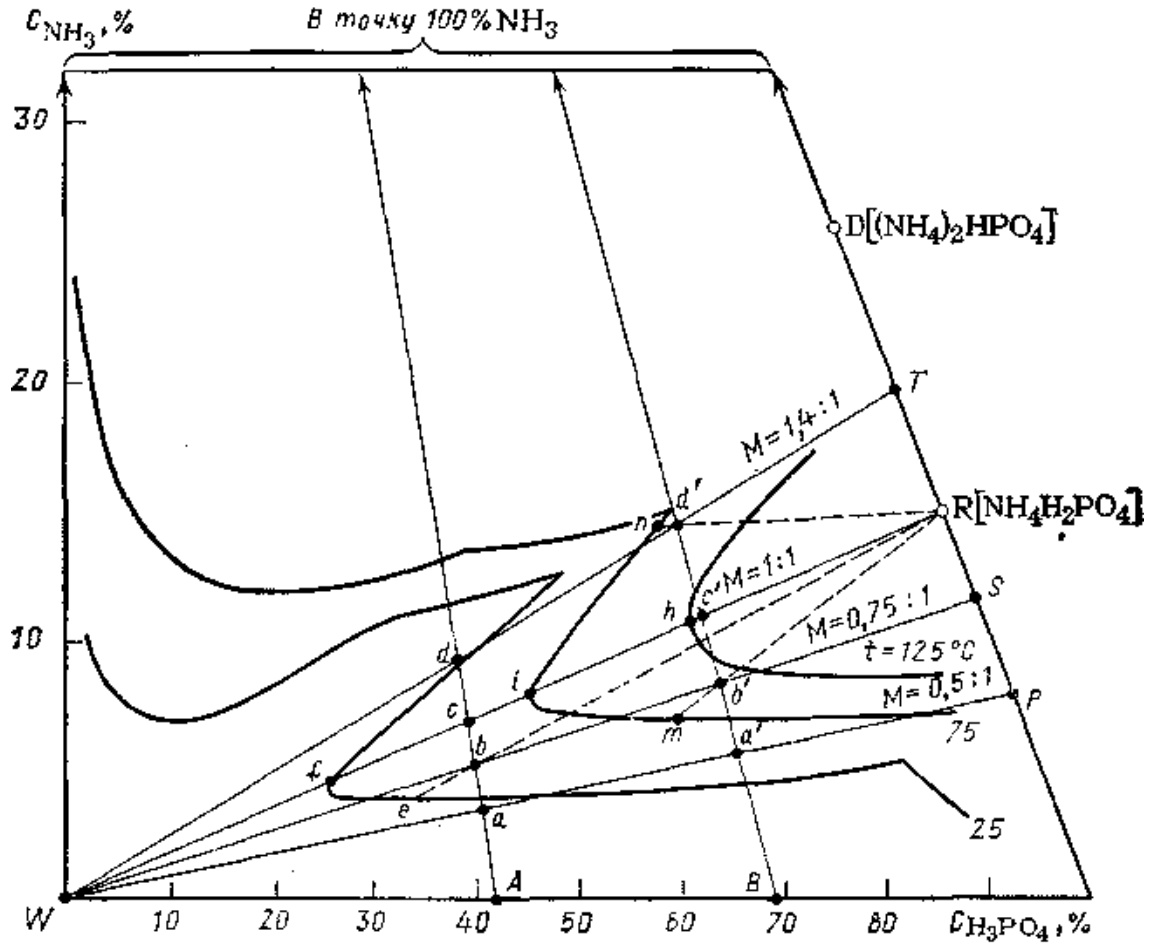


Рисунок 14 - Диаграмма растворимости для расчета процесса нейтрализации фосфорной кислоты

фазы (фигуративные точки составов нейтрализованных комплексов а, *b, c,d* расположены в области ненасыщенных растворов). При охлаждении до 25 °С в нейтрализованных растворах с *М,* равным 0,75 : 1 и 1 : 1, в осадок выпадает твердая фаза. Поскольку при 25 °С точки 6, *с* попадают в область кристаллизации $NH_4H_2PO_4$, равновесной с раствором твердой фазой является моно-аммонийфосфат. Раствор с М = 0,5 остается ненасыщенным и при 25 °С. Отношение Ж: Т в полученных при охлаждении солевых системах пропорционально отношению длин отрезков *Rb : be, Rc : cf.* При М=1 Ж: Т=3,35.

При нейтрализации кислоты концентрацией 69% H_3PO_4 до мольного отношения NH_3: H_3PO_4 =] твердая фаза существует даже при 125 °С (точка *с'),* хотя отношение Ж:Т при этом весьма велико (более 10). Однако при снижении температуры, например до 75 Х, отношение Ж : Т резко уменьшается и составляет всего 1,25 Фосфатная пульпа при этом теряет транспортабельность.

Снижение мольного отношения от 1 до 0,5-0,75 или повышение его до 1,4 дает возможность при 125 °С получать гомогенные растворы, а при более низких температурах пульпы с относительно небольшим содержанием твердой фазы. Величина Ж : Т при 75 °С для комплекса с Л1=0,75, определяемая соотношением длин отрезков *b'R* (жидкая фаза) и *Б'т* (твердая фаза) на прямой кристаллизации *Rm,* составляет 5,5. В этих же условиях для комплекса с М=1,4

величина Ж : Т, определенная по соотношению длин отрезков *d'R : d'n,* превышает 14.

Температуры исчезновения твердой фазы ($t_{исч}$) для растворов моноаммонийфосфата при влажностях (C_{H2O}) 20% **и** менее приведены ниже [9]:

C_{H_2O}, %	20	10	5	4	3	2	1	0
$t_{исч}$, °C	133	159	186	187	194	198	199	207

Отметим сразу, что приведенные выше данные для влажности менее 5% в определенной мере условны. Начинающийся при низкой влажности и повышенных температурах процесс дегидратации ортофосфата аммония приводит к образованию сложных солевых систем, помимо ортофосфатов аммония, содержащих различные полифосфаты (в зависимости от температуры и длительности нагрева) [6]. Температура исчезновения твердой фазы $t_{исч}$ сильно зависит от степени дегидратации ортофосфата *a,* уменьшаясь с увеличением последней (данные для $a = = 0$ получены экстраполяцией; влажность около 0,1%):

α, %	0	10	20	30	50
$t_{исч}$, °C	202	197	192	186	181

По различным данным, процесс дегидратацииначинается при 132-150 X [6]. В интервале температур140-190 °C [5] происходит образование некристаллического полигофосфата с различной степенью конденсации *n:*

$$NH_4H_2PO_4 \xrightarrow[140-190\,^\circ C]{-NH_3,\ -H_2O} (NH_4)_{n+2}H_2P_nO_{3n+1}.$$

На рис.14 приведены кинетические кривые дегидратации [5].

Методом бумажной хроматографии определено наличие пирофосфатного аниона при температурах до 19C°C [5, 7]; триполифосфатного и пирофосфатного анионов при 190 X и тетраполифосфатного аниона при 220 °C [7]. Отмечается [8-9], что до 350 °C образуются линейные фосфаты; при более высоких температурах появляются метафосфаты.

Все сказанное выше относится к случаю применения фосфорной кислоты реактивной квалификации. Используемые в промышленной практике получения удобрений экстракционные фосфорные кислоты всегда содержат ряд примесей, существенно влияющих на свойства систем. Одной из таких примесей является серная кислота (напомним, что получение фосфорной кислоты сернокислотным методом осуществляется на фоне избытка серной кислоты). Растворимость фосфатов аммония (особенно двузамещенной соли) снижается с увеличением содержания сульфата аммония; точно так же, хотя и в меньшей степени, фосфаты аммония оказывают высаливающее действие на сульфат аммония [10].

Значительно усложняется качественный состав осадков при введении в систему соединений магния, железа и алюминия

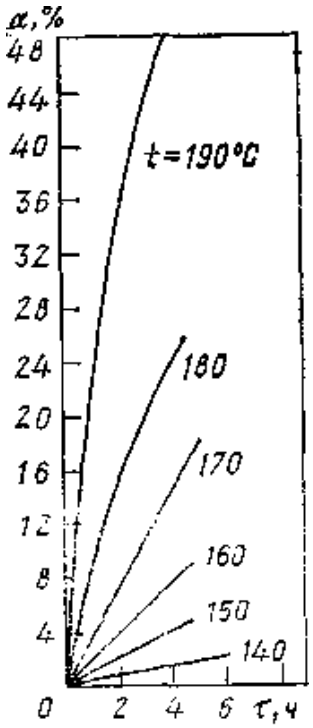


Рисунок 15 - Изменение степени дегидратации $NH_4H_2PO_4$ (а) во времени (т)

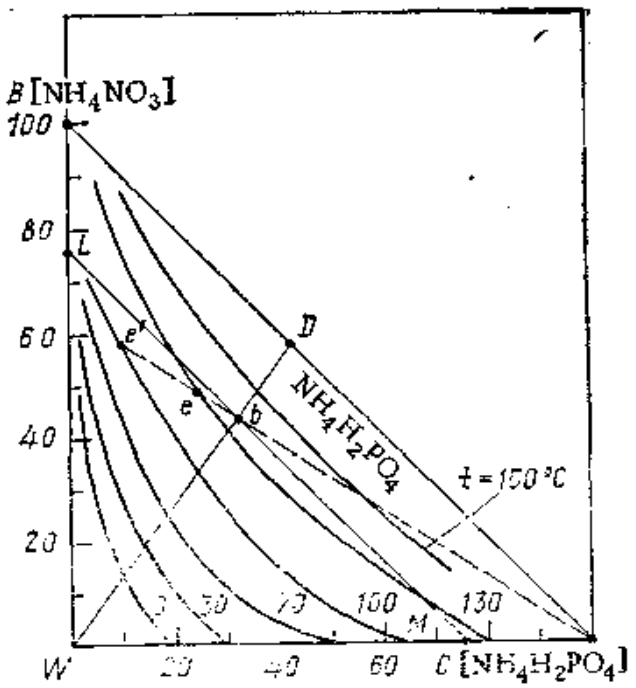


Рисунок 16 - Растворимость $NH_4H_2PO_4$ в системе NH_4NO_3-$NH_4H_2PO_4$-H_2O при* различных температурах

[11-12]. Более подробные сведения о поведении основных примесей, содержащихся в экстракционных фосфорных кислотах.

Если нейтрализуемые растворы, помимо фосфорной кислоты, содержат и азотную кислоту, в числе продуктов нейтрализации кроме фосфатов аммония содержится также и нитрат аммония. Растворимость $NH_4H_2PO_4$ в системе NH_4NO_3-$NH_4H_2PO_4$-H_2O при температурах 20-150 °С показана на рис. 14.

Составы нейтрализованного комплекса с наиболее распространенным соотношением $N:P_2O_5$=1:1 лежат на линии *WD.* Если концентрация исходной фосфорной кислоты 54% P_2O_5, а азотной 47% HNO_3, то нейтрализованный комплекс по практическим данным содержит около 25% H_20. Фигуративная точка комплекса лежит на пересечении линии *WD* с линией *ML.* соответствующей положению комплексов, содержащих 25% воды. Как видно из рис. 15, при температурах 130 °С и ниже комплексы представляют собой гетерогенные системы (твердая фаза - моноаммонийфосфат) с соотношением Ж:Т, пропорциональным отношению длины отрезка *БС* (жидкая фаза) к длинам отрезков *be* или *be'* (твердая фаза соответственно при 130 и 100 °С). Нейтрализованный комплекс при этом содержит 44,5% NH_4NO_3 и 31,5% $NH_4H_2PO_4$.

Аналогичные расчеты легко провести и для комплексов с другим соотношением $N:P_2O_5$.

Данные исследований системы $NH_4H_2PO_4$-NH_4NO_3 при низких влажностях и повышенных температурах.

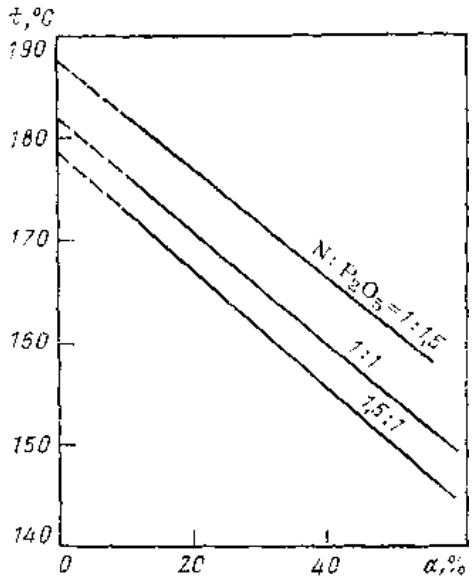


Рисунок 16 - Зависимость температуры полного плавления систем NP от степени дегидратации ортофосфата аммония *(a)* и отношения $N : P_2O_5$

противоречивы, что во многом объясняется дегидратацией ортофосфата, начинающейся уже при температурах, близких к 140 °С [11]. По данным Кононова, при влажностях 0—4% плавление системы начинается при 130-147 °С (табл. 1) и заканчивается (в зависимости от влажности, состава и степени дегидратации ортофосфата) при 140-205 °С. Влияние степени дегидратации

ортофосфата аммония на температуру полного плавления систем NH_4N0_3--$NH_4H_2PO_4$ с различным отношением N: P_2O_5 при влажности менее 0,2% показано на рис. 16 и 17.

С технологической точки зрения безусловно важен факт значительного снижения температуры плавления системы $NH_4H_2PO_4$-NH_4NO_3 с повышением степени дегидратации фосфата аммония.

Контрольные вопросы:

1. В каком температурном интервале изучена растворимость в системе аммиак-фосфорит-вода?
2. Каким методом определено наличие пирофосфатного аниона при температурах до 19° С?
3. Каких элементов при введении в систему значительно усложняется качественный состав осадков?

Лекция 7. Производство фосфатов аммония

Сырьем для производства фосфатов аммония являются аммиак и ортофосфорная кислота, как экстракционная, так и термическая.

Фосфорная кислота нейтрализуется по реакциям:

$$H_3PO_4 + NH_3 = NH_4H_2PO_4$$
$$H_3PO_4 + 2NH_3 = (NH_4)_2HPO_4$$
$$H_3PO_4 + 3NH_3 = (NH_4)_sPO_4$$

Как видно из рисунка 17, наибольший выход твердого монофосфата аммония достигается при осуществлении процесса по лучу АВ. При нейтрализации экстракционной кислоты, содержащей 35— 40% H_3PO_4, выход кристаллов даже при 25° небольшой; поэтому предпочитают использовать предварительно выпаренную кислоту. При нейтрализации термической фосфорной кислоты (75% H_3PO_4) состав системы соответствует точке *С* и количество образующейся твердой фазы весьма велико даже при температуре массы выше 75°. Этому способствует и испарение части воды за счет тепла реакции. При применении с целью получения аммофоса экстракционной фосфорной кислоты, загрязненной примесями, в процессе нейтрализации ее аммиаком, по достижении pH = 4—5,5, выделяются в осадок фосфаты железа и алюминия. Выделяется также гипс. Эти вещества осаждаются в форме кристиллогидратов ($CaSO_4$-$2H_2O$, $FePO_4$-$2H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3$• $9H_2O$ и т.п.), что связано с удалением из раствора некоторого количества воды.

Для того, чтобы получаемая при нейтрализации пульпа не была слишком густой (это затрудняет поглощение ею аммиака), концентрация исходной фосфорной кислоты не должна быть слишком высокой. Чем больше в кислоте примесей железа и алюминия, тем ее концентрация должна быть ниже для того, чтобы компенсировать убыль воды, переходящей в твердую фазу с осадками, образующимися из примесей. Обычно исходная экстракционная фосфорная кислота, полученная из флотированных фосфоритов, берется с концентрацией

23-26% P_2O_5, а более чистая кислота из апатитового концентрата – 26-30 % P_2O_5.

Фосфаты аммония, получаемые из термической фосфорной кислоты, обладают высокой чистотой, не содержат примесей и используются в основном в пищевой, фармацевтической промышленности или для других технических целей. Концентрация термической кислоты не должна быть выше 77% H_3PO_4.

В настоящее время фосфаты аммония производят несколькими способами, которые отличаются между собой условиями нейтрализации кислоты и процессом кристаллизации готового продукта.

При использовании термической фосфорной кислоты процесс может быть осуществлен по сатураторной схеме и по схеме с кристаллизацией в вакуум-кристаллизационной установке.

При нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты, загрязненной примесями, выделяющиеся в осадок фосфаты железа и алюминия, гипс и другие примеси остаются в готовом продукте, загрязняют его и снижают содержание основных компонентов. Для получения более чистого продукта из экстракционной фосфорной кислоты процесс нейтрализации ведут в две ступени. Сущность Двухступенчатой нейтрализации состоит в том, что в первой ступени неупаренная кислота нейтрализуется до pH = 4-4,5. При этом в осадок выделяется большая часть примесей, которые затем отделяют от основного раствора фильтрацией. Отфильтрованный осадок сушат до содержания 5-6% влаги, и он может быть использован для удобрительных целей, как аммофос 2-го сорта. Он содержит около 5% NH_3 и 30-35% P_2O_5 в усвояемой форме.

Схема производства аммофоса с применением распылительной сушки пульпы, при которой не требуется предварительной выпарки и очистки фосфорной кислоты, изображена на рис. 17. Экстракционная фосфорная кислота (22—28% P_2O_5) нейтрализуется аммиаком непрерывным способом последовательно в нескольких реакторах *2.* Вытекающая из последнего реактора пульпа поступает в распылительную сушилку 7. Сушка в распылительной сушилке производится дымовыми газами с температурой 650°, получающимися в топке при сжигании газообразного топлива. Выходящие из сушилки дымовые газы имеют температуру 100° и проходят для очистки от пыли батарейный циклон *8.*

Высушенный порошкообразный аммофос непрерывно дозируется в шнек-гранулятор *12,* куда одновременно поступает также мелкая фракция готового продукта и пульпа аммофоса. Из шнека-грануля- тора гранулированный аммофос поступает в сушилку барабанного типа *13.* Сушку осуществляют дымовыми газами (500°) из топки *14.* Высушенные гранулы рассеивают.

Фракцию с размером зерен больше 4 *мм* растворяют в фосфорной кислоте, идущей на аммонизацию; мелкую фракцию с частицами меньше 1 *мм* направляют в гранулятор; фракцию *с* частицами 1 4 *мм* выпускают в качестве служит 51% усвояемой P_2O_5 и экстракционной фосфорной кислоты, полученной из апатитового концентрата, и 47 % усвояемой P_2O_5 и 10,7% N при

использовании кислоты, полученной из фосфоритов Каратау. О других вариантах получения ортофосфатов аммония с другим аппаратурным оформлением.

Получение аммофоса из фосфатных руд, содержащих соединения магния (фосфориты Каратау, Кингисеппские и др.), осложнено выделением в процессе аммонизации фосфорной кислоты осадка магнийаммо нийфосфата $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$. Он присоединяется к осадкам фосфатов полуторных окислов и это приводит к загустеванию реакционной пульпы. Путем ступенчатой нейтрализации фосфорной кислоты газообразным аммиаком можно последовательно выделить в твердую фазу полуторные окислы и магнийаммонийфосфат. После их отделения и выпарки оставшегося чистого раствора можно получить крупнокристаллический (или гранулированный) фосфат аммония. По такой схеме можно эффективно перерабатывать даже очень бедные и плохо обогащаемые флотацией фосфориты, содержащие, например, меньше 20% P_2O_5 и больше 4% MgO. Отфильтрованный и высушенный магнийаммонийфосфат может применяться в качестве самостоятельного азотно-фосфорномагниевого удобрения, содержащего азот в цитратно растворимой форме, или же в смеси с аммофосом.

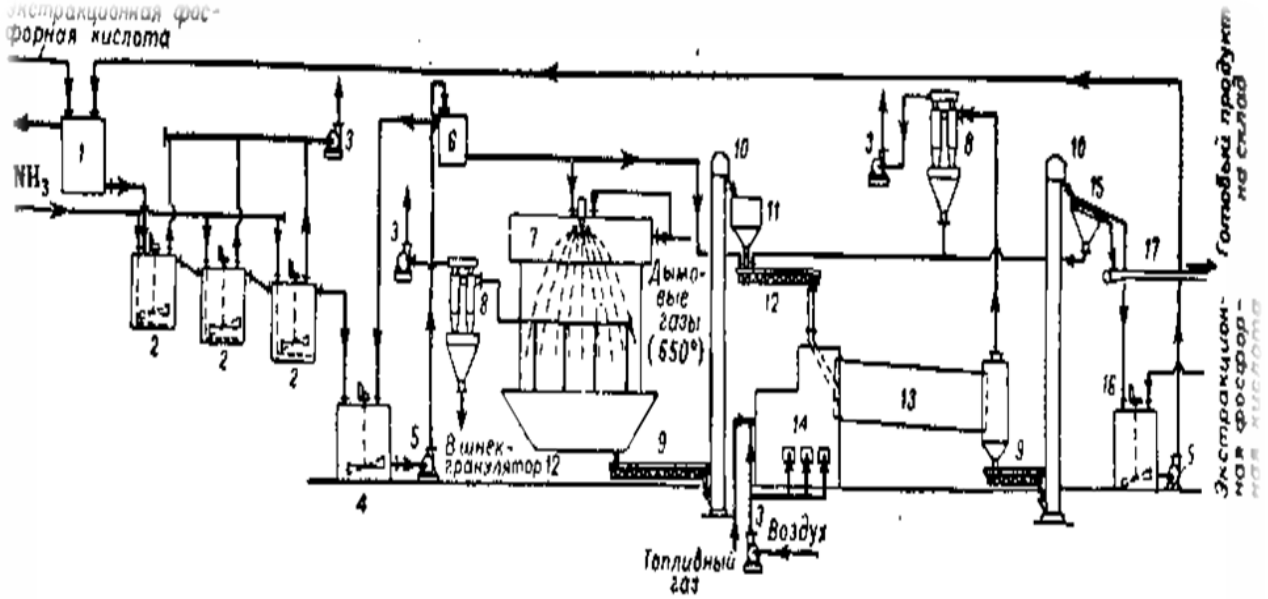


Рисунок 17 – Схема производства аммофоса

1 – напорный бак для фосфорной кислоты; 2 – реактор; 3 – ветилятор; 4 – сборник; 5 – центробежный насос; 6 – напорный бас для раствора фосфата аммония; 7 – распылительная сушилка; 8 – батарейный циклон для улавливания пыли; 9 – шнек; 10 – улезатор; 11- бункер; 12 – шнек гранулятор; 13 – сушильный барабан; 14 – топка; 15 – двухситный грохот; 16 – сборник с мешалкой; 17 – транспортер.

Для получения хорошо фильтрующих осадков аммонизацию ведут при 80° сначала до pH 3,0—3,2, затем, после отделения осадка фосфатов железа и аммония, добавляют к фильтрату соду или сульфат натрия с целью его

обесфторивания. Это обеспечивает образование хорошо фильтрующего осадка магнийаммонийфосфата при последующей аммонизации до pH 6—6,5. Осадок кремнефторида натрия, образующийся при обесфторивании раствора, может быть отфильтрован вместе с магнийаммонийфосфатом. Высушенный при 95—100° магнийаммонийфосфат содержит, например, 45,4% P_2O_5, 17,5% MgO и 12,7% NH_3.

При переработке описанным способом образца недообогащенного Кингисеппского фосфорита, содержащего 19,65% P_2O_5, 4,28% MgO, 1,36% P_2O_5 и 1,52% фтора, основные компоненты распределялись следующим образом. В неотмытый осадок фосфатов полуторных окислов перешло 50,8% P_2O_5 от его исходного количества в фосфорной кислоте, из них 40,4% в виде водорастворимого фосфата аммония и 10,4% в виде цитратнорастворимых соединений. В неотмытый осадок магнийаммонийфосфата перешло 17,4% P_2O_5 и в очищенном растворе осталось 31,8% P_2O_5. Следовательно, при смешении фосфатов полуторных окислов с готовым продуктом — аммофосом в него перейдет 82,6% P_2O_5, из которых 87,4% -'-в водорастворимой форме (в виде фосфатов аммония) и 12,6% —в цитратнорастворимой. С магнийаммоний фосфатом удаляется 73,/ % MgO от исходного количества, остальное переходит в аммофос в виде цитратнорастворимого димагнийфосфата (8,65% MgO) и водорастворимых кремнефторида и сульфата магния (16,65% MgO). В аммофос переходит 90,8% израсходованного аммиака (из них 87,4% в виде фосфатов аммония), остальные 9,2% NH_3 — в магнийаммонийфосфат.

Разложение природного фосфата серной кислотой можно вести с применением в качестве реакционной среды кислого раствора моноаммонийфосфата. При этом образуется осадок гипса, фильтрующий лучше, чем при разложении в отсутствие иона аммония, и производительность фильтров значительно увеличивается. Улучшается на 1—1,5% и степень отмывки кислоты от осадка. Реакционный раствор после разложения фосфата становится более кислым, чем до разложения, и, после отделения гипса, его нейтрализуют аммиаком для перевода вновь образовавшейся кислоты в моноаммонийфосфат. Затем часть этого раствора вместе с частью суспензии гипса возвращают в первый сернокислотный экстрактор, а остальную часть после аммонизации до требуемой степени высушивают для получения аммофоса.

Аммофос может быть получен непосредственно из природных фосфатов без предварительной их переработки в фосфорную кислоту. Этот способ заключается в разложении фосфата концентрированным раствором фтористого аммония по реакции:

$$2Ca_5F(PO_4)_3 + 18NH_4F = 10CaF_2 + 6(NH_4)_3H_2PO_4 + 6NH_3$$

При 95—102° и трех-четырехкратном избытке 35—45%-ного раствора NH_4F против стехиометрического количества апатитовый концентрат разлагается в течение 2—6 *ч* практически полностью. После отделения осадка CaFг разделение содержащихся в растворе фосфатов аммония от избытка

фторида аммония можно осуществить или выпаркой с кристаллизацией, или введением в раствор соединений алюминия для осаждения гексафторалюмината аммония— аммониевого криолита $3NH_4F \cdot AlF_3$. В последнем случае остается раствор, из которого получается аммофос, содержащий, например, ~58% P_2O_5 и ~15% N. Из криолита легко регенерируется NH_4F. Из CaF_2 фтористый аммоний может быть регенерирован гидротермическим или гидрохимическими способами, например, конверсией в $CaCO_3$ и др. Сырьем для получения аммофоса по этой схеме являются только природный фосфат и аммиак — расход кислотного реагента (серной кислоты) полностью исключается. Потери фтора при регенерации его из фторида кальция и криолита, а также с раствором фосфатов аммония компенсируются за счет фтора, содержащегося в природном фосфате. Остальная часть этого фтора может быть выпущена в виде фторидов— CaF_2, $A1F_3$ (см. ниже) или других. Отсутствует неорганизованное выделение фтористых газов, что улучшает санитарные условия производства; уменьшается потребность в специальных коррозионноустойчивых материалах, так как разложение идет в нейтральной среде — величина pH конечного раствора 6,7—6,9.

Фосфаты полуторных окислов, так же как и фосфат кальция, легко разлагаются фторидом аммония; при этом образуются фосфаты аммония и криолиты по реакции:

$$RPO_4 \cdot aq + 6NH4F = 3NH_4F \cdot RF_3 + (NH_4)_3HP0_4 + *NH_3 + aq$$

Поэтому этот способ позволяет вовлечь в производство удобрений природные фосфаты и фосфорные промышленные отходы с большим содержанием полуторных окислов, что расширяет сырьевую базу туковой промышленности.

При получении аммофоса по обычной схеме — с предварительным сернокислотным разложением природного фосфата — введение в реакционную пульпу NH_4F увеличивает использование сырья (P_2O_5) за счет выделения полуторных окислов в форме криолитов. Это позволяет и в этом процессе применять сырье с повышенным содержанием полуторных окислов.

Этим же методом можно получать фторид алюминия с пониженным содержанием P_2O_5 через гексафторалюминат аммония из газов суперфосфатного производства.

Удобрения, содержащие полифосфаты аммония

Получение полифосфатов аммония основано на аммонизации суперфосфорной кислоты (74—85% P_2O_5) газообразным аммиаком. При этом получаются комплексные двойные удобрения, содержащие до 80% усвояемых $N + P_2O_5$. Процесс проводится при 180— 190° и давлении 2,8—7 355-358 Аммонизацию суперфосфорной кислоты нужно вести при условиях, обеспечивающих содержание в конечном продукте до 76—84% пирофосфатов общей формулы $(NH_4)_xH_{4_x}P_2O_7$, которые обладают лучшей растворимостью, чем продукты с высоким содержанием полифосфатов.

Фирмой TVA предложена следующая схема получения полифосфатов

аммония. Взаимодействие суперфосфорной кислоты с аммиаком осуществляется в автоклаве из нержавеющей стали под давлением 2,75—3,5 *ат.* Автоклав снабжен мешалкой и охлаждающим змеевиком для отвода тепла реакции. Плав из автоклава гранулируют в готовый продукт обычными способами. Эта же фирма разработала способ производства полифосфатов аммония непосредственно из экстракционной фосфорной кислоты. Процесс нейтрализации фосфорной кислоты проводят в две ступени в реакторах, снабженных мешалками. Кислота и газообразный аммиак движутся противотоком. Для предупреждения затвердевания плава в реакторах поддерживается высокая температура: в первом 155° и во втором — 246°. Плав из второго реактора вместе с ретуром подается в шнековый гранулятор. При концентрации исходной фосфорной кислоты 55% P_2O_5 получается продукт состава $N:P_2O_5$ = 12:60, содержащий 50% P_2O_5 в полифосфорной форме и остальной в ортоформе.

Удобрения, содержащие метафосфат аммония

С недавнего времени все большее внимание стали уделять разработке способов получения высококонцентрированного азотнофосфорного удобрения, содержащего около 17% *N* и 80% P2O5, путем взаимодействия аммиака с парами фосфорного ангидрида, получаемыми сжиганием паров фосфора в сухом воздухе. Твердый продукт выделяют из потока избыточного воздуха в электрофильтре. Избыток воздуха необходим для поддержания в реакционной камере температуры около 315°, так как при более высокой температуре образуется стекловидный продукт с малым содержанием азота.

В этих условиях взаимодействие аммиака с фосфорным ангидридом идет по реакции:

$$P_4O_{10} + 4NH_3 = 4HNPO\ (OH) + 2H_20$$

Выделившаяся вода гидролизует половину образовавшейся метафосфиновой кислоты, в результате чего получается метафосфат аммония:

$$2HNPO\ (OH) + 2H_2O = 2NH_4PO_3$$

Суммарной реакцией процесса является:

$$P_4O_{10} + 4NH_3 = 2HNPO\ (OH) + 2NH_4P0_3$$

При избытке воды метафосфиновая кислота гидролизуется полностью, а при избытке аммиака образуется ее аммонийная соль ($NHPOONH_4$). Практически продуктом реакции является смесь метафосфата аммония, метафосфиновой кислоты и ее аммонийной соли, причем не менее половины азота содержится в аммиачной форме, а другая половина — в имидной (группе NH). Эта часть азота усваивается значительно медленнее, чем аммиачная. Поэтому такое удобрение может представить интерес, как позволяющее создать в почве запас усвояемого азота. Продукт представляет собой пушистый белый малогигроскопичный порошок с объемным весом 320—480 *кг/м*^{3}. При хранении он несколько уплотняется.

Производство сложных удобрений на базе фосфорной кислоты

На базе фосфорной кислоты существует несколько схем производства сложных удобрений типа нитроаммофоски и диаммонитро- фоски. Эти удобрения характеризуются высоким содержанием питательных веществ (50% и выше) и хорошими физическими свойствами. P_2O_5 в них находится полностью в водорастворимой форме. Производственные схемы отличаются между собой методом нейтрализации фосфорной кислоты и конструктивным оформлением основных аппаратов.

Некоторые свойства водных систем, содержащих фосфаты, нитраты аммония, карбамид и др.

В процессе производства сложных удобрений фосфорная кислота нейтрализуется до моноаммонийфосфата и диаммонийфосфата:

Для этих целей может применяться как термическая, так и

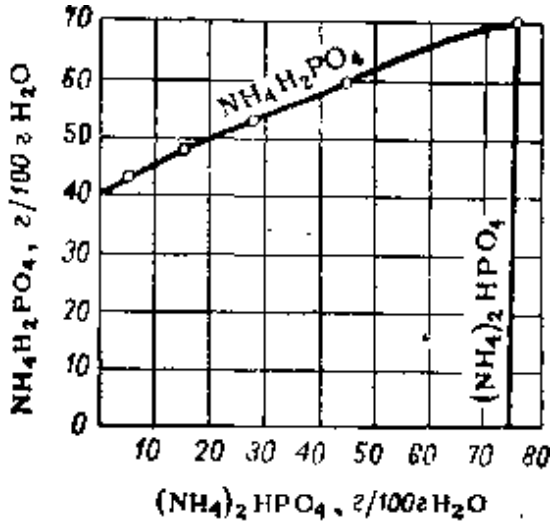


Рисунок 18 - Диаграмма растворимости в системе $NH_4H_2PO_4$—$(NH_4)_2$ HPO_4—H_2O при 25°.

экстракционная фосфорная кислота. Обычно применяется более дешевая экстракционная кислота.

В сложных удобрениях могут быть любые соотношения между моно- и диаммонийфосфатом.

Из диаграммы совместной растворимости $NH_4H_2PO_4$ и $(NH_4)_2HPO_4$ в воде (рис. 18) видно, что растворимость моноаммонийфосфата увеличивается с повышением концентрации диаммонийфосфата. Максимальная растворимость моноаммонийфосфата будет при молярном отношении H_3PO_4 : NH_3 = 1,5. Во избежание потерь аммиака на практике нейтрализацию ведут до отношения H_3PO_4: NH_3 == 1,3—1,35.

Отношение $N:P_2O_5$ в фосфатах аммония составляет: для моноаммонийфосфата 1:5 и для диаммонийфосфата 1:2,5. Для выравнивания соотношения $N:P_2O_5$ необходимо вводить в удобрения азот. Обычно недостаток азота покрывают за счет добавки нитрата аммония, карбамида или сульфата аммония.

Из диаграмм растворимости при 25° для систем $NH_4H_2PO_4$—

— $(NH_4)_2SO_4$—H_2O (рис. 19) и $(NH_4)_2HPO_4$— $(NH_4)_2SO_4$—H_2O (рис. 20) видно, что при увеличении концентрации фосфатов аммония уменьшается. При увеличении растворимость $(NH_4)_2SO_4$ изменяется незначительно. Нитрат аммония оказывает сильное высаливающее действие на моноаммонийфосфат.

В последнее время для выравнивания соотношения N: P_2O_5 в удобрениях стали широко применять добавку карбамида. Система $NH_4H_2PO_4$—$CO(NH_2)_2$—H_2O изучена в интервале температур от 15,3 до 50°. Изотерма этой системы при 50° представлена на рис. 20.

В присутствии моноаммонийфосфата карбамид гидролизуется:

$CO(NH_2)_2 + H_2O = 2NH_3 + CO_2$

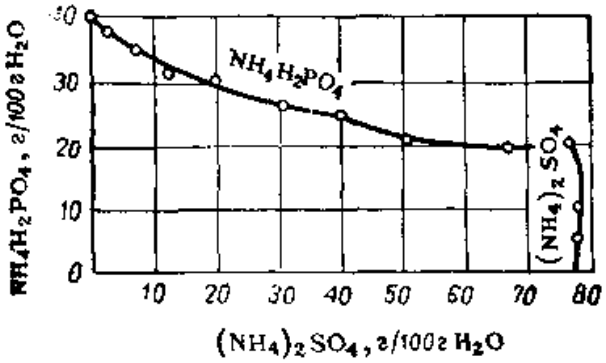


Рисунок 19 - Диаграмма растворимости в системе $NH_4H_2PO_4$—$(NH_4)_2SO_4$—H_2O при 25°.

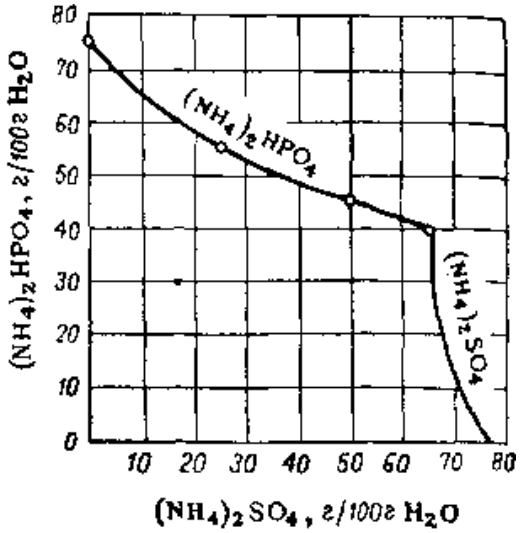


Рисунок 20 -Диаграмма растворимости в системе $(NH_4)_2HPO_4$— $(NH_4)_2SO_4$—H_2O при 25°

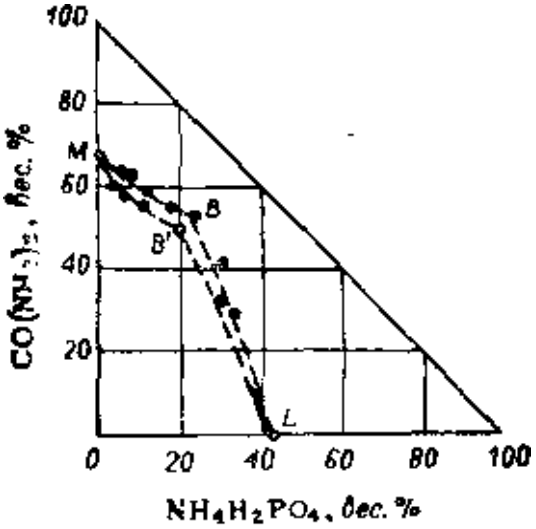


Рисунок 11- Диаграмма растворимости в системе $CO(NH_2)_2$— $NH_4H_2PO_4$— H_2O при 50° (кривая MBL — по данным после 3-суточного пере мешивания раствора; кривая MBL — по данным после 8 суточного перемешивания раствора)

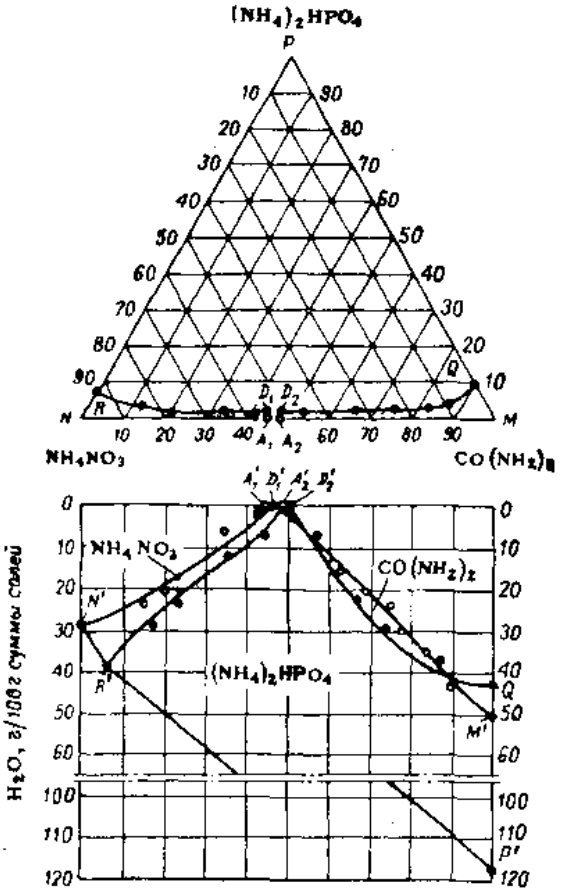


Рисунок 21 - Изотерма растворимости в система $CO(NH_2)_2$—NH_4NO_3— $(NH_4)_2HPO_4$— H_2O при 50°.

С течением времени содержание карбамида в растворе уменьшается, но уменьшается и скорость его разложения, что объясняется появлением в растворе диаммонийфосфата, который образуется при взаимодействии моноаммонийфосфата с выделяющимся при разложении карбамида аммиаком. В присутствии диаммонийфосфата разложение карбамида не происходит.

Система $CO(NH_2)_2$—$(NH_4)_2HPO_4$—H_2O изучена в интервале температур от —16 до +30°. На рис. 21 представлена изотерма растворимости в четырехкомпонентной системе $CO(NH_3)_2$— NH_4NO_3— $(NH_4)_2HPO_4$— H_2O при 50°; разложения карбамида не наблюдается ни в одной области. При производстве удобрений, содержащих три основных питательных элемента (NPK), в систему вводят калий чаще всего в виде хлористого калия. Реакция NH_4NO_3 + KCI=KNO_3 + NH_4CI обычно не проходит до конца и степень конверсии КС1 зависит от режима обработки материала. Повышение температуры и продолжительности взаимодействия компонентов при хорошем перемешивании увеличивают степень конверсии.

Способы производства

Процессы получения сложных удобрений из фосфорной кислоты можно разделить на три типа.

1) Процессы с двухступенчатой аммонизацией, в которых вначале аммонизируется фосфорная кислота до моноаммонийфосфата. Затем полученный раствор для выравнивания отношения N : P_2O_5 смешивается с

плавом нитрата аммония или карбамида и аммонизируется газообразным аммиаком до Диаммонийфосфата. Доаммонизация осуществляется в аммонизаторе-грануляторе, в который одновременно подаются хлористый калий и ретур. Доаммонизация проходит на поверхности гранул. Процесс требует большого количества ретура (3,6—10-кратного и даже более). Благодаря этому доаммонизация осуществляется в тонком слое на поверхности гранул. Кроме того, большое количество ретура позволяет поддерживать влажность материала на входе в сушильный барабан около 4%, что способствует получению прочных гранул сферической формы.

2) Малоретурные процессы, в которых получение пульпы необходимого состава осуществляется в реакторах, а грануляция и сушка совмещаются в одном аппарате типа сферодайзера или в сушилке типа РКСГ (с распылением и кипящим слоем материала сушилка — гранулятор). В этих аппаратах пульпа распыляется форсунками на завесу падающих гранул или просто в объем, в котором происходит высушивание капель и формирование гранул. Отношение количества ретура к количеству продукта для этой схемы составляет от 0,3 до 1.

3) Расплавные процессы — в которых нейтрализуется смесь кислот с использованием теплоты нейтрализации. Затем полученный раствор выпаривается до состояния плава под вакуумом в выпарных аппаратах, смешивается с хлористым калием и гранулируется в башне или в барабанных грануляторах (в этом случае в гранулятор поступают ретур и хлористый калий). По такой схеме получаются очень прочные стекловидные гранулы.

Контрольные вопросы:

1. Какие оборудования используется в технологическом процессе производства аммофоса?
2. Каким методом можно получать фторид алюминия с пониженным содержанием P_2O_5 через гексафторалюминат аммония из газов суперфосфатного производства, опешите?
3. После какого процесса реакционный раствор фосфата становится более кислым?

Лекция 8. Схемы с двухступенчатой аммонизацией

На рисунке 22 представлена схема производства диаммонитро- фоски (типа TVA). Фосфорная кислота концентрацией 40—42,5% P2O5 из сборника *1* насосом *2* подается в напорный бак *3,* из которого она непрерывно поступает в реактор *8.* Предварительно фосфорная кислота проходит через промывные скрубберы *4* в них осуществляется очистка газов, выходящих из аммонизатора-гранулятора 7 и из сушильного барабана *16.* В реактор *8,* одновременно с фосфорной кислотой, подается газообразный аммиак под давлением 1,5—2 *ат* и при непрерывном перемешивании происходит нейтрализация фосфорной

кислоты. Количество вводимого в реактор аммиака обеспечивает получение в пульпе соотношения NH_3: H_3PO_4 = 1,40: 1 (pH пульпы 5,6—5,7). При таком соотношении образуется около 60% моноаммонийфосфата и 40% диаммонийфосфата:

$$H_3PO_4 + 1{,}4NH_3 = 0{,}6NH_4H_2PO_4 + 0{,}4(NH_4)_2HPO_4$$

За счет реакционного тепла температура в реакторе повышается и поддерживается в пределах 115—120°. При этом около 20—30°/ воды, внесенной с кислотой, испаряется. На выходе из реактор пульпа содержит ~25% воды. При такой влажности и таком соот ношении фосфатов аммония пульпа достаточно подвижна и легк распределяется в аммонизаторе-грануляторе *11,* куда она подаете из реактора *8* через смеситель *10.* В этот смеситель одновременно подается: из напорного бака *9* плав аммиачной селитры концентрацией 96—98%, газообразный аммиак, хлористый калий из бункера *14* и ретур из бункера *13.* В аммонизаторе-грануляторв происходит до нейтрализация моноаммонийфосфата до диаммоний фосфата и окончательное смешение всех компонентов с одновременной грануляцией продукта. Балансовая реакция

$$NH_4H_2PO_4 + (NH_4)_2HPO_4 + NH_3 = (NH_4)_2HPO_4$$

соответствует соотношению NH_3: H_3PO_4 = 2:1. Одновременно происходит частичная конверсия КС1 с NH_4NO_3 в KNO_3 и NH_4C1.

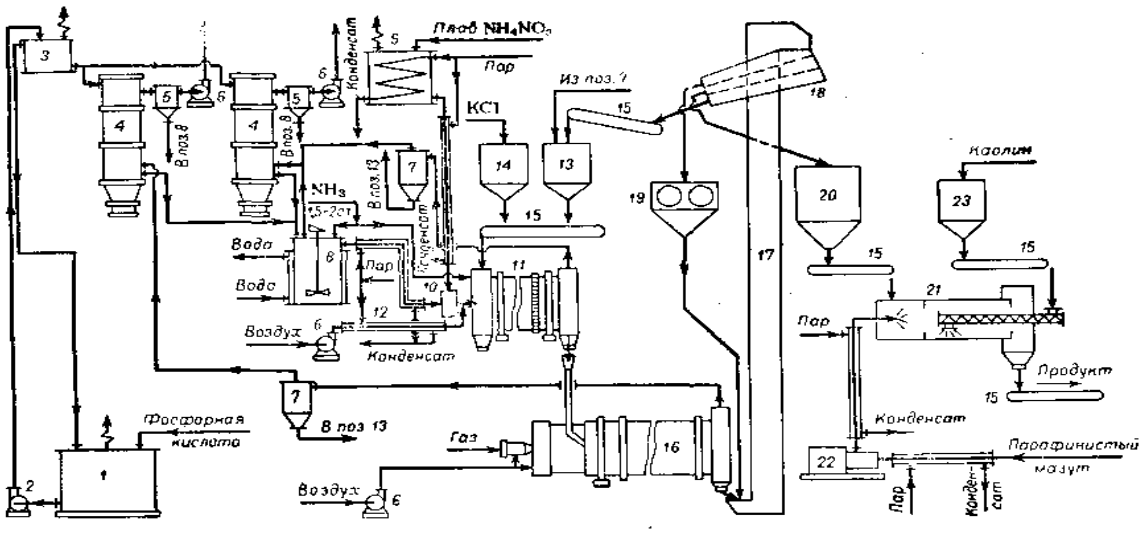


Рисунок 22 – Схема производства диаммонитрофоски

1 - сборник фосфорной кислоты; 2- центробежный насос; 3- напорный бак; 4 – промывной скруббер; 5- ловушка; 6 – вентилятор; 7 – циклон; 8 – реактор; 9 – бак для плавки аммиачной селитры; 10 – смеситель; 11 – аммонизатор-гранулятор; 12 – водонагреватель воздуха; 13 – бункер ретура; 14 – бункер хлористого калия; 15 – ленточный конвейер; 16 – сушильный барабан с топкой; 17 – элеватор; 18 – двухситный грохот; 19 – волковая дробилка; 20 – бункер; 21 – барабан-кондиционер; 22 – дозировочный насос; 23 – бункер для привуарквающей добавки.

Ретур подается из расчета снижения содержания влаги в гранулированном продукте на выходе из аммонизатора-гранулятора до 4—5%. Кратность ретура при этом составляет 3—3,5. При снижении влажности гранул до 1,3% кратность ретура возрастает до 7—10. Температуру в грануляторе, во избежание разложения продукта, поддерживают не выше 70—75°.

В аммонизаторе-грануляторе происходит частичное испарение влаги за счет выделяющегося тепла нейтрализации. Пары воды и непрореагировавший аммиак удаляются вместе с воздухом, просасываемым через гранулятор для удаления избыточного тепла и направляются для очистки в промывной скруббер *4.* Гранулы ди- аммонитрофоски из гранулятора поступают в сушильный барабан *16,* где они сушатся до конечной влажности 1 % и меньше. Сушка осуществляется топочными газами с температурой на входе 160— 180° и на выходе около 110°. Продукт выходит из сушилки с температурой 90° и элеватором *17* подается на двухситный грохот *18,* на котором он рассеивается на три фракции: ретур (размер частиц меньше 2 *мм),* фракцию готового продукта с размером гранул 2—4 *мм* и на крупную фракцию с размером частиц более 4 *мм,* которая поступает в дробилку *19,* где она измельчается и вновь элеватором *17* подается на рассев.

Фракция готового продукта через бункер *20* поступает в барабан-кондиционер *21,* где она подвергается омасливанию и припудриванию и направляется в склад и на упаковку. В качестве омасливающего вещества применяется парафинистый мазут, который подается насосом-дозатором *22* и распыливается в первой зоне кондиционера *21* форсункой. В качестве опудривающего материала применяются каолин, кизельгур, гипс и другие вещества, подаваемые во вторую зону кондиционера.

Диаммонитрофоска, полученная по такой схеме, обладает хорошими физическими свойствами, не слеживается длительное время и малогигроскопична [214]. Содержание и состав питательных веществ в диаммонитрофоске N : P_2O_5: K_2O = 17:17: 17. Соотношение питательных веществ может меняться в зависимости от требований потребителя.

Французская фирма «Спейшим», которая разработала проект установки по приведенной на рис. 404 схеме (метод Пешине — Сен- Гобен), предлагает для улучшения физических свойств готового продукта сушку производить до конечной влажности 0,3%. При такой низкой влажности готового продукта сушильный барабан работает с очень малым влагосъемом — порядка 3,5 кг/(,$м^3$-ч). После сушки, перед кондиционированием, производится охлаждение продукта в кипящем слое воздухом, охлажденным до + 1°С.

Английская фирма «Propane — Spenser Ltd» ввела в описанную выше схему некоторые усовершенствования с целью улучшения физических свойств готового продукта и технологических показателей. Исходным сырьем являются термическая фосфорная кислота (54% P_2O_5), аммиак, плав нитрата аммония (35% N) и хлористый калий (60% K_2O), В фосфорную кислоту перед

нейтрализацией вводится фосфоритная мука из расчета ~ 17 *кг* на 1 г продукта для улучшения грануляции. Для этой же цели грануляция в аммонизаторе-гранулягоре производится в присутствии водяного пара. Сушка проводится в две ступени последовательно в двух сушильных барабанах. В первом гранулы высушиваются с 4 до 1,5—2% влажности. Часть гранул после первого сушильного барабана возвращается в качестве ретура в аммонизатор-гранулятор, а товарная часть гранул поступает во второй сушильный барабан, где досушивается до конечной влажности 0,5%. Затем продукт охлаждается в сушилке с кипящим слоем, где температура его понижается на 10°. После этого продукт рассеивается. Фракция готового продукта перед кондиционированием вторично охлаждается **в** сушилке барабанного типа.

Аналогичные схемы разработаны французской фирмой «Эр- Жей» для получения удобрения состава 17—17—17 и итальянской фирмой «Монтекатини» для получения удобрения состава 18: 18 : 18.

Японская фирма «Sogo Boeki Kaisha» предлагает производить сложные удобрения по следующей схеме. Смесь фосфорной (54,5% P_2O_5) и азотной (48% HNO_3) кислот аммонизируется последовательно в двух форнейтрализаторах. Полученный раствор солей поступает в смеситель шнекового типа, куда одновременно подаются хлористый калий и ретур. Затем масса перетекает в аммонизатор-гранулятор, где она доаммонизируется. Полученные гранулы с влажностью 4—5% высушиваются в сушилке топочными газами с температурой 250° до конечной влажности 1%; продукт рассеивается, охлаждается и кондиционируется. По данным фирмы, по этой схеме можно получить сложное удобрение состава 1:1,63:0,89 с общим содержанием питательных веществ более 60% и состава 1:1:1 с содержанием питательных веществ более 70% 126, 127#

Малоретурные схемы

Английская фирма «Фрейзер» разработала метод получения комплексного удобрения типа диаммонитрофоски состава 18: 18: 18, который отличается от других методов тем, что процессы аммонизации, смешения компонентов, гранулирования и сушки проводятся в одном аппарате — грануляторе барабанного типа. Сушка продукта осуществляется только за счет почти полного использования реакционного тепла. Процесс проводится по следующей схеме (рисунок 23). Азотная кислота концентрации 67—69% из напорного бака *1* и фосфорная кислота концентрации 42—49% P_2O_5 из напорного бака *2* непрерывно поступают в гранулятор *3,* в который под давлением 1,5—*2 ат* также непрерывно подается газообразный аммиак[116]. Гранулятор, в котором проходят все стадии образования готового продукта, представляет собой горизонтальный барабан с концентрически установленным внутри вторым барабаном меньшего диаметра. Фосфорная кислота и аммиак (из расчета образования диаммонийфосфата) подаются во внутренний барабан на слой гранул, поступающих из внешнего барабана. Во внутренний барабан подается также и хлористый калий из бункера 5. Во внешний барабан подается

азотная кислота и аммиак из расчета образования аммиачной селитры. Они поступают на слой гранул, которые переходят во внешний барабан из внутреннего. Циркуляция гранул между внешним и внутренним барабаном осуществляется непрерывно. Гранулы при вращении перемещаются по длине внутреннего барабана и, дойдя до его конца, через край поступают во внешний барабан, в котором движутся в противоположном направлении и, дойдя до конца, поступают в ковши и с их помощью через течку направляются во внутренний барабан. Хлористый калий и ретур подаются шнеком *10* в конец внутреннего- барабана, противоположный подаче фосфорной кислоты.

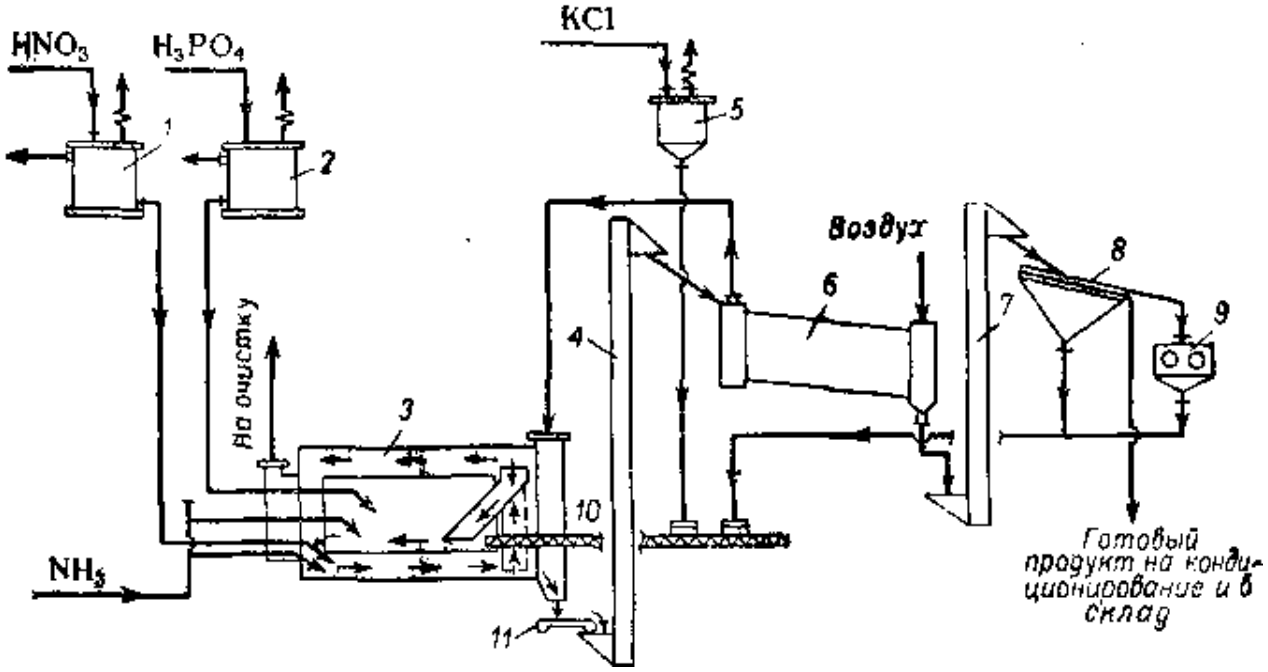


Рисунок 23 - Малоретурная схема производства сложного удобрения: 1 — наборный бак для HNO_3; 2 —напорный бак для H_3PO_4; 3 — гранулятрр-аммонизатор**;** *4* — элеватор; *5* — бункер для КС1**;** *6* — охлаждающий барабан; 7 **—** элеватор; 8 **—**грохот; *9* — дробилка; 10 —шнек; *11* — ленточный конвейер.

Барабан вращается со скоростью ~14 *об/мин.* Отношение количества внутреннего ретура к готовому продукту колеблется в пределах от 1 : 30 до 1 : 60 в зависимости от влажности выпускаемого готового продукта, которая составляет 0,3—0,5%. Количества внешнего ретура очень невелико и составляет всего лишь 0,4 г на 1 г готового продукта. Процесс грануляции проводится при влажности массы менее 1%, что способствует образованию мелких гранул; при этом выход товарной фракции достигает 70%. Температура в грануляторе поддерживается в пределах 65—95°. Испарение воды, вносимой с кислотами указанной концентрации, осуществляется только за счет тепла нейтрализации. Избыток тепла из гранулятора удаляется воздухом, поступающим из охлаждающего барабана *6* и частично засасываемым через неплотности, имеющиеся в системе. Воздух проходит между барабанами и далее направляется на очистку.

Готовый продукт из гранулятора с помощью ленточного конвейера *11* и

элеватора *4* направляется в охлаждающий барабан *6*, где он охлаждается атмосферным воздухом и затем элеватором *7* подается ***для*** рассева на три фракции на двухситный грохот ***8.*** Мелкая фракция и крупная, измельченная в дробилке *9,* возвращаются в качестве ретура в гранулятор, а товарная фракция подвергается кондиционированию и направляется в склад.

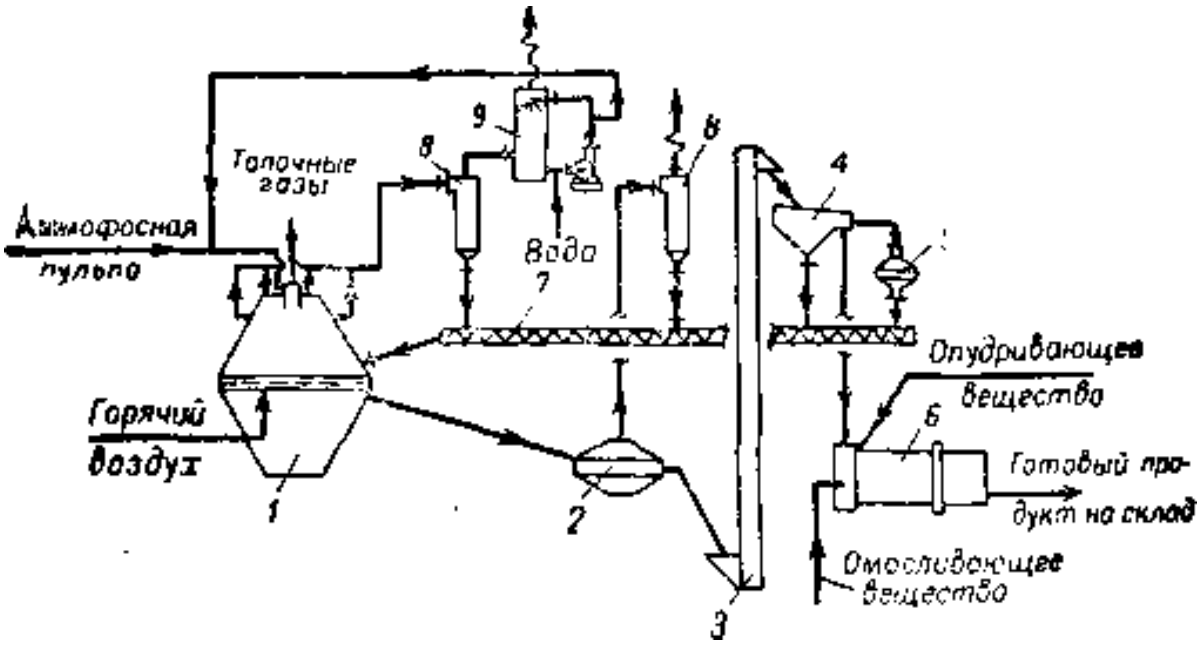


Рисунок 24 - Схема производства сложного удобрения с аппаратом РКСГ: 1 — сушилка РКСГ; 2— аппарат для охлаждения в кипящем слое; 3 — элеватор; 4 — грохот; 5 — дробилка; 6— барабан-кондиционер; 7—шнек; *8*— циклон; *9* — скруббер.

К малоретурным схемам можно отнести также схемы, в **кото**рых грануляция и сушка осуществляются путем распыления или в кипящем слое. В НИУИФ разработана конструкция аппарата РСКГ — сушилки — гранулятора с распылением и кипящим слоем материала. Работает этот аппарат по следующей схеме (рис. 24). Готовая пульпа с влажностью около 50% распыляется в верхней части аппарата в потоке дымовых газов с температурой 600—800°. В факеле распыла происходит интенсивная сушка и образование гранул. Гранулы с влажностью 15—18% падают вниз сушилки и попадают в зону кипящего слоя. Здесь они подсушиваются поступающим под решетку горячим воздухом до конечной влажности ~1%. Воздух предварительно нагревается до 160° за счет смешения с дымовыми газами. Температура в кипящем слое около 100°. Дымовые газы из аппарата РКСГ проходят очистку в циклоне и в скруббере, после чего выбрасываются в атмосферу. Этот аппарат был испытан на опытной установке. О грануляции и сушке в кипящем слое.

Получение комплексного удобрения по безретурной схеме из расплава

Получение комплексного удобрения по безретурной схеме из расплава по методу фирмы «Стамикарбон» осуществляется следующим образом (рис. 25). Фосфорная кислота (54,3% P_2O_5) из сборника 1 насосом *2* подается в напорный бак *3.* Азотная кислота (47% HNO_3) из сборника *4* насосом 5 перекачивается в напорный бак *6.* Из напорных баков *3* и *6* фосфорная и азотная кислоты по-

ступают в смеситель 7, где с помощью мешалки хорошо перемешиваются. В смеситель 7 предусматривается подача конденсата в случае необходимости понижения концентрации смеси кислот. Смесь кислот из смесителя 7 перетекает в сборник *8,* из которого насосом *9* подается в напорный бак *10* и далее в нейтрализатор 11.

Газообразный аммиак подается в нейтрализатор по пяти трубам, погруженным в раствор. Нейтрализацию ведут до величины pH = 2,8—3,2, при которой в растворе будут находиться моноаммо- нийфосфат и нитрат аммония. За счет тепла реакции температура в нейтрализаторе поддерживается около 120°. При этом часть воды испаряется и концентрация раствора повышается до 76%. Раствор солей из нейтрализатора перетекает в сборник *12,* из которого поступает на выпарку. Выпарку ведут при 170° и остаточном давлении 0,3 *ат.* Конечная концентрация раствора 98%. Греющим агентом является насыщенный пар 13—15 *ат.* Выпарной аппарат однокорпусный с выносной греющей камерой и с естественной циркуляцией. При указанных условиях соли находятся в расплавленном состоянии и твердая фаза не выделяется.

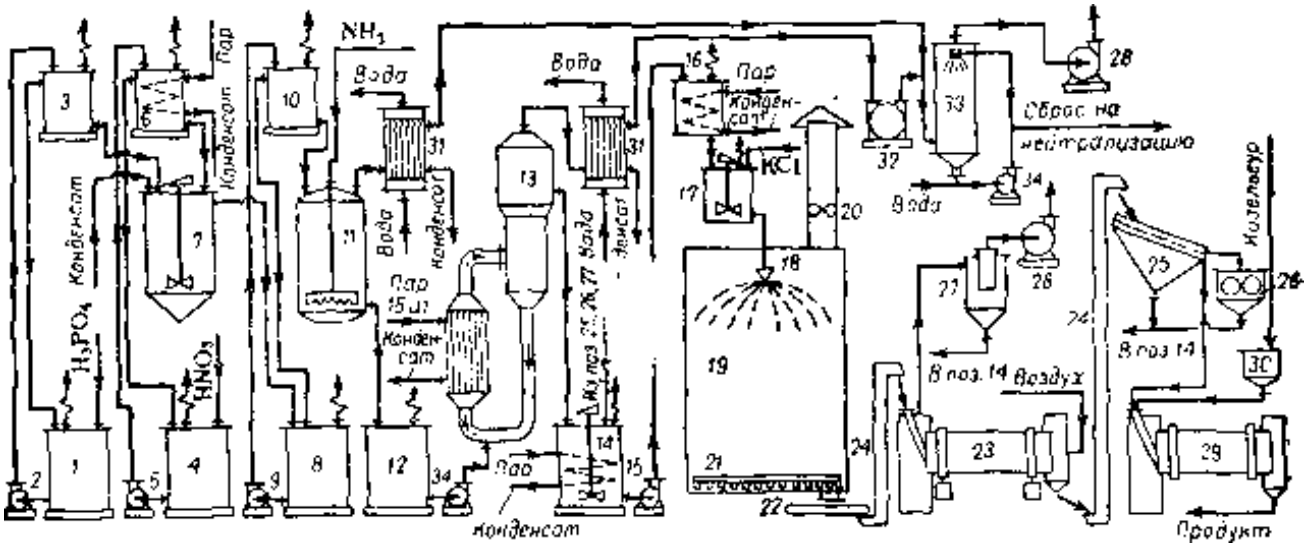


Рисунок 25 - Схема производства сложного удобрения из расплава:
1 - сборник H_3PO_4; 2 —насос H_3PO_4; *3* — напорный бак H_3PO_4; 4 —сборник HNO_3; 5 —насос HNO_3; 6 —напорный бак HNO_3; 7 —смеситель; 8 —сборник смеси кислот; *9* — насос для смеси кислот; /0 —напорный бак; *11* — нейтрализатор; *12* — сборник; 13—выпарцой аппарат с выносной греющей камерой; *14* — сборник для плава; *15*— насос для плйва; /6 — напорный бак для плава; *17* — смеситель для КС1; *18* — гранулятор; 19 —грануляционная башня; *20* — вентилятор; 21—скребок; *22*— ленточный конвейер; 23— охлаждающий барабан; 24 — элеватор; 25 — грохот; 26 — дробялха; 27 — циклон*; 28* — вентилятор; *29* — барабан-кондиционер; *30* — бункер для припудривающей добавки; *31* — конденсатор; *32* — вакуум-насос; *33* — скруббер; *34* — насос.

Плав из выпарного аппарата стекает в сборник *14,* в который подается пылевидная фракция готового продукта. Из сборника насосом *15* плав перекачивается в напорный бак *16,* установленный на грануляционной башне. Из напорного бака плав переливается в смеситель *17,* где с помощью мешалки интенсивно перемешивается с поступающим сюда КС1. Для предотвращения конверсии КС1 с NH_4NO_3 и образования NH_4C1, что значительно увеличивает вязкость раствора и вызывает загустевание пульпы, емкость смесителя должна быть небольшой, чтобы время пребывания массы в нем не превышало 40—50 *сек.* Хлористый калий, поступающий на смешение, должен быть предварительно высушен, тонко размолот и подогрет до 165—170°. Температура в смесителе поддерживается равной 165—170°. Из смесителя масса самотеком поступает в гранулятор *18* (~300 *об/мин),* с помощью которого разбрызгивается в грануляционной башне *19.* Гранулы с температурой ~90° падают на дно башни и скребком *21* сбрасываются на ленточный конвейер *22.* Гранулы получаются очень прочными, благодаря чему при дальнейшей их обработке и транспортировке образуется очень мало пыли.

Далее готовый продукт охлаждается воздухом в барабане *23* и элеватором *24* подается на рассев на двухситный грохот *25.* Самая мелкая фракция из грохота, пыль из циклона *27* и измельченная крупная фракция в дробилке *26* направляются на смешение с плавом в сборник *14.* Товарная фракция с размером гранул 1,5—3,5 *мм* поступает в барабан-кондиционер *29,* где опудривается Кизельгуром (или инфузорной землей, диатомовой землей) и направляется в склад. Количество припудривающей добавки ~3,5% от веса продукта.

Получаемый по такой схеме продукт состава 17: 17: 17 содержит примерно: 40% NH_4NO_3; 30% $NH_4H_2PO_4$; 27,5% КС1 и 1 % воды. По этой же схеме можно получать продукты 1:0,8:1 и 1:1:1,5 с общим содержанием питательных веществ около 50% .

По однотипной схеме, но с иным конструктивным оформлением разработан процесс английской фирмой «Вайкон».

Плав, полученный аналогичным способом, предложено гранулировать на валке, погруженном на 1/3 диаметра в минеральное масло с температурой — 10°. На этом валке образуются гранулы сферической формы необходимого размера, которые, опускаясь на дно масляной ванны, охлаждаются. После отделения от масла на них остается защитная масляная пленка.

Контрольные вопросы:

1. На чем основана получение полифосфатов аммония?
2. При каких условиях нужно вести аммонизацию суперфосфорной кислоты?
3. Как получают метафосфат аммония?

Литература

1 Основы технологии комплексных удобрений /А. В. Кононов, В.Н. Стерлин, Л.И. Евдокимова. – М.: Химия, 1988. – 320с.

2 Технология фосфорных и комплексных удобрений / С.Д. Эвенчик, А.А.

Бродский. –М.: Химия, 1987. -464с.

3 Химическая технология: Учеб. пособие для студ.высш.учеб. заведений: В 2т. – М.:Гуманит. Изд.центр ВЛАДОС, 2000. – Т.1: Химическое производство в антропогенной деятельности. Основные вопросы химической технологии. Производство неорганических веществ. – 368с.

4 Позин М.Е. и др. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот), ч. II ,изд.4-е, испр. Л., Изд-во «Химия», 1974 – 768с.

5 Марголис Ф.Г., Унанянц Т.П. «Производство комплексных удобрений». – М.: Химия, 1968. -204 с.

Лекция 9

Процессы производства сложных удобрений с использованием азотной кислоты

План

1. Азотнокислотное разложение фосфатов
2. Производство удобрений с разложением сырья только азотной кислотой
3. Процессы с вымораживанием нитрата кальция
4. Процессы с использованием сульфата аммония
5. Производство удобрений азотно-сернокислотным разложением сырья
6. Процессы без выделения сульфата кальция, процессы с сульфатным рециклом

1. Азотнокислотное разложение фосфатов

Процессы, проходящие при азотнокислотном разложении фосфатного сырья, могут быть рассмотрены при помощи диаграмм фазовых равновесий в системе CaO-P_2O_5-N_2O_5-H_2O. Растворимость в этой системе при различных температурах изучена рядом авторов [1-5].

На рис. 1 приведена изотерма растворимости при 50 °С (температура, характерная для реальных условий). Диаграмма построена по методу Енеке [3] в виде квадрата, точки в углах которого соответствуют безводным солям и кислотам, вводимым и получаемым в результате разложения фосфата по реакции

$$Ca_3(PO_4)_2+6HNO_3 \rightarrow 2H_3PO_4+3Ca(NO_3)_2.$$

Число анионов и число катионов образующихся при разложении $Ca_3(P0_4)_2$, принимается за единицу, и в соответствии с этим увеличиваются числа молей

H_3P0_4 HNC-3 и $Ca(NO_3)_2$ для уравнивания числа катионов и анионов на

$$x = \frac{[(PO_4)_2]}{[(PO_4)_2] + [(NO_3)_6]},$$

каждой из сторон диаграммы. На оси абсцисс *x* отложены значения мольных

Координатные точки *x* и *y* рассчитывают исходя из содержания P_2O_5,CaO,

На оси ординат *y* нанесены значения мольных отношений иона $(PO_4)_2$ к

сумме анионов:отношений иона водорода (Не) к сумме катионов:

$$y = \frac{(H_6)}{(H_6) + (Ca_3)}.$$

N и H_2O в реакционной смеси, которое определяется аналитическим или расчетным путем в зависимости от конкретных условий.

При использовании для азотнокислотного разложения реального фосфатного сырья фигуративная точка *F,* выражающая его состав, смещается на диаграмме растворимости системы по вертикали несколько ниже точки $Ca_3(PO_4)_2$. Это обусловлено более высоким мольным отношением $CaO:(PO_4)$ в реальном фосфате, по сравнению с трикальцийфосфатом. Если в трикальцийфосфате это отношение равно 1,5, то, например, в апатите оно близко к 1,67, т.е. в 1,11 раза выше. В соответствии с этим фигуративная точка $Ca_5(PO_4)_3X$ разместится на диаграмме на 0,11 единицы ниже точки для $Ca3(PO_4)_2$ [6].

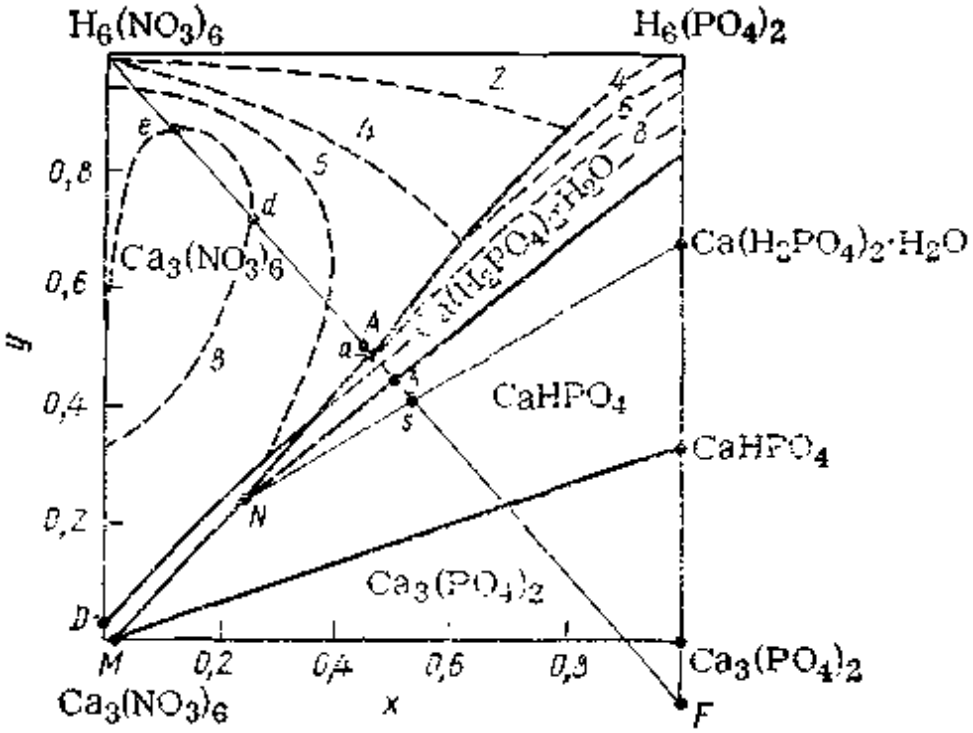


Рисунок 26- Изотерма (50 °С) растворимости в системе $CaO-P_2O_5-N_2O_5-H_2O$

Прямая F-$H_6(NO_3)_6$ на диаграмме является лучом растворения апатита в азотной кислоте. Сплошные линии на квадрате разделяют поля кристаллизации $Ca(NO_3)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2$-H_2O, $CaHPO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$ и являются геометрическим местом точек характеризующих составы растворов, насыщенных двумя солями. Точка *N* является узловой и характеризует состав раствора, насыщенного тремя солями $Ca(NO_3)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2$ и $CaHPO_4$.

Внутри диаграммы пунктирными линиями нанесены изогидры, т. е. кривые насыщенных растворов с одинаковым содержанием воды для разных составов солевой (безводной) массы. Они выражаются числом молей воды (цифры на

пунктирах) на 1 моль безводной массы.

В качестве примера рассмотрим получение фосфорнокислйт-ного раствора разложением апатитового концентрата (39,4% P_2O_5 и 52,2% CaO) азотной кислотой концентрацией 50%, взятой в количестве 110% от стехиометрической нормы по реакции.

Масса азотной кислоты (50% HNO_3) на 100 масс. ч. апатита, рассчитанная по содержанию в нем CaO, составит:

$$G_{HNO_3} = \frac{NC_{CaO}M_{HNO_3} \cdot 10}{5M_{CaO}C_{HNO_3}} = \frac{110 \cdot 52{,}2 \cdot 63 \cdot 10}{5 \cdot 56 \cdot 50} = 259 \text{ масс. ч.},$$

где *N*- норма азотной кислоты, %; C_{cao} - содержание CaO в фосфате, %; M_{HNO}* и $Ж_{cao}$-соответственно молекулярные массы HNO_3 и CaO; C_{HNO},-концентрация HNO_3.

Содержание воды в исходной *кислоте*

$O_{н2о}$ = Ghno3(1-C_{HNO_3}) =259(1-0,5) = 129,5 масс.ч.

Общая масса реакционной пульпы:

$$Gp = G_{HNO_3} + 100 = 259 + 100 = 359 \text{ масс.ч.}$$

Рядом авторов изучены вопросы кинетики реакций разложения апатита и

$$P_2O_5 = \frac{39{,}4 \cdot 100}{359} = 11{,}0\%; \qquad CaO = \frac{52{,}2 \cdot 100}{359} = 14{,}5\%;$$

$$N_2O_5 = \frac{129{,}5 \cdot 108 \cdot 100}{359 \cdot 2 \cdot 63} = 30{,}9\%; \qquad H_2O = \frac{129{,}5 \cdot 100}{359} = 36{,}1\%.$$

Переведя этот состав в мольные проценты, получим:

$$P_2O_5[(PO_4)_2] = \frac{11{,}0}{142} = 0{,}0775; \quad 3N_2O_5[(NO_3)_6] = \frac{30{,}9}{3 \cdot 108} = 0{,}0953;$$

$$x = \frac{0{,}0775}{0{,}0775 + 0{,}0953} = 0{,}448;$$

$$3CaO(Ca_3) = \frac{14{,}5 \cdot 100}{3 \cdot 56} = 0{,}0863;$$

$$H_6 = 0{,}0775 + 0{,}0953 - 0{,}0863 = 0{,}0865;$$

$$y = \frac{0{,}0865}{0{,}0863 + 0{,}0865} = 0{,}50;$$

$$m[H_2O] = \frac{36{,}1}{18(0{,}0775 + 0{,}0953)} = 11{,}6 \text{ моль на 1 моль безводных солей}$$

фосфоритов азотной кислотой. Показано [11], что при комнатной температуре и концентрации азотной кислоты 30% реакция протекает в кинетической области. Повышение температуры и увеличение концентрации кислоты смещают процесс в диффузионную область. Так, в случае применения 50%-ной HN0 процесс идет в диффузионной области уже при 30 °С. При разложении фосфоритов Каратау азотной кислотой.

Концентрацией 30-55% в температурном интервале 40-65 °С скорость взаимодействия также лимитируется диффузионными процессами [9]. *

При изучении кинетики разложения апатитового концентрата азотной кислотой в непрерывном режиме было предложено кинетическое уравнение,

удобное для анализа процесса разложения в промышленных условиях [6]:

$$\tau = \frac{\alpha}{k\left(\frac{C}{0{,}1694\,C + 10 + b}\right)^{2/3} \cdot (1-\alpha)^{2/3} \cdot (10 + b - 9{,}715\alpha)},$$

где k — константа скорости химической реакции, мин-1; C - концентрация исходной азотной кислоты, моль л; а-степень разложения апатита; т - время разложения, мин; b - избыток азотной кислоты сверх стех.юметрической нормы.

Константа скорости азотнокислотного разложения апатитового концентрата *(k)* составляет:

Температура, °С	30	40	50	60
k, мин$^{-1}$	0,042	0,076	0,098	0,280

Кажущаяся энергия активации, рассчитанная по зависимости $lg\& = /(UT)$, составляет 53 кДж/моль.

2. Производство удобрений с разложением сырья только азотной кислотой

При азотнокислотном разложении фосфатного сырья отношение $CaO:P_2O_5$ в получаемом азотнофосфорнокислотном растворе (азотнокислотной вытяжке) имеет такое же значение, как и в исходном фосфатном сырье Чтобы при последующей аммонизации раствора избежать перехода фосфора в неусвояемую форму за счет образования трикальцийфосфата, по крайней мере 40% ионов кальция должно быть выведено из раствора или связано в малорастворимое соединение. В этом случае в процессе аммонизации будет образовываться дикальцийфосфат, содержащий весь фосфор в усвояемой, но в водонерастворимой форме. Если в удобрении должна содержаться и водорастворимая форма P_2O_5, количество кальция, удаляемого из азотнокислотной вытяжки, должно быть увеличено.

3. Процессы с вымораживанием нитрата кальция

Растворимость нитрата кальция, являющегося одним из компонентов азотнокислотной вытяжки, значительно уменьшается при пониженных температурах. Это свойство используют для удаления избытка кальция из реакционной системы. Охлаждая азотнофосфорнокислотный раствор до минус 5-10°С и отделяя выкристаллизовывающийся $Ca(NO_3)_2$-$4H_2O$, можно удалить примерно до 85% кальция от введенного с исходным фосфатным сырьем.

В настоящее время этот технологический прием, называемый-«вымораживанием» нитрата кальция, используют в ряде крупнотоннажных производств NPK-удобрений, действующих как в. нашей стране, так и за рубежом.

Основными стадиями этого процесса являются: разложение фосфатного сырья азотной кислотой и кристаллизация тетрагидрата нитрата кальция, отделение осадка $Ca(NO_3)_2$-$4H_2O$ от азотнокислотной вытяжки и его промывка, аммонизация и упарка азотнофосфорнокислотного раствора, введение калийного компонента и гранулирование NPK-композиции.

В зависимости от способа гранулирования в процессе могут присутствовать дополнительные стадии. Так, при башенном способе гранулирования (приллирование) раствор после аммонизации упаривают до состояния плава содержащего менее 1% влаги. В процессах, основанных на переработке пульп, стадия упарки может отсутствовать, но в этом случае продукт после гранулирования проходит стадию сушки. Для регулирования соотношения питательных веществ в готовом продукте на стадии аммонизации азотнофосфорнокислотного раствора может вводиться раствор NH4NO3, получаемый при переработке $Ca(NO_3)_2$-$4H_2O$ ИЛИ в самостоятельном производстве.

На рис. 2 и 3 приведены схемы процесса получения NPK-удобрений, основанные на вымораживании нитрата кальция и башенном гранулировании плавов.

Фосфатный концентрат из бункера *1* весовым дозатором *2* подают в смеситель *3,* установленный на реакторе разложения *4.* Одновременно с фосфатом в смеситель вводят азотную кислоту. Предварительное смешение реагентов и ввод образующейся смеси под слой жидкости в реакторе разложения обеспечивают уменьшение потерь фосфатового концентрата в виде пыли.

Процесс разложения фосфата проводят в двух последовательно установленных реакторах *4* и *5,* снабженных мешалками. Время пребывания реакционной пульпы в реакторах составляет 2 ч. Для уменьшения выделения оксидов азота в реактор *4* одновременно с реагентами вводят 0,3-0,4%

карбамида (от массы апатита). Для разложения используют азотную кислоту концентрацией не менее 58% в количестве 110-120% от стехиометрической нормы.

За счет теплового эффекта реакции в реакторах разложения устанавливается температура 60-70 =С, и дополнительного подвода тепла или охлаждения пульпы не требуется. В этих условиях обеспечивается практически полное разложение апатита. Образующаяся вытяжка из реактора 5 самотеком поступает в сборник *6,* а из него насосом *7* направляется на заполнение кристаллизаторов. Для предварительного охлаждения вытяжки в сборнике имеется водяной змеевик.

Кристаллизацию $Ca(NO_3)_2$-$4H_2O$ проводят в кристаллизаторах *8* периодического действия. В технологической схеме установлено 15 кристаллизаторов (на рис. 2 условно показаны 3 кристаллизатора). Операции, проходящие в каждом кристаллизаторе (наполнение, охлаждение, опорожнение), смещены во времени, за счет чего процесс кристаллизации в целом идет непрерывно. Азотнокислотную вытяжку охлаждают до минус 5-10°С при помощи хладоагента -20%-ной аммиачной воды, предварительно охлажденной до минус 20 °С в две ступени: сначала в аммиачной, а затем во фреоновой холодильных установках.

Хладоагент подают в змеевик того кристаллизатора, где температура •наиболее близка к конечной, затем он последовательно проходит остальные

кристаллизаторы, постепенно охлаждая их содержимое. Последним по ходу хладоагента является кристаллизатор, заполненный «свежей» порцией азотнокислотной вытяжки при температуре 50-60 °С. Выходящий из этого кристаллизатора хладоагент, нагретый примерно до 30 °С, направляют на •охлаждение. После охлаждения пульпы в кристаллизаторе до минус 5-10 °С подачу хладоагента в него прекращают и его содержимое сливают в сборник *9.* Затем кристаллизатор заполняют новой порцией азотнокислотной вытяжки, переключают потоки хладоагента, и процесс кристаллизации продолжается. Благодаря системе трубопроводов любой из кристаллизаторов может быть как первым, так и последним по ходу хладоагента. Длительность одного цикла кристаллизации составляет 5-6 ч. За это время образуются крупные, хорошо фильтруемые кристаллы $Ca(NO_3)_2$-$4H_2O$.

В процессе охлаждения азотнокислотной вытяжки происходит инкрустация поверхности змеевиков, ухудшающая условия теплообмена. При заполнении кристаллизатора новой порцией горячего *раствора* происходит растворение отложений, и поверхность змеевика очищается. Если поступающий горячий раствор не полностью растворяет отложения, их удаляют подачей в змеевик кристаллизатора горячей воды или пара.

Фильтрацию $Ca(NO_3)_2$-$4H_2O$ проводят на двухбарабанном вакуум-фильтре *10*. Суспензия тетрагидрата нитрата кальция из сборника *9* самотеком поступает в лоток первого барабана. Под действием разрежения внутри барабана на его поверхности оседает слой кристаллов $Сн(NO_3)_2$-$4H_2O$. При вращении барабана осадок обезвоживается, затем срезается ножом и поступает в лоток второго барабана, где репульпиру-ется в азотной кислоте, подаваемой на фильтр из сборника *15.* В процессе репульпации кристаллы тетрагидрата нитрата кальция отмываются от остатков маточного раствора, а затем фильтруются по той же схеме. Кристаллы $Ca(NO_3)_2$-$4H_2O$, удаленные со второго барабана, поступают в сборник *17,* снабженный паровым змеевиком, где плавятся в своей кристаллизационной воде. Плав нитрата кальция при 50-60 °С насосом *22* откачивают иа дальнейшую переработку. Для облегчения снятия осадка с фильтрующей поверхности его предварительно разрыхляют воздухом, подаваемым внутрь барабана. Разрежение на фильтре создается при помощи последовательно установленных вентиляторов *11 и 12,* отсасывающих воздух из внутренних полостей барабанов. Одновременно из барабанов удаляются и фильтраты: из первого -азотнофосфорнокислотный раствор, из второго-промывная азотная кислота. В сепараторах *14* фильтраты отделяют от воздуха и собирают в соответствующие сборники - *16* и *18.*

Часть воздуха вентилятором *13* опять возвращают внутрь барабанов для разрыхления осадка и регенерации фильтрующей поверхности. Остальное количество воздуха тем же вентилятором подают в корпус фильтра, далее он поступает в систему очистки газов. При работе фильтра воздух циркулирует по замкнутой схеме, что обеспечивает минимальный приток тепла в полость фильтра и препятствует растворению кристаллов тетрагидрата нитрата кальция в азотнофосфорнокислотном растворе. Так как производительность барабанных

вакуум-фильтров сравнительно невелика, в технологической схеме устаиовлеио пять фильтров.

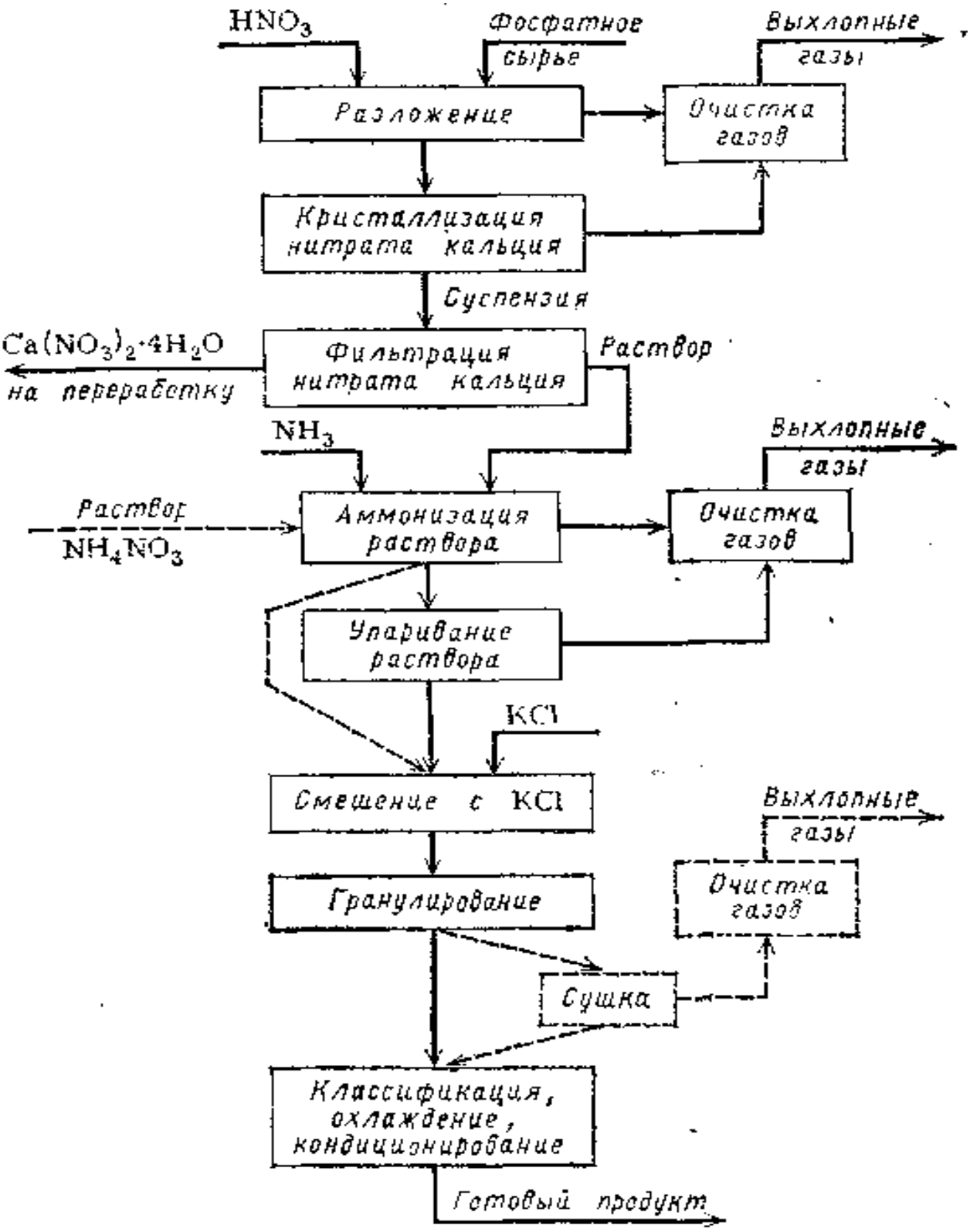


Рисунок 27 - Блок-схема производства комплексных удобрений азотнокислотным разложением фосфатного сырья с вымораживанием нитрата кальция

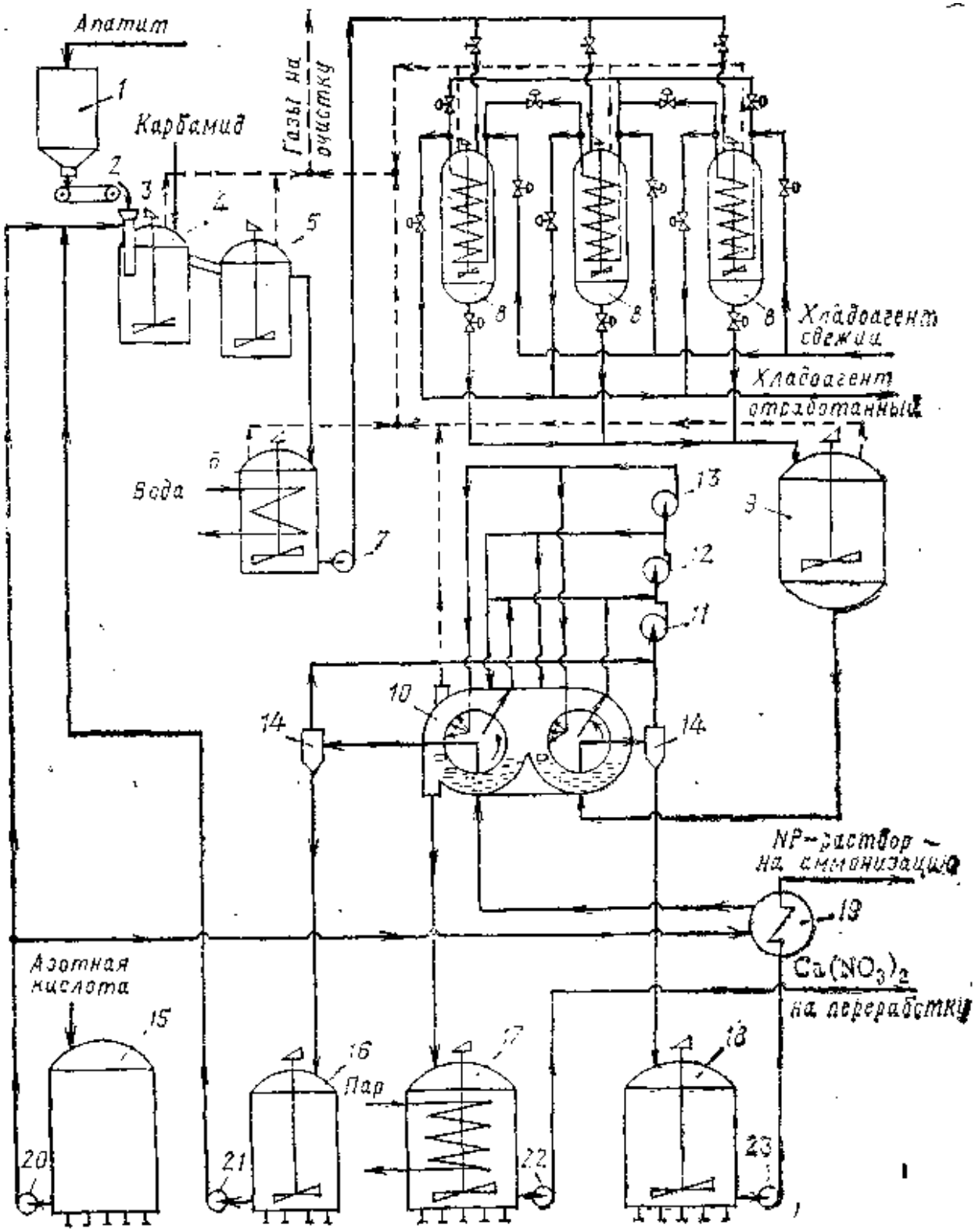


Рисунок 28 - Схема производства азотнофосфорнокислотного раствора с вымораживанием нитрата кальция:

1-бункер; *2*-дозатор; *3* - смеситель; *4, 5* - реакторы разложения; *6* - сборник азотнокислотной вытяжки; 7, *20-23* -насосы центробежные; *8* — кристаллизатор; *9* - сборник пульпы; 10-двухбарабанный вакуум-фильтр; *11-13* - вентиляторы; *14, 24* - сепараторы; *15-18* - сборники; *19* — теплообменник

Азотнофосфорнокислотный раствор из сборника *18* насосом *20* направляют на аммонизацию. Предварительно, проходя через теплообменник *19,* он охлаждает азотную кислоту, поступающую на промывку осадка тетрагидрата нитрата кальция. Азотную кислоту после промывки осадка насосом*21* подают на стадию разложения апатитового концентрата.

Процесс аммонизации азотнофосфорнокислотного раствора (рис, IX-3) проводят в двух последовательно установленных сатураторах *1 к 2.* На первой ступени раствор аммонизируют газообразным аммиаком до pH 2,5-3,0, а на второй до pH 5,6-6Д Поскольку с $Ca(NO_3)_2$ из реакционной

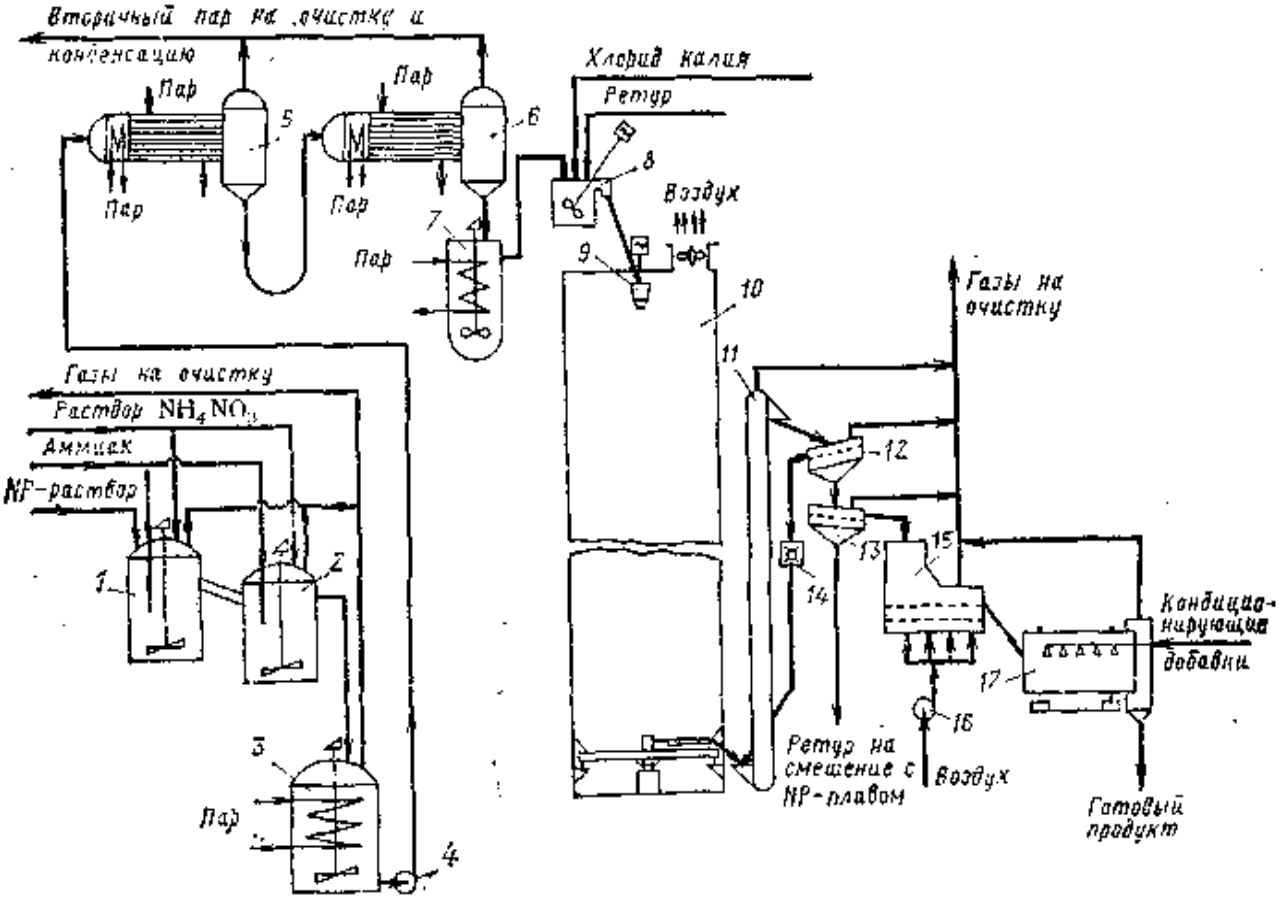


Рисунок 29 - Схема процесса переработки азотнофосфорнокислотного раствора:

1, 2- сатураторы; *3, 7*-сборники; *4-* насос центробежный; 5, 5 - вакуум-выпарные системы выводится часть азота, для получения соотношения $N:P_2O_5=1;1$ в сатураторы дополнительно вводят раствор NH_4NO_3, получаемый со стадии очистки газовых выбросов и конверсии нитрата кальция.

Раствор аммонизируют газообразным аммиаком, подаваемым в сатураторы через барботеры за счет тепла химической реакции температура в процессе аммо-ннзации достигает 125 °С. При этом 30-35% воды, поступающей на аммонизацию вместе с азотнофосфориокислотным раствором, испаряется. Время пребывания раствора в сатураторах составляет 2 ч. Аммонизированный раствор из сатураторов самотеком поступает в сборник *3,* снабженный паровым змеевиком, откуда его насосом *4* подают в вакуум-выпарные аппараты 5 и б.

Упаривание раствора проводят в две ступени в выпарных аппаратах пленочного типа с горизонтальными выносными греющими камерами, в которые подают насыщенный водяной пар давлением 0,8 МПа. Для снижения температуры кипения раствора упаривание ведут под вакуумом. На первой ступени упарки остаточное давление в аппарате составляет 70-80 кПа, на второй – 6-12 кПа. Вторичный пар из выпарных аппаратов удаляется пароэжекционными установками, проходит очистку от аммиака и фтора и конденсируется в поверхностных конденсаторах, охлаждаемых водой и хладоагентом (на схеме ие показаны). Азотнофосфорный плав влажностью 2,0-2,5% после первой ступени упарки поступает на вторую ступень, где упаривается до остаточной влажности 0,4-0,6%. Из выпарного аппарата второй ступени NP-плав при 175-180 °С поступает в сборник 7, а затем в бак-смеситель *8* на смешение с хлоридом калия.

Для стабилизации процессов смешения и гранулирования плава, обеспечения требуемой влажности гранул конечного продукта проводят предварительную подготовку хлорида калия перед подачей в смеситель: сушат до влажности 0,2%, рассевают для удаления частиц крупнее 1,4 мм и охлаждают до температуры не выше 40 °С.

Чтобы предотвратить резкое увеличение вязкости получаемой смеси, объем бака-смесителя должен обеспечивать миннмальное время контакта КС1 с NP-плавом, не превышающее 15-20 с. Одновременно с хлоридом калия на смешение с NP-плавом поступает ретур - гранулы конечного продукта размером менее 1 мм. Образующийся в смесителе NPK-плав при 140-150 °С самотеком поступает в гранулятор плава *9,* установленный в верхней части грануляционной башни *10.* Для грануляции NPK-плава используют граиулятор центробежного типа, представляющий собой полый конус, по образующей которого расположено шесть зон отверстий диаметром от 3,6 до 4,6 мм. Скорость вращения конуса варьируется (максимальная скорость-до 1500 об/мин). Так как бак-смеситель и гранулятор тре-буют частой промывки (1 раз в смену), в технологической схеме установлено два комплекта этого оборудования.

Образующиеся при вращении гранулятора капли NPK-плава, падая вниз, затвердевают в токе воздуха, просасываемого через башню, и превращаются в гранулы. При этом доля гранул размером 1-4 мм составляет 90-95%, более 4 мм-0-4% и менее 1 мм-2-6%. Высота падения капель плава около 60 м, диаметр башни - 28 м. В нижней части грануляционной башни установлено вращающееся днище, на которое падают гранулы, охлаждающиеся за время полета до 70-80 °С. При вращении днища гранулы при помощи неподвижного скребка удаляют из башни и элеватором *11* подают на классификацию, осуществляемую на двух односнт-ных грохотах *12* и *13.* На грохоте *12* от продукта отделяют крупную фракцию (более 4 мм), которую пропускают через дробилку *14,* затем дробленый материал направляют на повторный рассев На грохоте *13* от продукта отделяют фракцию менее 1 мм, которую возвращают на смешение с NP-плавом. Товарная фракция готового продукта размером 1-4 мм

поступает в холодильник кипящего слоя *15,* где охлаждается воздухом, подаваемым вентилятором *16,* до 40 °С, а затем поступает в барабан *17,* где ее обрабатывают кондиционирующими добавками для снижения гигроскопичности и слежпваемости. Далее готовый продукт направляют на расфасовку.

NPK-удобрение, получаемое по данной технологической схеме (азофоска), при соотношении питательных компонентов равном 1:1:1 содержит 16,5% N, 16,5% P_2O_5 и 16,5% K_2O. При этом не менее 85% P_2O_5, содержащегося в азофоске, находится в водорастворимой форме. Данная технологическая схема дает возможность получать широкий ассортимент NPK-удобрений: 1:1:1, 1,5:1:1,2:1:1, 1:1:1,5; 1:1,5:0; 2:1:0; 1:1:2; 1:1,5: 1,5 и др.

При упаривании раствора, поступающего со стадии аммони-зации, не до состояния плава, а до влажности 5-10% конечный продукт может быть получен не приллированием, а гранулированием пульпы в аммонизаторе-грануляторе или в аппаратах другого типа с последующей сушкой гранулированного материала. При получении комплексных удобрений по методу с вымораживанием нитрата кальция охлаждение азотнокислотной вытяжки через поверхность (кондуктивный теплообмен) может быть заменено прямым теплообменом. Этот способ, разработанный в СНГ, основан на прямом контакте предвлрительно охлажденной жидкости с азотнофосфорнокислотным раствором. В качестве хладоагента обычно используют легкую фракцию бензина (уайт-спирит). Могут быть использованы и другие не смешивающиеся с азотнокислотной вытяжкой жидкости плотностью не более 1,5 г/см3 (керосин, легкое масло, насыщенные углеводороды и т. д.). Технологическая схема этого процесса приведена на рис. 30. Фосфатное сырье, подаваемое дозатором *1,* разлагают 52-55%-иой HN03, взятой в количестве 105% от стехиометрической нормы, в четырех последовательно установленных реакторах *2.* Общее время разложения составляет 1,5 ч. Температура процесса разложения 60 °С. Из последнего реактора азотнокислотная вытяжка поступает в седиментационную центрифугу *3,* где от раствора отделяется нерастворимый остаток. Фугат после центрифуги собирают в сборник *4,* откуда насосом *5* подают в кристаллизатор 7 после предварительного охлаждения водой в теплообменнике *6.* В нижней части кристаллизатора в охлаждаемый раствор через кольцевой распределитель распыливают хладоагент в виде мелких капель, которые, поднимаясь вверх из-за разности плотностей, охлаждают азотнокислотную вытяжку. Мелкие, плохо отделяемые от маточного раствора кристаллы $Ca(NO_3)_2$-$4H_2O$, образующиеся в начальный момент охлаждения, восходящим потоком хладоагента увлекаются вверх из иижней (разгрузочной) части кристаллизатора. По мере их дальнейшего роста масса кристаллов увеличивается, оии уже не могут быть удержаны восходящим потоком хладоагента и постепенно опускаются в нижнюю часть аппарата. Этому способствует и расширение диаметра кристаллизатора в верхней его части, что приводит к уменьшению скорости восходящего потока хладоагента. В результате из нижней части кристаллизатора с маточным раствором выгружаются только достаточно крупные (0,4-0,6 мм) кристаллы тетрагидрага нитрата кальция.

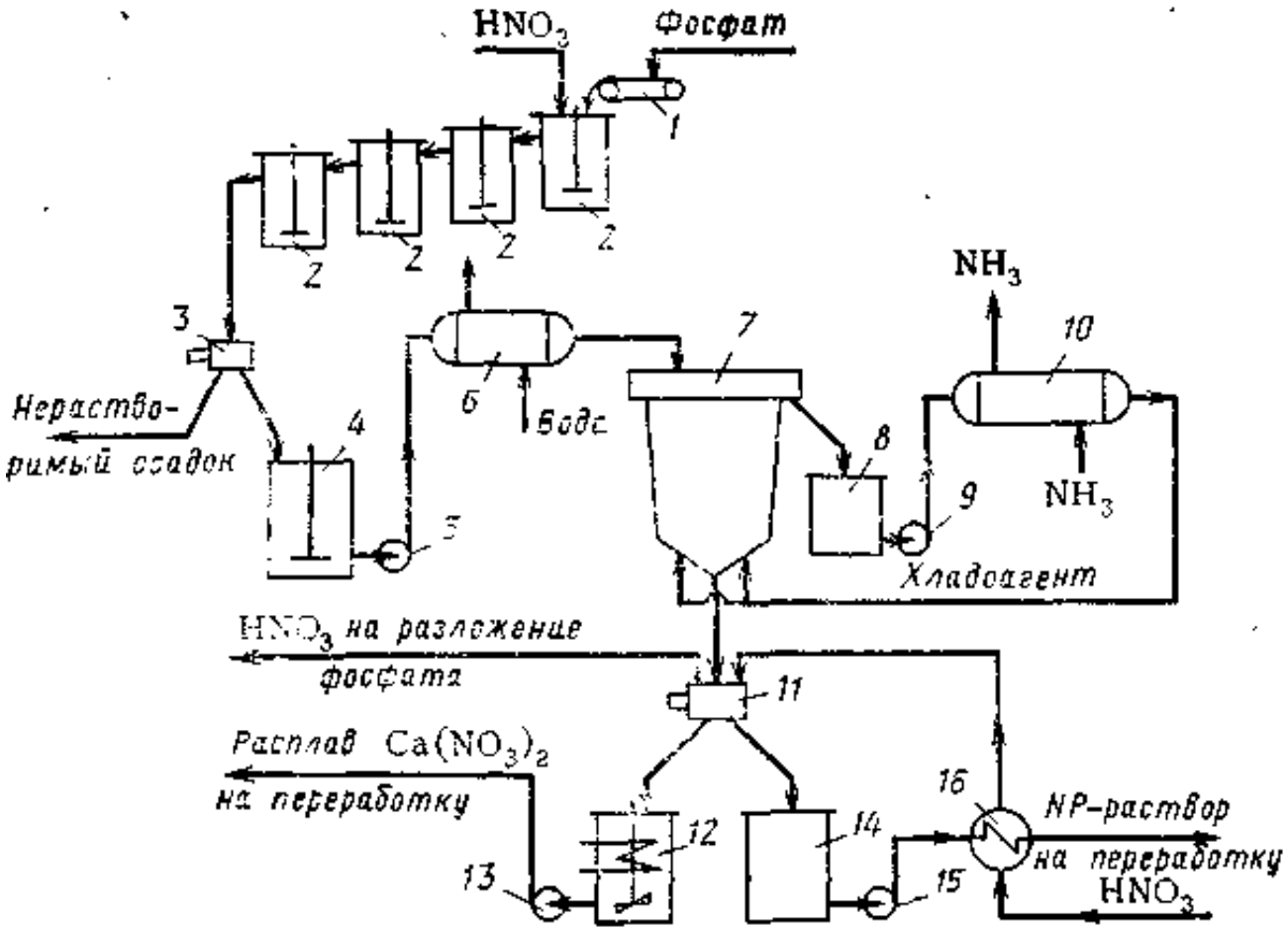


Рисунок 30 - Схема процесса азотнокислотного разложения с вымораживанием нитрата кальция при прямом контакте раствора с инертным хладоагентом:

1 -дозатор; *2* - реакторы разложения; *3* - седиментационная центрифуга; *4, 8, 12, 14*-сборники; *5, 9, 13, 15* - насосы центробежные; *6* - теплообменник; *7*-кристаллизатор; *10* - испаритель аммиака; 11 - фильтрующая центрифуга; *16* – теплообменник.

Отработанный хладоагент выводят из верхней части кристаллизатора 7 через перелив в сборник *8,* откуда его насосом *9* подают на охлаждение в испаритель *10* и далее опять возвращают в кристаллизатор. Газообразный аммиак из испарителя *10* направляют на аммонизацию NP-раствора.

Пульпа из кристаллизатора *7* поступает на фильтрующую центрифугу *И,* на которой происходят отделение раствора от кристаллов $Ca(NO_3)_2$-•$4H_2O$ и промывка последних охлажденной в теплообменнике *16* азотной кислотой, которая затем поступает на разложение фосфатного сырья.

Тетрагидрат нитрата кальция поступает в сборник *12,* снабженный паровым змеевиком, где плавится. Плав насосом *13* откачивают на дальнейшую переработку. Фугат из центрифуг собирают в сборнике *14* и насосом *15* откачивают на аммонизацию. После аммонизации в пульпу, содержащую 14-16% влаги, вводят КС1. Далее смесь гранулируют в шнеке-грануляторе в присутствии 2-3-кратного количества ретура, затем направляют на сушку и классификацию.

Охлаждение азотнокислотной вытяжки при прямом контакте хладоагента и раствора до температуры минус 3-5 °С приводит к удалению из раствора 70-75% ионов кальция.

Содержание водорастворимой формы P_2O_5 в конечном продукте не превышает 60% от общего содержания фосфора. Если содержание водорастворимой формы необходимо повысить до 85-90%, то охлаждение и кристаллизацию нитрата кальция необходимо проводить в две ступени с промежуточным удалением $Ca(NO_3)_2$-$4H_2O$ (температура раствора иа второй ступени-минус 10 °С). Это связано с тем, что понижение температуры кристаллизации и, соответственно, увеличение содержания кристаллов Ca(N03)2-4H20 приводят к возрастанию вязкости реакционной пульпы и росту потерь хладоагента и маточного раствора.

При использовании данного приема охлаждения азотнокислотной вытяжки время пребывания раствора в кристаллизаторах уменьшается в 10 раз по сравнению с емкостными кристаллизаторами, в которых передача тепла осуществляется индуктивным способом. Это обстоятельство позволяет значительно уменьшить объем оборудования, упростить его обслуживание. Недостатком процесса является использование больших количеств легковоспламеняющихся жидкостей.

В процессе получения NPK-удобрений по методу с вымораживанием нитрата кальция в качестве побочного продукта образуется тетрагидрат нитрата кальция. При получении удобрения состава 16,5: 16,5: 16,5 на 1 т готового продукта образуется «0,8 т 100%-ного $Ca(NO_3)_2$-$4H_2O$. Из-за чрезвычайно высокой гигроскопичности и слеживаемости твердый нитрат кальция в качестве самостоятельного азотного удобрения используют редко. Его утилизируют либо переработкой в жидкие удобрения, либо, в основном, конверсией в нитрат аммония и карбонат кальция. При получении жидких удобрений нитрат кальция смешивают с растворами карбамида и (или) нитрата аммония. В результате получают жидкие азотные удобрения, содержащие 15-20% азота.

Процесс конверсии тетрагидрата нитрата кальция основан на обработке раствора $Ca(NO_3)_2$ газообразным аммиаком и диоксидом углерода или раствором карбоната аммония. Процесс, основанный на использовании газообразных компонентов (газовая конверсия), описывается в общем виде уравнением (3). При конверсии нитрата кальция раствором карбоната аммония (жидкостная конверсия) протекает следующая реакция:

$$Ca(NO_3)_2+(NH_4)_2CO_3 \rightarrow CaCO_3+2NH_4NO_3.$$

Степень конверсии нитрата кальция определяется растворимостью карбоната кальция в системе $CaCO_3$-NH_4NO_3-H_2O. В практических условиях проведения жидкостной конверсии (температура 60°С, концентрация раствора нитрата аммония 50%) растворимость карбоната кальция составляет 0,06% в пересчете на кальций [6]. Для уменьшения растворимости $CaCO_3$ процесс конверсии проводят в слабощелочной среде (pH=8) и при небольшом избытке карбонат-ионов. В этих условиях степень конверсии нитрата кальция

составляет 99,9%. Получаемая при конверсии суспензия $CaCO_3$ в растворе NH_4NO_3 может быть непосредственно переработана в известково-аммиачную селитру. В этом случае суспензию упаривают и гранулируют методом приллирования. Получаемый продукт содержит 21% N.

При другом способе переработки осадок карбоната кальция отделяют от маточного раствора на вакуум-фильтре и промывают. При этом получают $CaCO_3$ высокой степени чистоты. Раствор нитрата аммония частично возвращают в производство NPK-удобрений для обеспечения требуемого соотношения $N:P_2O_5$**,** а остальное количество перерабатывают в товарный продукт. Раствор упаривают и полученный плав гранулируют. Чтобы избежать инкрустации греющих поверхностей выпарных аппаратов и высаливания раствора в процессе упарки, перерабатываемый раствор нитрата аммония дополнительно подвергают контрольному фильтрованию и отдувке от CO_2 [6].

Контрольные вопросы:

1. Что рассматривает диаграмма фазовых равновесий в системе CaO-P_2O_5-N_2O_5-H_2O?
2. Реакция разложения фосфата с использованием азотной кислоты.
3. Опешите процесс с вымораживанием нитрата кальция.
4. Процесс очистки поверхности змеевиков.

Лекция 10. Процессы с использованием сульфата аммония

Введение сульфата аммония в азотнокислотную вытяжку позволяет связать находящиеся в растворе ионы кальция в малорастворимое соединение $CaSO_4$-$2H_2O$. В отличие от способа, основанного на вымораживании нитрата кальция, этот прием дает возможность удалить из азотнофосфорно-кислотного раствора практически весь $Ca(NO_3)_2$ и получить удобрение с содержанием водорастворимой формы P_2O_5 близким к 100%. Блок-схема процесса приведена на рис. 31. Образующийся сульфат кальция может быть либо оставлен в удобрениях (без ухудшения их физико-механических свойств), либо удален фильтрованием реакционной суспензии перед ее аммонизацией. В первом случае аппаратурно-технологическая схема процесса упрощается за счет отсутствия оборудования фильтрации и удаления гипса, однако при этом получаются менее концентрированные удобрения. Стадия упаривания аммонизированной пульпы в этом случае может отсутствовать, а процесс гранулирования обязательно сочетается с сушкой гранулированного продукта.

Отделение сульфата кальция, выделяющегося в твердую фазу при взаимодействии нитрата кальция и сульфата аммония, позволяет повысить концентрацию питательных веществ в удобрении.

Кроме того, за счет конверсии образующегося гипса в карбонат и сульфат аммония появляется возможность замкнуть технологический процесс по сульфат-иону. При полном или частичном выделении $CaSO_4$-$2H_2O$ полученный

после аммонизации раствор может быть упарен до состояния плава, что позволяет исключить из процесса стадию сушки гранулированного продукта. Для регулирования соотношения между питательными веществами в готовом продукте на стадии разложения фосфатного сырья может использоваться фосфорная кислота.

На рис. 32 приведена технологическая схема процесса получения азотнокислотной нитроаммофоски с рециклом сульфата аммония.

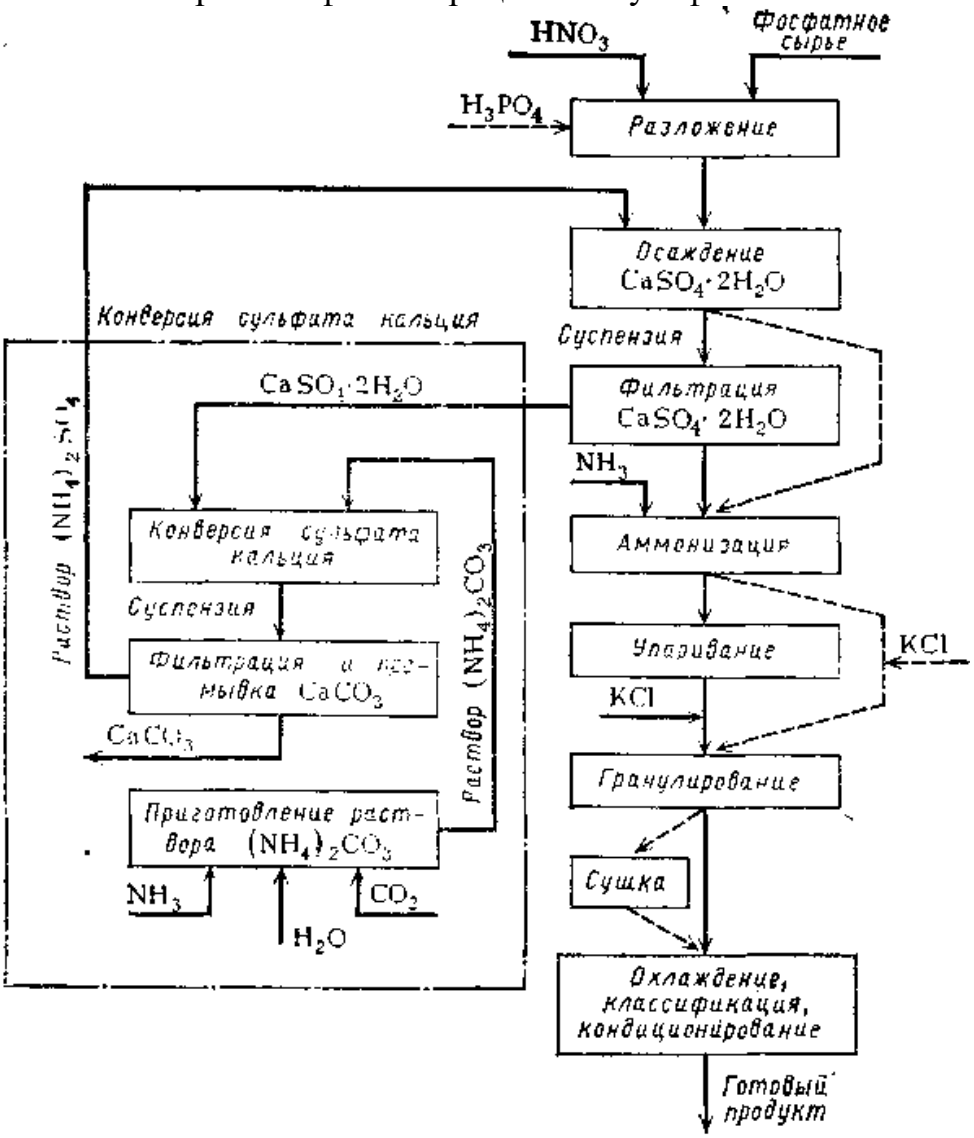


Рисунок 31 - Блок-схема производства комплексных удобрений азотнокислотным разложением фосфатного сырья с использованием сульфата аммония

Фосфатное сырье дозатором *1* подают в реактор 2, куда одновременно поступает азотная кислота концентрацией 55-57% HNO_3. Процесс разложения фосфата проводят в двух последовательно установленных реакторах *2 и 5,* снабженных рамными мешалками. За счет теплового эффекта реакции температура в реакторах поддерживается на уровне 60-70° С. Из второго реактора азотнокислотная вытяжка поступает в сборник *4,* откуда насосом *5* ее подают в реактор *6* на осаждение сульфата кальция. Осаждение $CaSO_4$-$2H_2O$ происходит за счет взаимодействия азотнокислотной вытяжки с 35-38%-ным

раствором сульфата аммония, поступающим в реактор из отделения конверсии сульфата кальция. Образующаяся в реакторе пульпа проходит три последовательно установленных реактора *7-9,* где происходит дозревание осадка $CaSO_4$-$2H_2O$.

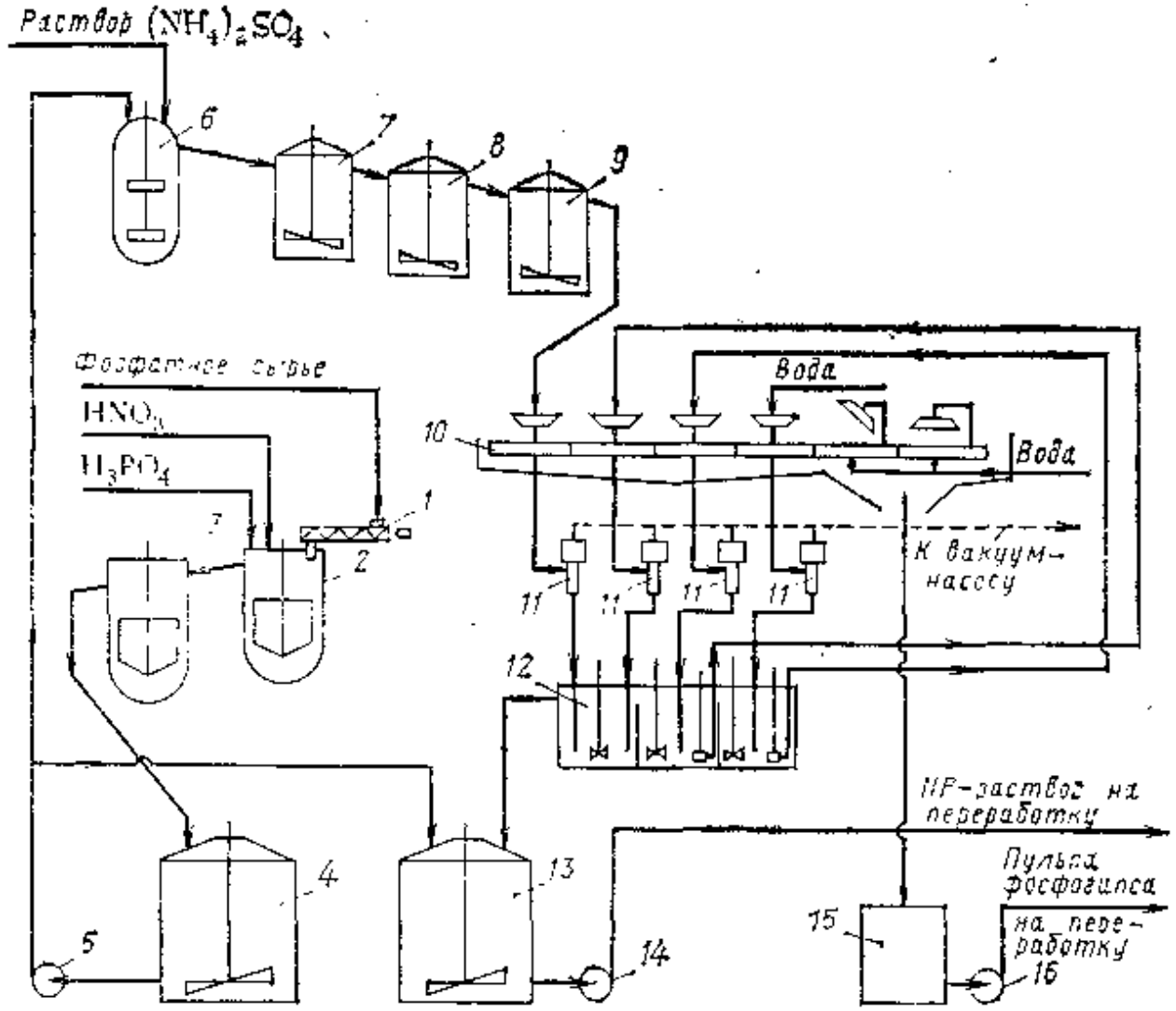


Рисунок 32 - Схема производства нитроаммофоски азотносульфатным методом: *1*-дозатор фосфатного сырья; *2, 3*- реакторы разложения фосфатного сырья; *4* - сборник азотнокислотной вытяжки; *5, 14, 16* - насосы; *6* - реактор осаждения сульфата кальция; *7-9*- реакторы дозревания; *10* - карусельный вакуум-фильтр; *11* - сепаратор; *12* -сборник фильтратов; 13-промежуточная емкость; *15* - сборник пульпы фосфогипса

Отделение сульфата кальция от маточиого раствора и промывку осадка проводят на карусельном вакуум-фильтре *10.* Получаемый после отделения $CaSO_4$-$2H_2O$ азотиофосфориокислотный раствор (1-й фильтрат) проходит сепаратор *11,* где отделяется от воздуха, и собирается в сборнике *12.* Осадок фосфогипса на фильтре проходит трехкратную противоточнную промывку. Промывным раствором для каждой последующей стадии промывки является фильтрат, полученный с предыдущей стадии фильтрации. Фильтраты после

промывки собирают в разделенном на секции сборнике *12* и установленными на нем погружными насосами опять подают на промывку. Последнюю (третью) промывку фосфогипса проводят водой. Азотнофосфорнокислотный раствор непосредственно в сборнике *12* смешивается с промывной жидкостью и поступает в промежуточную емкость *13.* Сюда же из сборника *4* подают некоторое количество азотнокислотной вытяжки, из которой удаление ионов кальция ие проводилось. Изменяя соотношение отфильтрованного NP-раствора и азотнокислотной вытяжки, поступающих в емкость *13,* можно регулировать долю водорастворимой формы P_2O_5 в конечном продукте.

Азотиофосфориокислотный раствор из емкости *13* насосом *14* направляют иа дальнейшую переработку: аммонизацию, упаривание, смешение с калийной солью и гранулирование.

Гипс, удаляемый с карусельного вакуум-фильтра *10,* смывают в бак-сборник *15* и затем в виде пульпы насосом *16* откачивают на конверсию в сульфат аммония и карбонат кальция.

Процесс конверсии $CaSO_4$-$2H_2O$ во многом аналогичен конверсии $Ca(NO_3)_2$-$4H_2O$. Технологическая схема процесса конверсии фосфогипса изображена на рис. 33.

Процесс конверсии по жидкостной схеме основан на взаимодействии сульфата кальция с раствором карбоната аммония:

$$CaSO_4\text{-}2H_2O+(NH_4)_2CO_3 \rightarrow CaCO_3+(NH_4)_2SO_4+2H_2O.$$

Поступающую из отделения разложения фосфатного сырья пульпу фосфогипса фильтруют на барабанном вакуум-фильтре *1.* Фильтрат выводится из процесса и поступает иа станцию нейтрализации. Осадок фосфогипса транспортером 7 подают в смеситель 8, где смешивают с реакционной пульпой, подаваемой циркуляционным насосом *9* из реактора *11;* далее он поступает на конверсию. Процесс конверсии фосфогипса в сульфат аммония и карбонат кальция проводят в четырех последовательно установленных реакторах *10-13.* Раствор карбоната аммония концентрацией 50-54% $(NH_4)_2CO_3$ вводят в первые два реактора *10* и *11* Поскольку реакция конверсии слабо эндотермичная, реакторы снабжены паровыми змеевиками, обеспечивающими температуру реакционной пульпы на уровне 60-70 °С. Время пребывания пульпы в реакторах составляет около 4 ч.

Из реактора *13,* выполняющего функции промежуточного сборника, пульпу насосом *14* подают в напорный бак *15* и далее на барабанный вакуум-фильтр. Осадок карбоната кальция промывают паровым конденсатом и удаляют в отвал.

Раствор сульфата аммония концентрацией 35-38% из полости фильтра через сепаратор *17* поступает в сборник *18,* откуда его насосом *19* откачивают в отделение разложения фосфатного сырья для осаждения ионов кальция.

Раствор карбоната аммония получают из аммиака, воды и диоксида углерода в карбонизационной котонне *2,* разделенной на две части колпач-. ковой тарелкой («ложным» дном) п снабженной четырьмя слоями насадки из колец Рашига. Верхняя часть колонны орошается циркулирующим слабым (18-20%-

ным) раствором карбоната аммония и жидкостью,'поступающей из системы абсорбции. Тепло, выделяющееся в процессе образования карбоната аммония, отводится в охлаждаемом водой теплообменнике *4,* через который при помощи насоса *3* циркулирует орошающая жидкость.

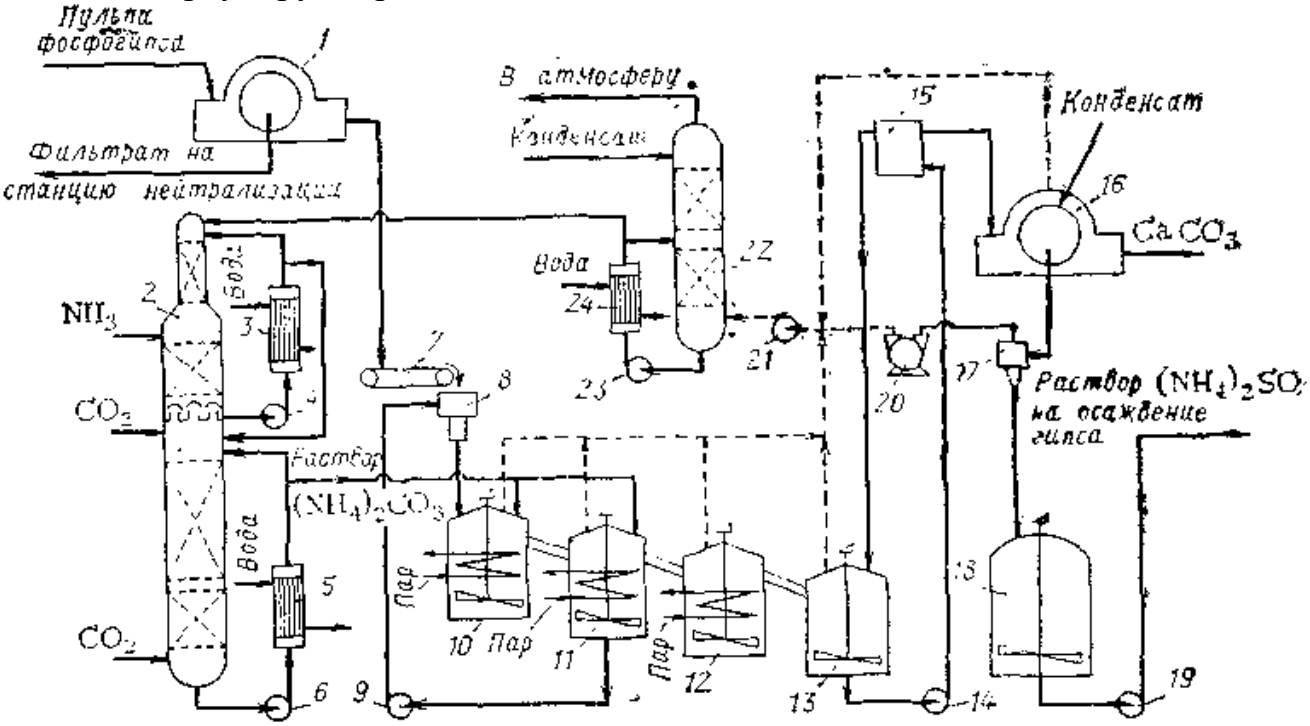


Рисунок 33 - Схема узла конверсии сульфата кальция:
1, *16*— барабанные вакуум-фильтры; 2 — карбонизационная колонна; *3, S, 24* — теплообменники; *4, 6, 9, 14, 19, 23*— насосы; 7 — транспортер для подачи фосфогипса-, *8* — смеситель; *10*—13 —реакторы; 15 — напорный бачок; *17* — сепаратор; *18* — сборник; 20 — вакуум-насос; *21* — вентилятор; *22* — скруббер

Часть орошающей жидкости выводят из контура циркуляции и направляют на орошение иижней части колонны, где она закрепляется до 52-54% $(NH_4)_2CO_3$. Жидкость, орошающая нижнюю часть колонны, также циркулирует в системе при помощи насоса *6,* отдавая тепло реакции в теплообменнике 5. «Ложное» дно в карбонизационной колонне предотвращает смешивание циркулирующих растворов карбоната аммония различной концентрации. Раствор $(NH_4)_2CO_3$ из цикла циркуляции нижней части колониы отводят в реакторы *10* и *11* на взаимодействие с фосфогипсом.

Аммиак, необходимый для получения $(NH_4)_2CO_3$, подают в верхнюю часть карбонизационной колонны, а диоксид углерода - в две точки нижней части колонны.

Отходящие газы из реакторов *10-13,* полости барабанного фильтра *16* и вакуум-насоса *20* вентилятором *21* подают в нижнюю часть абсорбера *22.* "Абсорбер, имеющий два слоя насадки из колец Рашига, оздшают паровым конденсатом. Нижний слой насадки орошают циркулирующей абсорбционной жидкостью, охлаждаемой в теплообменнике *24.* Часть абсорбционной жидкости выводят из системы и подают на орошение карбонизационной

колонны. Газы после очистки в абсорбере выбрасывают в атмосферу.

Помимо жидкостной конверсии $CaSO_4$-$2H_2O$ может осуществляться и газовая конверсия гипса, основанная на обработке суспензии" сульфата кальция газообразными NH_3 и CO_2 в аппарате колонного типа. '

Описанная выше схема отличается достаточной гибкостью и позволяет получать широкий ассортимент комплексных удобрений. По данной технологии могут быть получены удобрения состава 19:15:11, 21:21:0, 27:11:0, 20:13:13, 16 : 16 :iб и ряд др.

В процессе может использоваться не только сульфат аммония, полученный конверсией гипса, но и образующийся в виде отходов на ряде производств (капролактама, коксохимического и др.).

При использовании сульфата аммония для связывания ионов кальция в азотнокислотной вытяжке соотношение N: P_2O_5 в получаемом продукте всегда будет больше единицы, поскольку с $(NH_4)_2SO_4$ вводится дополнительное количество азота. Чем больше отношение CaO: P_2O_5 в исходном сырье, тем больше будет отношение N : P_2O_5 в получаемом удобрении при одном и том же содержании водорастворимой формы $P2O_5$. Например, в продукте, полученном на основе апатитового концентрата (мольное отношение CaO : P_2O_5 = 3,3) и содержащем 90% P_2O_5 в водорастворимой форме, отношение N: P_2O_5 после аммонизации азотнокислотной вытяжки будет равно 1,48, а в продукте, полученном из фосфорита (CaO : P_2O_5=3,8), при том же содержании водорастворимой формы P_2O_5 отношение N : P_2O_5 составит 1,8.

Снижение содержания азота за счет уменьшения расхода азотной кислоты или сульфата аммония нецелесообразно, поскольку в первом случае ухудшается разложение фосфатного сырья, а во втором-снижается доля водорастворимой формы P_2O_5 в готовом продукте. Обычно для выравнивания соотношения между азотом и фосфором на стадии разложения сырья наряду с азотной вводят некоторое количество фосфорной кислоты.

Рядом зарубежных фирм разработаны процессы, в которых для уменьшения отношения N: P_2O_5 избыточный азот выводят из реакционной "системы либо в виде нитрата аммоиия, либо в виде моноаммонийфосфата [10, 14].

В первом случае азотнофосфорнокислотный раствор, полученный после охлаждения и отделения фосфогипса, упаривают под вакуумом до содержания H_2O «12% и затем охлаждают водой до 30-33 °С. При этом из раствора в осадок переходит до 65% NH4NO3, что позволяет получать продукт с соотношением N: P_2O_5 от 1:1 до 0,67:1. Осадок NH_4NO_3 отделяют на центрифуге и перерабатывают известными способами. Маточный раствор после выделения NH_4NO_3 аммонизируют и направляют иа грануляцию в аммонизатор-гранулятор.

При выделении избыточного азота в виде моноаммонийфосфата фильтрат, полученный после отделения $CaS0_4$-$2H_2O$, аммонизируют до pH 3,5, а затем упаривают до содержания H_2O 20%. Упарениый раствор направляют в вакуум-кристаллизатор, где происходит осаждение $NH_4H_2PO_4$. Осадок отделяют на центрифугах и затем гранулируют. Оставшийся раствор аммиачной селитры

упаривают и также гранулируют. Таким образом в про цессе получают дм продукта. "

Сульфат аммония, используемый для осаждения кальция, может быть заменен на сульфат калия [13]. При замене всего количества $(NH_4)_2SO_4$ на K_2SO_4 получают бесхлорное NPK-удобрение марки 17:34:17. Процесс осуществляют по схеме, аналогичной схеме с выделением нитрата аммония. Одновременно, в качестве побочного продукта, получают нитрат калия.

Карбонатный процесс

Соотношение CaO : P_2O_5 в азотнокислотной вытяжке может быть изменено за счет образования в системе малорастворимого карбоната кальция. В этом случае при нейтрализации азотнокислотной вытяжки наряду с аммиаком используют и диоксид углерода. Процесс ведут так, чтобы в продукте не оставалось свободного $Ca(NO_3)_2$ pH пульпы после нейтрализации составляет 7,5-8,0). При обработке азотнокислотной вытяжки аммиаком и диоксидом углерода по мере изменения pH протекают реакции.

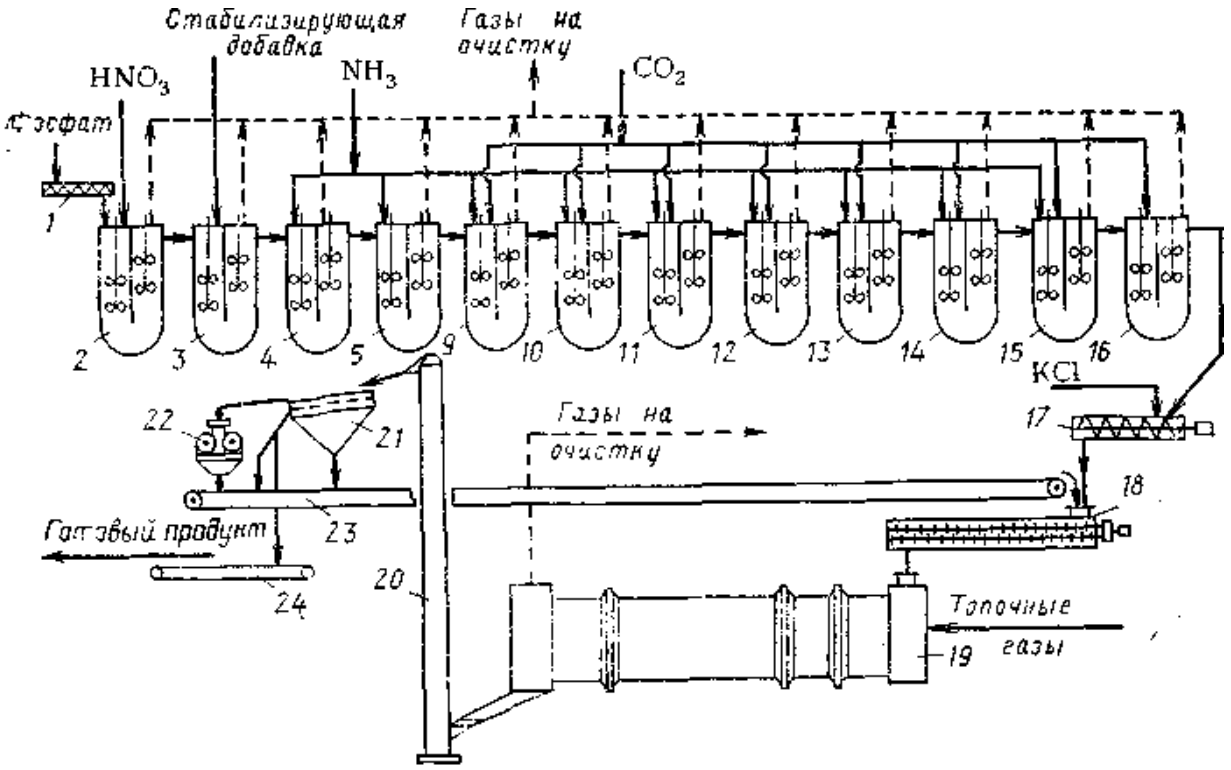


Рисунок 34. Схема производства нитрофоски:
1-дозатор фосфатного сырья; *2-16* - реакторы; *17* - шнек; *18* - двухвальный смеси тель; *19*- барабанный гранулятор-сушилка; *20* -элеватор; *21*- грохот; *22* - дробилка; *23, 24* - транспортеры

В процессе нейтрализации азотнокислотной вытяжки происходит ретроградация усвояемой формы P_2O_5 в результате протекания реакции. Чтобы уменьшить ретроградацию, которая начинается при pH = 3,5-4,0 и увеличивается с повышением pH, особенно в присутствии фтора, в пульпу при

аммо-низации вводят стабилизирующую добавку, обычно соединения магния (доломит, каустический магнезит, сульфат магния и др.) из расчета 9-10 кг Mg на 100 кг P_2O_5 [12]. Если аммони-зацию ведут без стабилизирующей добавки, то при pH = 4-5 содержание усвояемой формы P_2O_5 падает до 90%, а при pH = 8 составляет 32-35% от общего содержания P_2O_5. При добавлении стабилизирующей добавки также наблюдается некоторое снижение усвояемой формы P_2O_5, однако даже при pH = 8 доля P_2O_5 в неусвояемой форме не превышает 6%.

На рис. 34 приведена технологическая схема процесса получения карбонатной нитрофоски [13, 14].

Процессы разложения фосфатного сырья, аммоиизации азотнокислотной вытяжки и обработки ее диоксидом углерода проводят в 15-ти последовательно установленных реакторах 11-образной формы *2-16.* В двух первых происходит разложение подаваемого дозатором *1* фосфатного сырья 47-52%-ной азотной кислотой, взятой в количестве 105% от стехиометрической нормы. Температура в реакторах разложения составляет 55-60 °С. В третий и четвертый реакторы подают газообразный аммиак из расчета, чтобы значение pH изменялось от 1-2 до 3,5-4,0. В последующие реакторы подают совместно NH_3 и CO, и в последний реактор только CO_2. При этом pH пульпы постепенно растет и в результате достигает величины равной 7,5-8,0. Температура в процессе аммонизации достигает 80-100 °С, при совместной аммонизации-карбонизации-60 °С.

В начальный момент аммонизации при pH = 2,2-2,7 происходит образование монокальцийфосфата, который, выделяясь в твердую фазу, вызывает резкое увеличение вязкости пульпы, что может привести даже к ее схватыванию в реакторах. При дальнейшей аммонизации монокальцийфосфат превращается в дикальцийфосфат и вязкость пульпы уменьшается. При pH=5-6 загустевание пульпы может произойти из-за образования кремне-фторидов магния и аммония. Загустевания пульпы позволяет избежать равномерная подача аммиака и диоксида углерода в строго выдержанном соотношении и соблюдение определенных значений pH по реакторам.

Из последнего реактора NP-пульпа, содержащая до 30% H20, поступает в одновальный шнек *17,* где смешивается с хлоридом калия. Далее полученную смесь направляют на грануляцию в двухвальный смеситель, куда подают 5-7 т ретура на 1 т продукта. Выходящий из смесителя гранулированный материал поступает в сушильный барабан *19* и далее на классификацию в грохот *21.* Крупная фракция проходит дробилку *22,* откуда измельченный материал вместе с мелкой фракцией и частью готового продукта в качестве ретура транспортером *23* возвращается в двухвальный смеситель. Готовый продукт транспортером *24* отводят на склад. Гранулирование продукта может быть проведено и с использованием других аппаратов, например барабанных грануляторов.

К преимуществам процесса получения карбонатной нитрофоски относят простоту технологической схемы, низкие капитальные вложения,

независимость от производства серной кислоты и сульфатсодержащих соединений.

Однако карбонатная нитрофоска не содержит водорастворимой формы P_2O_5, что значительно снижает ее агрохимическую эффективность.

Содержание азста в продукте всегда превышает содержание - P_2O_5. Основной состав удобрения, выпускаемого по данной технологии, 13.10-13. Установки по выпуску карбонатной нитрофоски действуют в Германии, Финляндии, Швеции [12], однако удельный вес этого продукта в общем балансе выпускаемых туков очень мал.

Выравнивание отношения N: P_2O_5 в продукте может быть достигнуто либо добавлением преципитата (дикальцийфосфата) либо выведением из системы части раствора аммиачной селитры. В последнем случае пульпу после нейтрализации подают на вакуум-фильтр. Отфильтрованный раствор, содержащий 50-60% NH_4NO_3 и загрязненный различными примесями, направляют на переработку в товарную аммиачную селитру [13] При выводе из системы части раствора нитрата аммония может быть получен продукт с соотношением N : P_2O_5 равным 1 : 1, 1 : 1,5 и 1 :2 Однако этот прием не получил практического распространения в промышленности из-за значительного усложнения технологической схемы.

Производство удобрений азотно-сернокислотным разложением сырья

Использование для разложения фосфатного сырья, наряду с азотной, и серной кислоты дает возможность получать продукт, содержащий заданное количество водорастворимой формы P_2O_5 (реакция 11.26). Так, для того чтобы содержание водорастворимой формы P_2O_5 в NPK-удобрении, получаемом на основе апатитового концентрата, составляло 50%, 70% апатита должно быть разложено серной кислотой и только 30% азотной (реакция 11.27). При этом суммарная норма кислот в расчете на CaO будет равна стехиометрической; отношение N:P_2O_5 после ам-монизации полученной таким образом азотнокислотной вытяжки составит 1 : 2. Для получения уравновешенного по азоту и фосфору продукта в процесс надо вводить избыток азотной кислоты. Норма HNO_3 должна быть увеличена с 30 до 70% от стехиометрической нормы, рассчитанной на CaO, т. е. суммарный расход кислот составит 140% стехиометрической нормы.

Сульфат кальция, образующийся в процессе разложения фосфатного сырья серной кислотой, может быть либо оставлен в готовом продукте, либо выведен из реакционной массы фильтрованием.

Процессы без выделения сульфата кальция

Аппаратурное оформление процессов получения нитрофоски азотносернокислотным методом без выделения сульфата кальция в значительной мере аналогично используемому в карбонатном процессе. Разложение фосфатного сырья, аммонизацию азотнокислотной вытяжки, смешение ее с хлоридом калия проводят в 15-20-ти последовательно

установленных реакторах U-образной формы, имеющих объем 2,0-2,5 м3 и снабженных двумя пропеллерными мешалками со скоростью вращения 140-200 об/мин. Переток реакционной массы из реактора в реактор осуществляется самотеком. Технологическая схема получения нитрофоски азотносернокислотным методом приведена на рис. 35.

Апатитовый концентрат из бункера *1* дозатором *2* подают в реактор *3,* куда одновременно из напорного бачка *4* поступает азотная кислота. Разложение апатита азотной кислотой идет в двух первых по ходу процесса реакторах. Азотная кислота, используемая для разложения апатита, имеет концентрацию не ниже 55% HNO_3 н берется в количестве 65% от стехиометрической нормы, рассчитанной на CaO в сырье. Процесс разложения апатита азотной кислотой протекает при 55-80 °С.

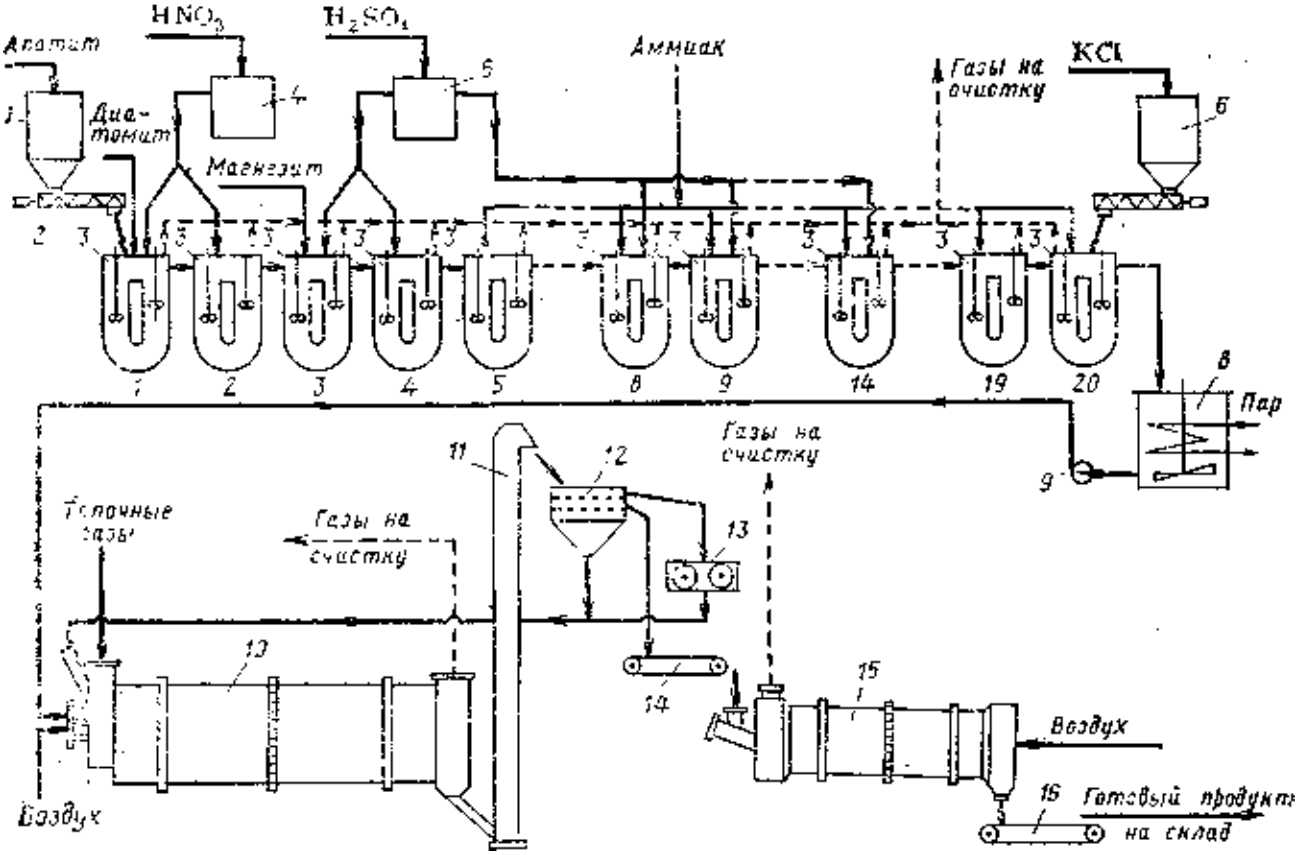


Рисунок 35 - Схема производства нитрофоски азотносернокислотным методом: *1*-бункер апатита; *2*-дозатор апатита; *3*- реактор; *4, 5*-напорные бачки; *6* - бункер хлорида калия; 7 - дозатор хлорида калия; *8*-сборник пульпы; *9* - насос; *10* - барабанная сушнлка-гранулятор; *11*- элеватор; *12* - грохот; *13*-дробилка; *11, 16*-транспортеры; *15* -барабанный холодильник/ Основное количество SiF4, соединяясь с водой, образует кремне-фтористоводородную кислоту, остающуюся в реакционной пульпе.

Одновременно с апатитом в первый реактор вводят кремнийсодержащую добавку-диатомит для уменьшения выделения фтористых соединений в газовую фазу. При взаимодействии диоксида кремния, являющегося основным компонентом диатомита, с фторидом водорода, выделяющимся при кислотиом

разложении апатита, образуется тетрафторид кремния.

До разложения апатита проводят серной кислотой, подаваемой в третий и четвертый реакторы. На доразложение апатита и частичное связывание ионов Ca^{2+} расходуется около 60% серной кислоты, вводимой в процесс, остальную ее часть" вводят в частично аммонизированную пульпу (9-ый -14-ый реакторы). Температура реакционной массы в процессе сернокислотного разложения возрастает до 60-90 °С.

Аммонизацию азотнокислотной-вытяжки проводят газообразным аммиаком, начиная с пятого по ходу процесса реактора. По завершении аммонизации pH пульпы возрастает до 4,5-5,0. Многоступенчатый процесс аммонизацип азотнокислотной вытяжки позволяет уменьшить ретроградацию усвояемой формы P_2O_5. Для уменьшения процесса ретроградации в третий реактор вводят также стабилизирующую добавку-$MgCO_3$. В процессе аммонизации температура пульпы возрастает до 90—115 "С, при этом из пульпы испаряется часть воды. Чтобы предотвратить загустевание реакционной смеси, в 6-ой и 9-ый реакторы подают жидкость из системы очистки отходящих из реакторов газов.

В последний реактор дозатором 7 из бункера *6* подают хлорид калия Полученная при смешении пульпа самотеком поступает в сборник *8,* откуда ее насосом *9* подают на грануляцию. Процессы грануляции и сушки гранул проводят в барабанной сушилке-гранұляторе (БГС) *10.* Выходящий из БГС продукт элеватором *11* направляют" на классификацию в двухсит-ный грохот *12.* Крупную фракцию измельчают в дробилке *13,* дробленый материал вместе с мелкой фракцией в качестве ретура возвращают в БГС. Товарную фракцию, содержащую гранулы размером 1-4 мм, охлаждают воздухом в барабанном холодильнике *15* и передают на склад готового продукта.

По данной технологической схеме получается нитрофоска состава 11:10:11, содержащая не менее 55% P_2O_5 в водорастворимой форме.

Необходимо отметить, что в настоящее время каскадные системы из большого числа 11-образных реакторов заменяются на более компактные и простые в эксплуатации однокорпусные многосекционные реакторы, построенные по типу используемых в производстве экстракционной фосфорной кислоты.

К преимуществам процесса получения азотносернокислотной нитрофоски следует отнести сравнительную простоту технологической схемы, поскольку отсутствуют стадии отделения $CaSO_4$-$2H_2O$ или $Ca(NO_3)_2$-$4H_2O$ и переработки соответствующих отходов производства. Недостатки процесса-значительный расход серной кислоты, низкая концентрация питательных веществ и сравнительно невысокая (55-60%) доля водорастворимой формы P_2O_5 в готовом продукте.

Процессы с сульфатным рециклом

Достичь экономии серной и азотной кислот, наряду с повышением доли водорастворимой формы P_2O_5 в удобрении, позволяет использование сульфата

аммония для доосаждения ионов кальция в азотнокислотной вытяжке. Соотношение между кислотами и сульфатом аммония, используемыми в процессе, выбирают в зависимости от состава исходного сырья и марки получаемого удобрения.

Для получения продукта с соотношением питательных веществ 1:1:1 из апатитового концентрата необходимо 60% фосфатного сырья разложить азотной кислотой, 40%-серной кислотой и 60% ионов кальция доосадить сульфатом аммония. При переработке фосфоритов с высоким отношением CaO : P_2O_5 соотношение компонентов меняется в сторону увеличения расхода серной кислоты на разложение примесей и соответственного уменьшения расхода азотной кислоты и сульфата аммония. Если в удобрении содержание P_2O_5 должно превышать содержание азота, то расход серной кислоты на получение удобрения с соотношением N : P_2O_5: K_2O 1 : 1 : 1 также должен быть увеличен. Если же должно быть получено удобрение, в котором отношение N : P_2O_5 изменяется в интервале (1,5-2) : 1, то серную кислоту в процесс вводить не надо, а весь кальций должен быть осажден сульфатом аммония [12]. Схема данного процесса приведена на рис. 36.

Разложение фосфатного сырья и осаждение кальция проводят в четырехсекциоином реакторе с мешалками. В первых двух секциях идет разложение фосфата 50%-ной азотной кислотой и 92-93%-ной серной кислотой.

В третью секцию подают сульфат аммония для доосаждения кальция, а в четвертой происходит дозревание осадка фосфогипса. Общее время пребывания пульпы в реакторе составляет 4,5 ч, температура 55 °С. Из четвертой секции пульпа поступает на вакуум-фильтр *2* для отделения осадка дигидрата сульфата кальция. Фильтрацию $CaSO_4$-$2H_2O$ проводят по четырех фильтратной схеме с трехкратной противоточной промывкой осадка. Второй фильтрат и часть первого фильтрата возвращают в качестве оборотного раствора в реактор *1*для создания оптимального соотношения твердой и жидкой фаз (Ж:Т=3). Остальное количество первого фильтрата поступает на аммонизацию в скоростной аммонизатор-испаритель 5. Процесс аммонизации ведут до pH 4,5 при температуре 110-120 °С. Далее аммонизированная пульпа поступает в выпарной аппарат 7, где упаривается до содержания H_2O 15%. Упареиную пульпу при 135°С смешивают в баке-смесителе *8* с хлоридом калия и направляют на гранулирование и сушку в аппарат БГС. Далее гранулированный продукт классифицируют и охлаждают.

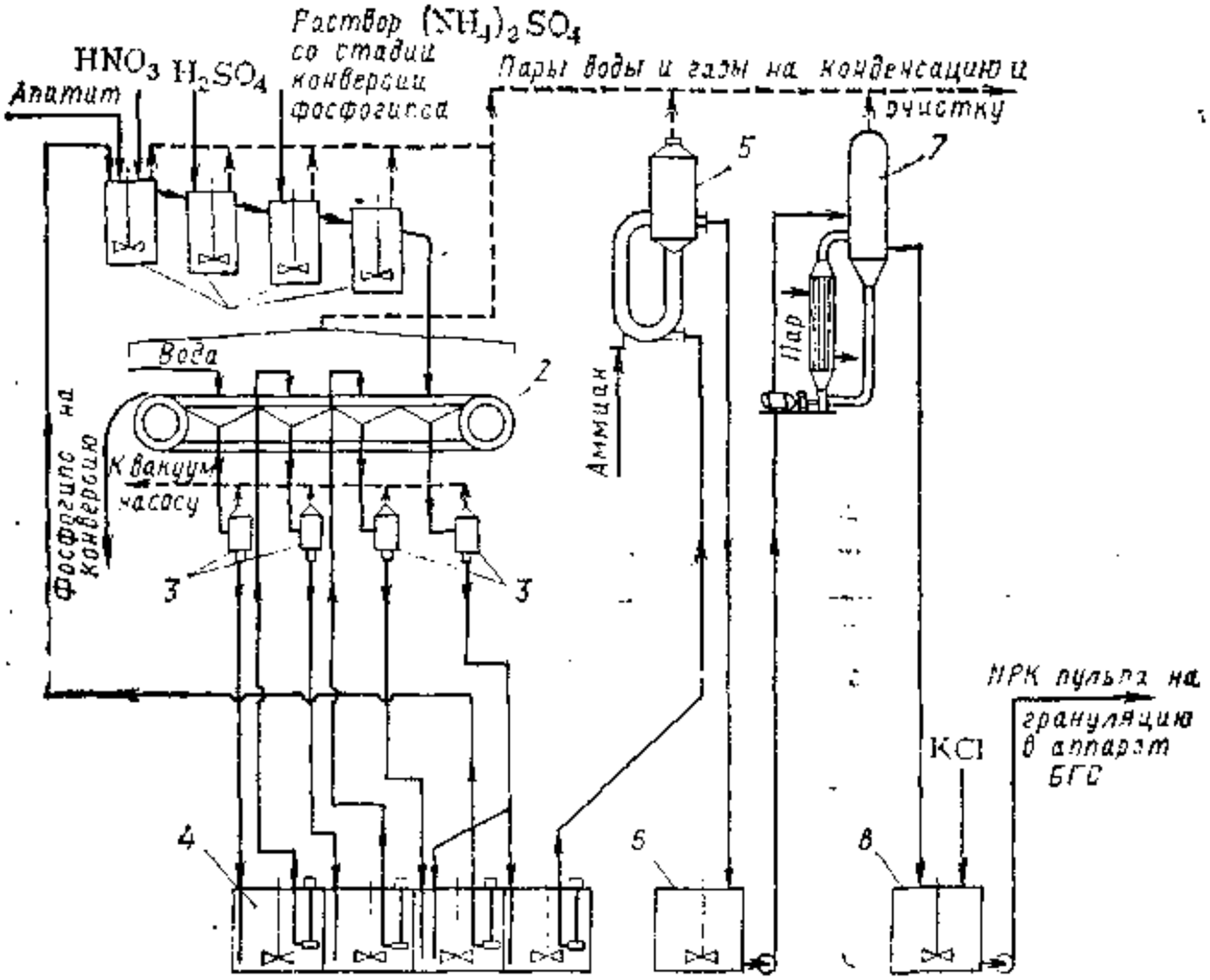


Рисунок 36 - Схема процесса азотно-сериокислотиого разложения фосфатного сырья с доосаждением ионов кальция сульфатом аммония:
1-реактор; *2* - ленточный вакуум-фильтр; 3 - сепаратор; 4 - сборник фильтратов: 5-САИ; *6, 8* - сборники; 7 - вакуум-выпарной аппарат

Фосфогипс с вакуум-фильтра поступает на конверсию в карбонат кальция и сульфат аммония Карбонат кальция удаляют в отвал, а сульфат аммония возвращают в реактор на осаждение кальция. Таким образом, процесс получения нитрофоски проходит с сульфатным рециклом. При использовании в качестве фосфатного сырья апатитового концентрата получаемый продукт содержит: 17% P_2O_5

Контрольные вопросы:

1. Какие процессы используются в производстве азотнофосфорнокислотного раствора?
2. Технологическая схема производства нитрофоски азотносульфатным методом.
3. За счет чего изменение соотношении $CaO:P_2O_5$ в азотнокислотной вытяжке происходит?

Литература

1. Основы технологии комплексных удобрений /А. В. Кононов, В.Н. Стерлин, Л.И. Евдокимова. – М.: Химия, 1988. – 320с.
2. Технология фосфорных и комплексных удобрений / С.Д. Эвенчик, А.А. Бродский. –М.: Химия, 1987. -464с
3. Марголис Ф.Г., Унанянц Т.П. «Производство комплексных удобрений». – М.: Химия, 1968. -204 с.
4. Вольфкович С. И., Белопольский А. П., Логинова А. И.//Изв. АН СССР, ' ОНХ. 1940. № 5. С. 705-725.
5. Белопольсшй А. П., Шпунт С. Я-, Шульгина М. Л1.//Журн. прикл. хим. 1953. Т. 26. № 3. С. 277.
6. Plusje M.//Ш. Chem. 1948. N 374.
7. Flatt R., Wilhelm J., Brunisholz /.//Chim. Acta. 1954. V. 37. N 2. P. 607.
8. Марголис Ф. Г., Унанянц Т. П. Производство комплексных удобрений. М.: Химия, 1968. 204 с.
9. Гольдинов А. Л. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья. Л.: Химия, 1982. 207 с.
10. Дмитриевский Б. А., Позин М. Е., Копылев Б. А.//Журн. прикл. хим. 1971. № 9. С. 1934-1940.
11. Логинова А. И.//Хим. пром. 1950. № 7. С. 10.
12. Набиев М. Н. Азотнокислотная переработка фосфатов. Ташкент: Фан, 1976. 820 с.
13. Скум Л. С, Фридман С. Д. Исследование процесса разложения апатита азотной кислотой повышенной концентрации. Деп. НИИТЭХИМ, Черкассы, 1974. № 317/74 деп.
14. Новые исследования по технологии минеральных удобрений./Под ред. М. Е. Позина и Б. А. Конылева. Л.: Химия, 1970. 280 с

Лекция 11.
Производство сухих тукосмесей

Современное состояние, тенденции развития и значение сухого тукосмешения

Под сухими тукосмесями понимают продукты, получаемые путем механического смешения гранулированных, крупнокристаллических или порошковидных простых (односторонних) и сложных удобрений.

Сухие тукосмеси являются первым видом твердых комплексных удобрений; их стали производить с конца прошлого столетия, когда в США на рынке появились низкопроцентные тукосмеси на основе порошковидных компонентов [1]. С двадцатых годов тукосмешение практикуется в европейских странах.

Новый этап в развитии тукосмешения в мире наступил в середине пятидесятых годов, когда в США для смешивания стали использовать

гранулированные компоненты. Так как в наиболее интенсивный начальный период своего развития сухое тукосмешение ориентировалось на использование преимущественно незатаренных гранулированных компонентов и доставку готовых смесей до потребителя навалом, новая система получила сокращенное наименование «балк-блэндинг» (bulk-blending) [2].

Первоначально наиболее широкое распространение и развитие система «балк-блэндинг» получила в США и Канаде, где сухие тукосмеси готовят на основе гранулированных односторонних и неуравновешенных компонентов на установках мощностью 1-4 тыс. т/год, максимально приближенных к зоне обслуживания сельскохозяйственных предприятий. Достижения в развитии сухого тукосмешения в США во многом связаны с производством в крупном промышленном масштабе наиболее пригодных для тукосмешения высококачественных гранулированных удобрении с благоприятными по совместимости свойствами Основными компонентами тукосмесей являются диаммонийфосфат, двойной суперфосфат, хлорид калия, аммиачная селитра. карбамид [2, 3]. В отдельных европейских странах в тукосмешении используют сложные удобрения нитрофосфатной группы [4-5].

Современный этап развития тукосмешения сопровождается формированием наиболее целесообразных форм реализации его в практике. В настоящее время выделяют три наиболее распространенных системы [6].

При местной локальной системе, получившей наибольшее распространение в США, смеси готовят в распределительных центрах на небольших установках мощностью 1-4 тыс. т/год и реализуют в радиусе до 50 км. Распределительные центры связаны с другими сельскохозяйственными службами, и операции по торговле тукосмесями сочетают с продажей односторонних твердых удобрений, жидких удобрений, а также пестицидов, семян и др. Исходные компоненты поставляют на тукосмесительные заводы насыпью в железнодорожных саморазгружающихся вагонах с гравитационной выгрузкой. Тукосмеси готовят по заказу фермеров, доставляют в зону внесения насыпью и носят в почву сразу же после приготовления. Помимо экономии транспортных расходов преимущество такой системы состоит в том, что благодаря сочетанию функций изготовления тукосмесей и торговли сокращается лишнее звено в распредеительной системе.

Гибкость технологии позволяет по заказу потребителя го-говить смеси с любым соотношением питательных веществ, *1* также рецептурные смеси, исходя из обеспеченности почв и потребности растений в питательных веществах. В необходимых случаях в смеси вводят олиго- и микроэлементы.

Система тукосмешения второго типа ориентирована на поставку исходных компонентов в распределительные центры водным транспортом и привязку тукосмесительных заводов к гочкам выгрузки смешиваемых удобрений. Мощность тукосместительных заводов при этом доходит до 50 тыс. т/год. Исходные одобрения при необходимости перед смешиванием подвергают тересеву для унификации гранулометрического состава и выделения фракций требуемого класса крупности. Смеси реализуют в зоне действия установок и

поставляют потребителю как на-сыпью, так и в затаренном виде. Продукцию, поставляемую в затаренном виде, часто готовят заблаговременно и хранят до внесения либо у потребителя, либо у поставщика.

Третий тип системы тукосмешения базируется на установках промышленного типа мощностью от 30 до 300 тыс. т/год. Основные марки тукосмесей доставляют потребителю в мешках и насыпью. Производство тукосмесей многообразных марок достигается путем использования для смешения нескольких базовых марок сложных удобрений. Например, на основе базовых гранулированных удобрений составов 10-25-25, 14-37--12, 12-36-16 путем механического смешения с карбамидом получают требуемые комплексные удобрения состава 18-18-18, 22-22-11 и многие другие. В другом случае широкий ассортимент марок тукосмесей получают на основе нескольких базовых марок NP- и NPK-удобрений в гранулированном виде.

Система тукосмешения, рекомендуемая в рамках ЮНИДО для развивающихся стран, базируется на использовании незатаренных удобрений, доставляемых водным транспортом, размещении тукосмесительных заводов мощностью 30-50 тыс. т/ /год непосредственно в зонах использования тукосмесей, транспортировании исходных компонентов от портовых точек выгрузки до тукосмесительных заводов железнодорожным или автомобильным транспортом и поставке тукосмесей потребителю только в упакованном виде мешках по 50 кг [6].

По мере развития и совершенствования техники и технологии сухого тукосмешения, способов реализации тукосмесей, расширения географии применения, методов накопления экспериментальных данных о качестве тукосмесей различного химического состава и практического опыта применения их в сельском хозяйстве расширяются и представления о потенциальных возможностях этой технологии и ее значении в решении задач расширения ассортимента и повышения качества комплексных удобрений. За рубежом сухое тукосмешение рассматривается как самостоятельная составная часть технологии комплексных удобрений [7,8].

В нашей стране сухое тукосмешение рассматривается как составная часть современной операционной технологии подготовки и внесения удобрений на промышленной основе [9].

Физико-химические основы смешивания твердых удобрений

Основой для получения качественных тукосмесей является правильный подбор компонентов и использование для смешивания удобрений с определенными химическими, физико-химическими и физико-механическими свойствами. Требования эти не могут рассматриваться однозначно только относительно какого-либо одного компонента, так как качество тукосмесей, в конечном счете, определяется качеством всех входящих в систему ингредиентов - азотного, фосфорсодержащего и калийного, а также возможными взаимодействиями между исходными компонентами. При неправильном подборе компонентов возможно ухудшение физических свойств

тукосмесей или потеря питательных веществ. Например, нельзя смешивать щелочные виды удобрений томасшлака, фосфатшлака с аммиачной селитрой из-за возможных потерь аммиака.

Снижение качества тукосмесей проявляется обычно либо в избыточном увлажнении и ухудшении сыпучих свойств, либо в слеживаемости. Причина таких нежелательных явлений обычно связана с гигроскопическими свойствами тукосмесей и химическими реакциями, протекающими в системах. Так, при смешивании недостаточно хорошо высушенного порошковидного суперфосфата с сульфатом аммония происходит «схватывание» массы вследствие образования гипса Смесь обладает малой гигроскопичностью, но пригодной к внесению становится только после дробления агломератов.

Гигроскопичность смесей минеральных удобрений и солей в большинстве случаев выше гигроскопичности смешиваемых продуктов, в связи с этим наряду с защитой тукосмесей от увлажнения важное значение имеет правильный подбор компонентов. Карбамид или сложные удобрения, содержащие карбамид, нельзя смешивать с аммиачной селитрой или сложными удобрениями, содержащими нитрат аммония, так как из-за резкого увеличения гигроскопичности такие комбинации быстро увлажняются с образованием жидкой фазы.

Гигроскопичность и слеживаемость смесей суперфосфата и аммиачной селитры связаны с образованием в системе сильногигроскопичного нитрата кальция в результате реакций:

$$NH_4NO_3+H_3PO_4=NH_4H_2PO_4+NO_3,$$

$$2NH_4NO_3+Ca(H_2PO_4)_2=2NH_4H_2PO_4+Ca(NO_3)_2$$

при этом возможна потеря некоторой части азота.

Как и при получении сложно-смешанных удобрений основными факторами, ограничивающими использование в тукосмесях неаммонизированных суперфосфатов (простого и двойного), являются присутствие в них воды и свободная кислотность, сопряженное влияние которых может привести к ухудшению качества КРК-тукосмесей-к частичной или полной потере сыпучести и рассеваемостн.

Согласно первоначальной точке зрения [10], карбамид реагирует с монокальцнйфосфатом с образованием фосфата карбамида и дикальций-фосфата (реакция 6). Предполагалось, что эта реакция протекает не только в водных растворах, но и при взаимодействии твердых компонентов. Однако в результате последующих исследований сформулировалось новое представление о механизме взаимодействия карбамида и суперфосфата. Основная причина снижения сыпучести, повышения липкости и вязкости карбамида и суперфосфата связывается с образованием двойной соли карб-амидофосфата по реакции. Образование большой области существования стабильной фазы $Ca(H_2PO_4)_2$-$4CO(NH_2)_2$ было установлено в результате исследования системы CaO-P_2O_5-$CO(NH_2)_2$-H_2O. Помимо двойной соли в системе были обнаружены также $CaHPO_4$, $Ca(H_2PO_4)_2H_2O$, $CO(NH_2)_2$-H_3PO_4, $CO(NH_2)_2$ [11]. Двойная соль $Ca(H_2PO_4)_24CO(MH_2)_2$ -не единственная причина ухудшения физических

свойств смесей суперфосфата с карбамидом. Содержащийся в суперфосфате сульфат кальция реагирует с карбамидом с образованием двойной соли - уреагипса $CaSO_4 \cdot 4CO(NH_2)_2$, при этом также происходит дополнительное выделение воды [12].

С образованием отмеченных выше двойных солей и связывают слеживаемость смесей суперфосфата с карбамидом [13]. Несмотря на обоснованность такого подхода, он представляется недостаточно полным без учета влияния свободной кислотности суперфосфата на физические свойства тукосмесей. Свободная кислотность заслуживает внимания хотя бы потому, что она оказывает, как известно, существенное влияние на гигроскопические свойства суперфосфата.

В специальных модельных опытах, проведенных в НИУИФ, изучалось раздельное влияние возрастающих уровней влажности и свободной кислотности простого и двойного суперфосфатов и сопряженное влияние этих факторов на физические свойства NPK-тукосмеси с участием карбамида. Было отмечено, что уменьшение илн исключение действия одного из факторов-влажности нли свободной кислотности - положительно влияет на физические свойства тукосмесей, при этом уровень свободной кислотности оказывает существенное влияние на качество тукосмесей [14].

Образование двойной соли карбамидофосфата $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ можно предотвратить более глубоким высушиванием нли слабой аммониза-цией суперфосфата. Согласно литературным данным [11], смеси на основе глубоковысушенного двойного суперфосфата с участием карбамида сохраняют хорошие физические свойства при хранении.

Механизм аммонизации суперфосфата достаточно хорошо изучен н описан в ряде работ [15]. В соответствии с количеством вводимого аммиака процесс аммоннзации представляется в виде следующих последовательно протекающих реакций:

$$NH_4H_2PO_4 + CaSO_4 + NH_3 \text{ — } CaHPO_4 + (NH_4)_2SO_4,$$

$$2CaHPO_4 + CaSO_4 + 2NH_3 \text{ — } Ca_3(PO_4)_2 + (NH_4)_2SO_4.$$

Применительно к сухому тукосмешению положительный эффект заключается в том, что при слабой аммонизации (добавление до 2,5% аммиака) на поверхности частиц суперфосфата образуются защитные пленки из $NH_4H_2PO_4$ и $CaHPO_4$.

Диаммонийфосфат реагирует с суперфосфатом с высвобождением кристаллизационной воды в соответствии "с уравнением реакции

$$(NH_4)_2HPO_4 + Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O \text{ —> } CaHPO_4 + 2NH_4H_2PO_4 + H_2O. \quad (5)$$

Это служит предостережением для случаев, когда композиции суперфосфата с диаммонийфосфатом подлежат хранению [8-9].

Улучшение физических свойств NФK-тукосмесей на основе суперфосфата может быть достигнуто введением нейтрализующих добавок-мела, известняка, доломита, фосфоритной муки и др. Помимо нейтрализации свободной кислотности суперфосфатов тонкодисперсные добавки покрывают поверхность частиц и тем самым способствуют уменьшению непосредственного контакта

между ними. Однако использование тонко дисперсных нейтрализующих добавок в тукосмесях иа основе гранулированных компонентов нецелесообразно, так как это усложняет технологический процесс тукосмешения, увеличивает пылящие свойства тукосмесей и ухудшает санитарные условия в зоне обслуживания тукосмесительных установок, снижает концентрацию питательных элементов в готовых продуктах, способствует ретроградации усвояемой P_2O_5.

На важную роль двойной соли $CO(NH_2)_2$-NH_4C1 в слеживаемости сложных NPK-удобрений впервые было обращено внимание в работе [16]. С образованием этой соли связывают ухудшение физических свойств комплексных удобрений авторы работы [13].

Взаимодействие моноаммонийфосфата, карбамида и хлорида калия описывается реакциями

$$CO(NH_2)_2+NH_4C1 \rightarrow CO(NH_2)_2+NH_4C1.$$

Взаимодействие между $NH_4H_2PO_4$ н KC1 существенно ускоряется в присутствии $CO(NH_2)_2$. Обусловлено это тем, что двойная соль $CO(NH_2)_2$• NH_4C1 связывает NH_4C1 и реакция сдвигается вправо. Реакция ускоряется при низкой температуре и форсируется при низком содержании воды в системе. Объясняется это тем, что растворимость двойной соли $CO(NH_2)_2$ •NH_4C1 увеличивается с температурой и содержанием воды; при низких значениях температуры и влажности системы она стабильна [13].

Образование двойной соли $CO(NH_2)_2$•NH_4CI не происходит в смесях диаммонийфосфата, хлорида калия и карбамида, и это является хорошей предпосылкой для получения качественных сухих тукосмесей.

При смешении обычно рекомендуют пользоваться специальными диаграммами и таблицами смесимости [17]. Наряду с достоинствами эти диаграммы имеют ряд существенных недостатков, среди которых с практической точки зрения наиболее важными являются противоречивость рекомендаций разных авторов и несоответствие данных о совместимости некоторых тукосмесей в реальных условиях [18, 19]. В диаграммах отсутствуют обоснованные требования к показателям физико-химических и физико-механических свойств смешиваемых удобрений, которые для большинства из них не остаются постоянными, а изменяются в зависимости от способа получения, продолжительности и условий хранения до смешения. Для смесей, допускающих заблаговременное приготовление, отсутствуют требования к условиям и предельно допустимым срокам хранения. Рекомендации относятся к парным комбинациям, что затрудняет использование их при получении трехкомпонентных тукосмесей. В диаграммах не учитываются также изменения в ассортименте и достижения в улучшении качества удобрений [19].

Интенсивность взаимодействия между твердыми частицами удобрений зависит от степени их контакта, содержания влаги свободной кислотности и других факторов. Поэтому представляется более вероятным, что приведенные выше теоретические соображения справедливы в первую очередь для порошковидных смесей. В тукосмесях же на основе гранулированных удоб-

рений взаимодействие между компонентами происходит лишь в точках непосредственного контакта между частицами, поэтому отрицательный эффект химического взаимодействия должен проявляться значительно слабее или не проявляться совсем [20].

Сухие тукосмеси состоят из компонентов, индивидуальные свойства которых весьма разнообразны (табл. 13). Интеграция структурных элементов с различными индивидуальными свойствами обусловливает микрогетерогенность системы. Различия же в концентрации питательных веществ и неравномерность взаимного рассеивания компонентов даже в так называемых «уравновешенных» смесях приводит к тому, что реальные системы представляют собой макрогетерогенную среду, в которой избыток гранул одного или нескольких компонентов в единице объема неизбежно приводит к дефициту этих компонентов в других точках объема.

Если учесть, что в точках касания гранул неслеживающихся компонентов кристаллизационные процессы затруднены, то станет понятной причина дискретного характера прочностных свойств системы, препятствующая образованию сплошной сетки кристаллизационных контактов. Следовательно, можно рассчитывать, что при сопоставимых значениях влажности сухие смеси будут меньше слеживаться, чем сложные удобрения аналогичного химического состава [21].

Контрольные вопросы:

1. Современное состояние, тенденция развития сухого тукосмешения.
2. Физико-химические особенности смешивания твердых удобрений.
3. Как улучшить физические свойства тукосмесей на основе суперофосфата?
4. Опишите технологический процесс тукосмешения.

Лекция 12. Характеристика тукосмесительных установок

Технологический процесс тукосмешения состоит из следующих основных последовательно протекающих операций: подготовки удобрений к смешиванию, подачи их на дозирование, дозирования, смешивания, выгрузки готовых смесей в транспортные средства или разбрасыватели удобрений или же подачи на склад (насыпью или с предварительным затариванием).

Влажность удобрений определена по ГОСТ 20851.4-75, гигроскопические точки — эксикаторным методом по Пестову, слеживаемость по ГОСТ 21560.4-76, гранулометрический состав по ГОСТ 21560.1-76—1,82, статическая прочность гранул по ГОСТ 21560.2-76 - 2,82, сыпучесть - по скорости массового потока прн диаметре выпускного отверстия 20 мм. плотность — пикнометрическим методом в петролейном эфире и (насыпная) — по общепринятой методике.

Таблица 13 - Физико-химические и механические свойства минеральных удобрений

Удобрение	Влажность, %	Гигроскопическая точка при 25 °С, %	Слеживаемость, МПа	Содержание гранул 1—4 мм, %	Статическая прочность, МПа	Сыпучесть, $\frac{кг}{м^2 \cdot с}$	Плотность, кг/м³	
							пикнометрическая	насыпная
Аммиачная селитра	0,2—0,3	59—64	0,001—0,01	95—98	1,0—3,2	223—274	1 730	920—980
Карбамид	0,1—0,3	72—75	0—0,002	95—98	0,8—1,6	223—229	1 350	760—830
Суперфосфат:								
простой	2,7—3,6	64—68	0	90—93	1,0—2,3	191—217	2 560	950—1060
двойной	2,7—3,8	60—64	0	80—90	1,5—3,4	191—197	2 200	930—1030
Полифосфаты кальция	0,1—0,2	50—55	0	91—98	11,4—16,0	299—347	2 540	1060—1180
Суперфос	1,4—2,4	65—70	0	91—99	7,8—10,6	280—315	2 550	1020—1200
Хлорид калия:								
гранулированный прессованием	0,2—0,6	62—69	0,01—0,02	84—91	2,0—4,7	255—264	2 050	990—1120
крупнозернистый	0,2—0,5	68—74	0—0,04	45—66	—	319—382	1 920	1100—1250
Аммофос	0,4—0,8	68—74	0	95—99	3,0—11,0	223—248	1 800	990—1100
Аммофосфат	0,9—1,2	65—70	0	89—99	5,0—9,0	315—328	2 020	1050—1160
Диаммонийфосфат	0,6—0,9	70—75	0—0,01	98—99	7,0—9,0	258—287	1 700	920—102
Полифосфат аммония	0,4—1,3	58—65	0—0,02	74—98	4,0—10,5	204—229	1 800	840—9520
Нитрофос	0,6—1,0	58—61	0—0,1	95—96	3,0—10,0	178—191	1 850	1050—1156
Нитрофоска	0,6—1,4	57—61	0—0,05	97—98	3,5—12,5	226—242	2 030	1160—1290
Нитроаммофос	0,5—0,7	55—60	0,05—0,07	93—99	2,7—5,1	245—255	1 750	860—950
Нитроаммофоска	0,3—0,5	51—53	0,03—0,04	97—98	4,0—6,4	223—239	1 820	880—980
Диаммофоска	1,2—1,7	60—65	0,02	96—99	6,5—9,5	277—296	1 830	950—1050

Тукосмесительные установки (ТСУ) различаются по своему назначению, эксплуатационным особенностям и конструктивному исполнению (стационарного или передвижного типа), производительности, принципам организации грузопотоков горизонтальный, вертикальный, комбинированный) и работы основного оборудования (непрерывного или периодического действия), способам дозирования компонентов (массовый объемный), условиям энергоснабжения.

Чаще всего применяют установки периодического действия с массовым и объемным дозированием компонентов с барабанными и шнековыми смесителями; реже используют конусные, гравитационные и ленточные смесители. Стационарные ТСУ предназначены для получения широкого ассортимента двойных и тройных тукосмесей из гранулированных односторонних и неуравновешенных комплексных удобрений. Техническая характеристика стационарных ТСУ приведена в работе [19].

Общие требования, предъявляемые к оборудованию ТСУ, сводятся к обеспечению высокого качества смешения при минимуме энергетических затрат, минимальной разрушаемое гранул и сохранности гранулометрического состава компонентов.

Неблагоприятным свойством тукосмесей на основе гранулированных компонентов является способность их к сегрегации-перераспределению компонентов под влиянием различных факторов: образование конических куч в насыпях, вибрация и баллистическое действие, которые вызывают химическую неоднородность тукосмесей. Поэтому получение тукосмесей с минимальным уровнем химической неоднородности является одной из главных задач технологии сухого тукосмешения. Неоднородность тукосмесей зависит от многих факторов-физико-механических свойств (гранулометрического состава,

прочности гранул, плотности) смешиваемых удобрений, точности дозирования и качества смешения компонентов.

Неоднородность тукосмесей характеризуется величиной среднего арифметического отклонения от соотношения питательных веществ. Согласно агротехническим требованиям качество приготовления должно быть таким, чтобы в 10 пробах массой не менее 50 г, взятых от партии тукосмесей массой 3-4 т. среднее арифметическое отклонение от соотношения питательных веществ не превышало ±10% [22].

Для лабораторных исследований сегрегации и неоднородности, обусловленной образованием конических куч в насыпях, используют метод [23], основанный на анализе проб, подготовленных в специальном приборе. Проба тукосмеси через воронку ссыпается в прибор, где при помощи сегментов конусообразования масса разделяется на несколько частей. От каждой из этих частей отбирают показательную пробу и по результатам анализов проб (образцов) и обработки данных строится графическая зависимость распределения и определяется степень соответствия ее среднему значению гранулометрического или химического состава тукосмеси.

При помощи такого прибора было изучено' влияние размера, формы и плотности гранул компонентов на сегрегацию тукосмесей. Показано, что первостепенное влияние на неоднородность тукосмесей оказывает гранулометрический состав, точнее согласованность распределения отдельных фракций компонентов. Форма и плотность гранул имеют второстепенное значение. Таким образом, в формировании уровня качества тукосмесей гранулометрический состав компонентов играет не менее важную роль, чем химический состав. Чем однороднее требуется получить тукосмесь, тем ближе по гранулометрическому составу должны быть смешиваемые удобрения и тем точнее их следует дозировать и тщательнее смешивать.

Следует учитывать, что значение даже тщательно выполненных лабораторных исследований сегрегации тукосмесей не следует переоценивать, так как ввиду неопределенности границ аналогий данные лабораторных опытов нельзя использовать для экстраполяции уровня неоднородности смесей в практических условиях. Они дают лишь первое приближенное представление о возможных масштабах сегрегации тукосмесей в реальных условиях и ограниченно пригодны для обоснования требований к гранулометрическому составу компонентов сухого тукосмешения.

В табл. 14 приведены результаты исследования качества смешения и уровня неоднородности тукосмесей разного химического состава на базе суперфосфатов на разных этапах продвижения их по схеме ТСУ и в кузове транспортного средства при массовом дозировании компонентов в непрерывном технологическом процессе. Наихудшее качество смешивания *(V*=12,5-12,6%) свойственно системам, существенно различающимся не только по гранулометрическому составу, но и по концентрации питательных веществ компонентов (NM, $N_{аа}$, $P_с$, $К_{хк}$).

Таблица 14 - Неоднородность тукосмесей на стадиях получения, продвижения по схеме ТСУ и в кузове транспортного средства [19, 20]

Тукосмесь		Неоднородность, %			
состав	исходные компоненты	на выходе из смесителя	перед поступлением в бункер	в бункере	в кузове разбрасывателя или транспортного средства
11,8—11,8—11,8	$N_м$ $P_с$ $K_{хк}$	12,6	18,4	53,6	30,2
11,8—11,8—11,8	$N_м$ $P_с$ $K_{хг}$	8,3	9,3	26,1	22,1
10,9—10,9—10,9	$N_{аа}$ $P_с$ $K_{хк}$	12,5	17,9	57,5	35,0
10,9—10,9—10,9	$N_{аа}$ $P_с$ $K_{хг}$	9,7	10,7	36,5	29,0
16,3—16,3—16,3	$N_м$ $P_{сд}$ $K_{хк}$	10,4	11,9	50,2	37,2
16,3—16,3—16,3	$N_м P_{сд}$ $K_{хг}$	6,3	7,5	23,7	18,2
14,6—14,6—14,6	$N_{аа}$ $P_{сд}$ $K_{хк}$	7,8	9,6	49,4	41,8
14,6—14,6—14,6	$N_{эа}$ $P_{сд}$ $K_{хг}$	6,5	6,0	21,6	14,6

Примечание. NM - карбамид; $N_{аа}$ - аммиачная селитра; $P_с$ - простой суперфосфат; $P_{сд}$ - двойной суперфосфат; К $_к$ - хлорид калия крупнозернистый; $K_{хг}$ - хлорид калия гранулированный методом прессования.

Наилучшее качество смешивания (V = 6,3-6,5%) достигается при использовании компонентов, сближенных не только по гранулометрическому составу (1-4 мм), но и по концентрации питательных веществ ($N_{аа}$, $P_{сд}$, $K_{хг}$). Аналогичные или даже более низкие (V=3-5%) показатели качества смешивания свойственны и другим композициям NP-, РК- и NPK-тукосмесей на основе концентрированных фосфорсодержащих компонентов -аммофоса, диаммонийфосфата, нитроаммофоса.

В целом неоднородность тукосмесей возрастает по мере продвижения от смесителя до кузова транспортного средства. Наибольшая неоднородность, обусловленная сегрегацией в результате расслоения массы в конических образованиях, наблюдается в продукционном бункере-накопителе. При выгрузке смесей из бункера, заполнении и выравнивании массы в кузове транспортного средства или разбрасывателя минеральных удобрений происходит частичное усреднение иасыпей, и неоднородность тукосмесей снижается. Если же тукосмеси загружают в кузовные центробежные разбрасыватели или транспортные средства по прямоточной схеме, т. е. минуя бункер накопителя, то неоднородность композиций иа основе сближенных по гранулометрическому составу компонентов ие превышает 8-12%.

При правильно выбранном оптимальном режиме работы ТСУ непрерывного действия наиболее ответственными операциями, определяющими ход процесса смешивания, являются подготовка удобрений и своевременная подача их на дозирование и смешивание. Многолетний опыт получения тукосмесей разнообразного химического состава на ТСУ непрерывного действия РАОС НИУИФ свидетельствует, что при стандартных значениях влажности гранулированных удобрений обеспечивается

стабильность технологического тукосмешения. Наиболее стабильно дозируется гранулированный методом прессования хлорид калия, затем фосфорсодержащие компоненты-суперфосфат, аммофосфат, диаммонийфосфат, нитроаммофос. Менее стабильно вследствие высокой сыпучести и подвижности дозируется карбамид. Для производства тукосмесей в сельском хозяйстве предназначены тукосмесительные установки серийного производства УТС-30 и СЗУ-20. Краткая техническая характеристика этих установок, а также подготовленной к серийному производству новой установки УТМ-30 приведена в табл 15.

УТС-30 предназначена для получения двух-трехкомпоиентных тукосмесей в условиях прирельсовых и глубинных складов. Она представляет собой стационарную установку с приводом от электродвигателей. Основными узлами УТС-30 являются: подрамник, две рамы с продольными транспортерами, два бункера, каждый из которых разделен перегородкой на 2 отсека, смешивающее устройство, механизм привода смесителя и объемной дозировки. Компоненты смесей загружают в установку фронтальным погрузчиком ПФ-0,75.

СЗУ-20 предназначена для смешивания 2-3 видов минеральных удобрений в условиях внутрихозяйственного приготовления тукосмесей в колхозно-совхозных складах с одновременной загрузкой в прицепные разбрызгиватели или транспортные средства. Она представляет собой прицепную одноосную тележку с кузовом, разделенным иа три отсека двумя передвижными перегородками. Предварительное смешивание обеспечивается шнеком, доведение тукосмесей до требуемых кондиций при помощи специального устройства. Для загрузки смесителя удобрениями предусмотрен фронтальный погрузчик ПФ-0,75. УТМ-30 - установка непрерывного действия, предназначена для производства 2-3 "компонентных тукосмесей, на прирельсовых и глубинных складах. Более высокая, чем у УТС-30 и СЗУ-20, точность дозирования и меньшая неоднородность тукосмесей (не более ±10%) обеспечиваются путем коррекции объемного дозирования устройством весового контроля [3]. Высокая мобильность установки достигается размещением ее на колесной платформе. Предусмотрена возможность привода в действие рабочих органов не только от электроэнергии, но и от вала отбора мощности трактора. Технологический процесс тукосмешения на рассмотренных выше установках во многом сходен. Смешиваемые удобрения поочередно загружают в соответствующие отсеки бункеоов (УТС-30, СЗУ-20.) или бункера (УТМ-30) при помощи погрузчиков или грейферных кранов. В соответствии с принятой очередностью включают в работу транспортную систему, узлы дозирования и смешивания. Непрерывность технологического процесса достигается своевременной подачей компонентов на смешивание и транспортирование готовых смесей. Тукосмеси подают в машины для внесения удобрений в почву, в транспортные средства или же на склад. Для смешивания следует использовать однородные, хорошо сыпучие удобрения, поэтому для измельчения агломератов исходных компонентов, а также для растаривания затаренных азотных туков в технологической цепочке подготовки используют растариватель-измельчитель АНР-20 [25].

Таблица 15 - Техническая характеристика тукосмесительных установок

Показатели	УТС-30	СЗУ-20	УТМ-30
Тип	Стационарная	Передвижная	Передвижная
Производительность, т/ч	30	23	30
Способ дозирования компонентов	Объемный, заслонками	Объемный, заслонками	Объемный с весовой коррекцией
Смеситель	Двухвальный лопастной	Шнековый	—
Число бункеров	2	1	3
Емкость бункера, м³	6,7	3,25	6,45
Высота, м:			
погрузочная	1,98	1,90	2,10
разгрузочная	3,2*	2,3	2,8
Потребляемая мощность, кВт	15	11	11

* С учетом транспортера ПКС-80.

Опыт показывает, что при объемном дозировании компонентов не всегда удается обеспечить требуемое качество смесей, и неоднородность их часто превышает допустимый агрономическими требованиями предел ±10% [26]. Поэтому применение установок с объемным дозированием компонентов следует рассматривать лишь как первый этап в реализации технологии сухого тукосмешения. Более перспективно (с точки зрения обеспечения требуемого качества тукосмесей и использования всех потенциальных возможностей метода) производство тукосмесей на базе стационарных ТСУ с массовым дозированием компонентов.

Используемые в США стационарные ТСУ существенно различаются по своей конструкции, компоновке оборудования принципам действия, способам дозирования и типам смесителей. Конструктивные особенности установок США регулярно освещаются в литературе и являются предметом внимания ряда авторов [4, 5]. Наибольшее распространение. получили установки периодического действия с массовым дозированием компонентов.

Смешиваемые удобрения поступают в саморазгружающихся вагонах типа «Хоппер». Из траншеи удобрения шнековым транспортером подают в вертикальный элеватор, из которого по распределительным тукопроводам сгружают в соответствующие отсеки емкостью 600-800 т. Из отсеков погрузчиком удобрения загружают в приемник вертикального ковшового элеватора, который через распределитель подает их в одно из четырех отделений бункера для компонентов. Для отделения комков слежавшихся удобрений на некоторых установках имеются специальные решетки; агломераты подвергают дроблению. Каждое удобрение поочередно дозируют на весах п загружают в барабанный смеситель периодического действия. Емкость смесителя 2-6 т,

время смешения 2-4 мин. Тукосмесь вертикальным элеватором подают в продукционный бункер, откуда по мере необходимости гравитационно выгружают в разбрасыватели. Работа ТСУ повторяется циклически таким образом, что пока одна порция удобрений смешивается, другая в это время взвешивается.

В научных исследованиях и проектно-конструкторских разработках особое внимание обращено на изыскание эффективных приемов уменьшения сегрегации тукосмесей в процессе их производства,транспортирования и внесения в почву Главный упор при этом делают на оптимизацию гранулометрического состава смешиваемых удобрений, правильный выбор режима тукосмешения, установку в наиболее опасных с точки зрения сегрегации точках технологических схем специальных антисегрегирующих устройств - ячеистых делителей, формирователей потока, гибких тукопроводов для распределения тукосмесей в транспортных средствах Особенно важное значение антисегрегирующим устройствам придается тогда, когда смеси затаривают в мешки, а также при введении в смеси микроэлементов и пестицидов.

В последнее время принципиально новое смесительное оборудование не создается, но постоянно модернизируется существующее оборудование. Все более широкое применение в конструкциях ТСУ находят коррозионностойкие материалы-нержавеющие стали, стекловолокно, пластмассы.

Отличительной особенностью современного этапа развития сухого тукосмешения является все более широкое введение в тукосмеси микроэлементов и пестицидов. Их можно вводить в смеси в виде гранул, в порошковидном или жидком состоянии. Задача равномерного распределения порошков в среде гранулированных компонентов решается путем использования специальных связующих добавок (масел, раствора фосфата аммония, карбамид-фосфата аммония и др.). При выборе марок тукосмесей в соответствии с обеспеченностью почв питательными веществами широко используют электронно-вычислительную технику.

В Великобритании и ФРГ не только успешно использовали, но в значительной степени развили и дополнили систему «балк-блэндинг» с учетом сложившейся инфраструктуры реализации и ассортимента минеральных удобрений.

Если порошковидные смеси в ФРГ являются традиционной составляющей ассортимента минеральных удобрений, то тукосмеси на основе гранулированных компонентов, получаемые по системе «балк-блэндинг», являются относительно новым направлением удовлетворения потребности сельского хозяйства в комплексных удобрениях [4-7]. Тукосмесительные установки максимально приближены к районам использования тукосмесей и размещены в основном в Рейнской области, где около 70% удобрений сельское хозяйство получает в незатаренном виде и велика потребность в удобрениях разнообразных марок, удовлетворить которую за счет сложных удобрений невозможно.

Примечательно, что потребителей не смущает невысокое, особенно по гранулометрическому составу, качество смешиваемых удобрений. Сближение компонентов по гранулометрическому составу признается целесообразным, но вместе с тем считается, что эффект от однократного внесения всей композиции питательных веществ в требуемом соотношении перекрывает определенное качественное несовершенство тукосмесей. Своеобразен и состав NPK-тукосмесей в ФРГ: основной фосфорсодержащей компонентной базой являются продукты азотнокислотного разложения фосфатов. Предполагают, что в ФРГ сухое тукосмешение будет получать все более широкое распространение [5] благодаря агрохимическим, организационно-хозяйственным и экономическим преимуществам этого метода.

Таблица 16 – Материальный баланс получения тукосмеси %.

Тукосмесь		Неоднородность, %			
состав	исходные компоненты	на выходе из смесителя	перед поступлением в бункер	в бункере	в кузове разбрасывателя или транспортного средства
11,8—11,8—11,8	$N_м$ $P_с$ $K_{хк}$	12,6	18,4	53,6	30,2
11,8—11,8—11,8	$N_м$ $P_с$ $K_{хг}$	8,3	9,3	26,1	22,1
10,9—10,9—10,9	$N_{аа}$ $P_с$ $K_{хк}$	12,5	17,9	57,5	35,0
10,9—10,9—10,9	$N_{аа}$ $P_с$ $K_{хг}$	9,7	10,7	36,5	29,0
16,3—16,3—16,3	$N_м$ $P_{сд}$ $K_{хк}$	10,4	11,9	50,2	37,2
16,3—16,3—16,3	$N_м P_{сд}$ $K_{хг}$	6,3	7,5	23,7	18,2
14,6—14,6—14,6	$N_{аа}$ $P_{сд}$ $K_{хк}$	7,8	9,6	49,4	41,8
14,6—14,6—14,6	$N_{аа}$ $P_{сд}$ $K_{хг}$	6,5	6,0	21,6	14,6

Контрольные вопросы:

1. Какие минеральные удобрения получают в тукосмешений?
2. Основные отличия сложно-смешанных удобрений от сложного.
3. Назовите часто используемые компоненты в производстве сложно-смешанных удобрений.

Лекция 13. Процессы производства сложно-смешанных удобрений

Основным отличием сложно-смешанных удобрений от сложных является использование в качестве фосфорсодержащих компонентов твердых солей фосфорной кислоты в порошковидной или микрогранулированной форме. Для приготовления сложно-смешанных удобрений (ССУ) могут быть использованы самые различные азот-, фосфор- и калийсодержащие соединения; наиболее часто используются следующие компоненты. Фосфатные компоненты:

фосфат аммония (42-55% P_2O_5);

монокальцийфосфат в форме простого и войного суперфосфатов («20 и 43-46% P_2O_5 соответственно);

дикальдийфосфат-преципитат («35% P_2O_5).

Азотные компоненты:

фосфат аммония (10-12% N);

аммиачная селитра-нитрат аммония («35% N);

сульфат аммония («20% N);

карбамид («45% N).

Калийные компоненты:

хлорид калия (58-60% K_2O);

сульфат калия (54% K_2O).

Использование в качестве исходного фосфорсодержащего компонента фосфатов аммония дает возможность применять в производстве сложно-смешанных удобрений любые азотные компоненты. При использовании простого или двойного суперфосфата применение карбамида в качестве исходного азотного компонента вызывает трудности, связанные с плохими физико-механическими свойствами конечного продукта, обусловленными высвобождением кристаллизационной воды монокальций-фосфата при образовании аддукта $Ca(H_2PO_4)_2$-$4CO(NH_2)_2$. Использование аммиачной селитры в сочетании с суперфосфатами подобных осложнений не вызывает.

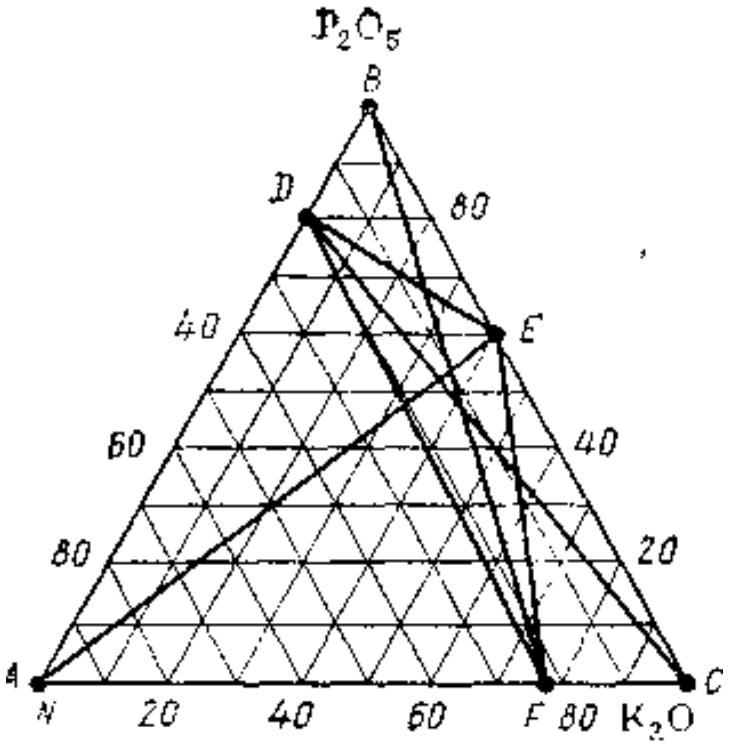


Рисунок 36 - Диаграмма для определение *mm* состава удобрений, которые могут I быть получены из моноаммонийфосфа-I та, монокалийфосфата и азотнокисло-I го калия, а также при сочетании указанных компонентов с компонентами, I содержащими один питательный элемент

Изменяя соотношение вводимых компонентов, можно получать ряд марок сложно-смешанных удобрений. Замена части твердых фосфатных солей фосфорной кислотой позволяет регулировать влажностно-температурный режим в грануляторе. Последнему также способствует замена части сульфата аммония на серную кислоту. Для определения возможности приготовления сложно-смешанных удобрений заданного состава применяется метод треугольных диаграмм.

Допустим, что необходимо получить удобрение из аммофоса (48% P_2O_5 и 12% N), монокалийфосфата (52,2% P_2O_5 и 34,6% K_2O) и нитрата калия (13,9% N и 46,6% K_2O). На треугольной диаграмме (рис. 36) точка *D* соответствует аммофосу, точка *E*-монокалийфосфату и точка *F*- нитрату калия: Таким образом, на основе этих компонентов могут быть получены сложно-смешанные удобрения, точки составов которых лежат внутри треугольника *DEF.* Аналогично могут быть построены треугольники, соответствующие сочетанию любых из этих компонентов с одинарным азотным, фосфорным или калийным удобрением.

Если сложно-смешанные удобрения получают из компонентов, содержащих по два питательных элемента, то масса каждого из компонентов, необходимая для получения 1 т удобрения, может быть рассчитана по уравнениям:

$$X = (1000b'c'A + a'cB - a'b'C)/(ab'c' + a'bc),$$

$$Y = (1000B - bX)/b',$$

$$Z = (1000C - cY)/c',$$

где *A, B, C*-содержание N, P_2O_5, K_2O в сложно-смешанном удобрении, %; *X*-масса компонента, содержащего *a* % N и *Ь* % P_2O_5; У-масса компонента, содержащего *b'* % P_2O_5 и *c* % K_2O; *1* - масса компонента, содержащего *c* % K_2O и *a'* % N.

Для упомянутого случая получения ССУ из аммофоса, монокалийфосфата и нитрата калия масса каждого компонента (в кг) будет равна:

$$X = \frac{1000 \cdot 52,2 \cdot 46,6A + 13,9 \cdot 34,6B - 13,9 \cdot 52,2C}{12 \cdot 52,2 \cdot 46,6 + 13,9 \cdot 48 \cdot 34,6} =$$

$$= \frac{1000 \cdot 2432,5A + 480,9B - 725,6C}{52275,3};$$

$$Y = (1000B - 48X)/52,2; \quad Z = (1000C - 34,6Y)/46,6.$$

Формулы для расчета массы исходных материалов приведены в табл.17.
Если сложно-смешанные удобрения получают из компонентов, содержащих только один питательный элемент, то масса (в кг) компонентов, необходимых для получения 1 т данной марки, может быть рассчитана по следующим уравнениям:

Здесь *X*— масса материала, содержащего *a* % N и *Ь* % P_2O_5; У—масса материала, содержащего *Ь'* % P_2O_5 и *c* % K_2O; *Z* — масса материала, содержащего *c'* % K_2O и a' % N; $A_{!N}$ — масса материала, содержащего *a"* %

$N \backslash M_{p\ 0}$ —масса материала,

J=1000Л/а, У=1000В/Ь, Z=1000С/с,

где *X*, У, Z-масса компонентов, входящих в 1 т удобрения; *A, B, C*-со простого суперфосфата (20% P_2O_5), аммиачной селитры (34,5% N)

Для получения 1 т удобрения необходимо добавить балласт в количестве 1000-(500+300+167)=43 кг.

Сумма *X+Y+Z* не может быть более 1000 кг. Совершенно очевидно, что нельзя приготовить высококонцентрированные удобрения из низко концентрированных исходных компонентов. Так, ССУ состава 7:22:11 не может быть получено на основе сульфата аммония, простого суперфосфата и хлорида калия без добавки двойного суперфосфата или фосфата аммония.

Сложно-смешанные удобрения с одинаковым соотношением питательных веществ могут быть получены на основе различных исходных компонентов. Так, удобрение с соотношением N : P_2O_5: K_2O= 1:1:1 может быть получено на основе как простого суперфосфата, так *и* порошковидного аммофоса. Естественно, эти удобрения будут отличаться содержанием питательных веществ (11:21:11 и 17:17:17 соответственно).

Как указывалось, на процесс грануло образования всех видов удобрений, в том числе и сложно-смешанных, оказывают влияние химический и фракционный состав исходного сырья, температура, соотношение между жидкой и твердой фазами, конструкция и тип гранулятора.

Основное влияние на размер гранул при прочих равных условиях оказывает соотношение между жидкой и твердой фазами. Наибольший выход товарной фракции (частиц размером 1-4 мм) из гранулятора обеспечивается в сравнительно узком диапазоне влагосодержания, величина которого. уменьшается с повышением растворимости твердой фазы. Растворимость моноаммонийфосфата выше, чем монокальцийфосфата поэтому процесс гранулирования ССУ на основе аммофоса следует проводить при меньшей влажности, чем в случае получения удобрения с тем же соотношением N:P_2O_5 на базе простого суперфосфата (рис. 37). Увеличение температуры приводит к возрастанию растворимости, поэтому для поддержания постоянной величины Ж:Т требуется вводить меньше жидкой фазы. Определение оптимальных параметров процесса гранулирования, проведенное методом планирования экспериментов Бокса-Уильсона [3], показало, что при получении удобрения на основе аммонизированного суперфосфата и аммиачной селитры с соотношением N : P_2O5: K_2O= 1:1: 0 в барабанном грануляторе оптимальными являются: влажность 11,48%, скорость вращения барабана 13,2 об/мин, угол наклона барабана 2,8°, степень заполнения барабана 11,2%. При этом выход товарной фракции составляет 81,32%. Для удобрения этой же марки на основе аммофоса и аммиачной селитры максимальный выход товарной фракции, равный 72,1%, обеспечивается при влажности 10,3%, скорости барабана 11,6 об/мин, угле наклона 2, Г и степени заполнения 10,8%.

Таблица 17- Формулы для расчета массы исходных материалов, необходимых для приготовления 1 т сложно-смешанных удобрений состава A:B:C

Смесь	X	Y	Z	M_N	M_{K_2O}	$M_{P_2O_5}$
$X+Y+M_{K_2O}$	$\frac{1000A}{a}$	$\frac{1000B-bX}{b}$	—	—	$\frac{1000C-cY}{c''}$	—
$X+Y+M_N$	$\frac{1000B-b'Y}{b}$	$\frac{1000C}{c}$	—	$\frac{1000A-a'X}{a''}$	—	—
$X+Y+M_{P_2O_5}$	$\frac{1000A}{a}$	$\frac{1000C}{c}$	—	—	—	$\frac{1000B-bX-b'Y}{b''}$
$Y+Z+M_N$	—	$\frac{1000B}{b'}$	$\frac{1000C-cY}{c'}$	$\frac{1000A-a'Z}{a''}$	—	—
$Y+Z+M_{P_2O_5}$	—	$\frac{1000C-c'Z}{c}$	$\frac{1000A}{a'}$	—	—	$\frac{1000B-b'Y}{b''}$
$Y+Z+M_{K_2O}$	—	$\frac{1000B}{b'}$	$\frac{1000A}{a'}$	—	$\frac{1000C-cY-c'Z}{c''}$	—
$Z+X+M_{K_2O}$	$\frac{1000B}{b}$	—	$\frac{1000A-aX}{a'}$	—	$\frac{1000C-c'Z}{c''}$	—
$Z+X+M_N$	$\frac{1000B}{b}$	—	$\frac{1000C}{c'}$	$\frac{1000A-a'Z-aX}{a''}$	—	—
$Z+X+M_{P_2O_5}$	$\frac{1000A-a'Z}{a}$	—	$\frac{1000C}{c'}$	—	—	$\frac{1000B-bX}{b''}$

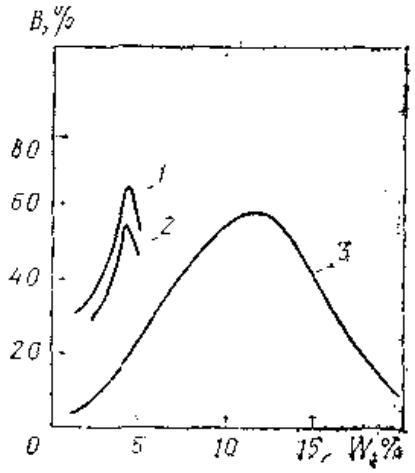


Рисунок 37 - Зависимость выхода фракции +1-4 мм (B) от влажности шихты (W) для ССУ с соотношением N : P_2O_5: K_2O=1 : 1 : 1 на основе различных компонентов

1-аммофос на основе ЭФК из фосфоритов Каратау; 2-то же, из апатитового концентрата; 3 - простой суперфосфат

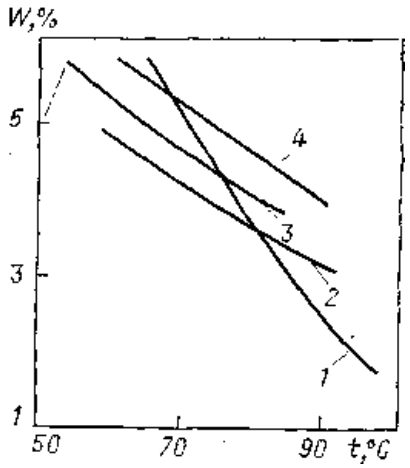


Рисунок 38 - Зависимость влажности шихты (W) от температуры It).
Соотношение N: P_2O_5: K_2O в ССУ:
1, 4-1 : 1,5: 1; 2, 3-1:1 н 1р Аммофос на основе ЭФК: 1, 2-т фосфоритов Каратау;

Необходимая кратность ретура может быть рассчитана исходя из водного баланса процесса:

$$W_{прих} = W_{расх}, \qquad (X.5) \qquad W_{прих} = W_c G_c + W_р G_р + W_п,$$

$$W_{расх} = [(G'_c + G'_р)/(1 - W_ш)]W_ш,$$

где We, W,, *W*ш-влажность сырья, ретура, шихты, доля процента;

$$W_c G_c + W_р G_р + W_п = [(G'_c + G'_р)/(1 - W_ш)]W_ш.$$

После ряда преобразований получим уравнение

$$G_р = [G_c(W_c - W_ш) + W_п(1 - W_ш)]/(W_ш - W_р).$$

G_c, G_P - масса сырья, ретура, кг; $W_п$ - масса пара, кг; G'_c, $G'_Р$ - масса сухого сырья, ретура (кг). Отсюда

Зная количество и влажность загружаемого сырья, влажность ретура, оптимальную влажность гранулирования, можно определить требуемое количество ретура.

Пример расчета. В гранулятор поступает 100 кг аммофоса влажностью 0,3%; 129,1 кг 90%-ного раствора аммиачной селитры; 87,7 кг хлорида калия влажностью 1% и ретур влажностью 1%; оптимальная влажность гранулирования 4%. Получение однородных по составу частиц (гранул), а также их качество зависят от конструкции гранулятора. На ход кривых зависимости температуры процесса от влажности оказывает влияние тип гранулятора. В мощных смесителях, работающих на малых скоростях, гранулирование ведут при более низких температурах и влажностях по сравнению со смесителями, работающими на больших скоростях.

В промышленности реализовано несколько схем гранулирования сложно-

смешанных удобрений: в аппарате барабанного типа; в аммонизаторе-грануляторе; в тарельчатом грануляторе; в двухвальном смесителе; методом прессования с последующим дроблением прессованной плитки.

Отличительной особенностью получения сложно-смешанных удобрений с использованием барабанных и тарельчатых гранулятор является использование отдельных аппаратов для смешения компонентов, нейтрализации свободной кислотности суперфосфатов (в случае необходимости) и гранулирования. При этом твердые компоненты подаются обычно в смеситель, а растворы (расплавы) и вода-в гранулятор.

Возможный вариант осуществления подобного процесса с барабанным гранулятором показан на рис. 39. В отдельных случаях, при использовании в качестве исходного фосфорсодержащего компонента фосфатов аммония с pH менее 4 и подаче в гранулятор концентрированной серной или фосфорной кислот тепла химической реакции хватает для удаления остаточной влаги, что позволяет исключить из технологической схемы стадию сушки.

В нашей стране большее распространение получили процессы получения сложно-смешанных удобрений с гранулированием в аммонизаторе-грануляторе и методом прессования.

Преимуществом метода гранулирования в аммонизаторе-грануляторе является то, что аммонизаторы-грануляторы (АГ) дают возможность получать гранулы высокой прочности, обеспечивают достаточно равномерное смешение компонентов. Кроме того, в АГ процесс гранулирования сопровождается экзотермической реакцией нейтрализации, что позволяет значительно сократить энергозатраты на удаление влаги из гранул. За счет тепла нейтрализации свободной кислотности аммиаком в АГ развивается температура до 95°С, достаточная для пластификации шихты. В случае необходимости в АГ подают водяной пар, позволяющий регулировать влажность и температуру шихты. Иногда вместо аммиака вводят водно-аммиачные растворы некоторых солей или аммиачную воду.

Из реакций видно, что при аммо-низации монокальцийфосфата содержание водорастворимой формы P_2O_5 уменьшается до 65-70% от его общего содержания в простом суперфосфате и до 50% от усвояемой при аммонизации двойного суперфосфата. С целью повышения содержания водорастворимой формы P_2O_5 до 90% от усвояемой при получении ССУ вводят небольшие количества серной кислоты и аммиака или сульфата аммония. В результате протекания реакций

$$Ca(H_2PO_4)_2+2NH_3+H_2SO_4+H_2O = CaSO_4.H_2O +2NH_4H_2PO_4,$$
$$Ca(H_2PO_4)_2+(NH_4)_2SO_4-H_2O == CaSO_4-H_2O+2NH_4H_2PO_4$$

увеличивается доля водорастворимой P_2O_5 в удобрении.

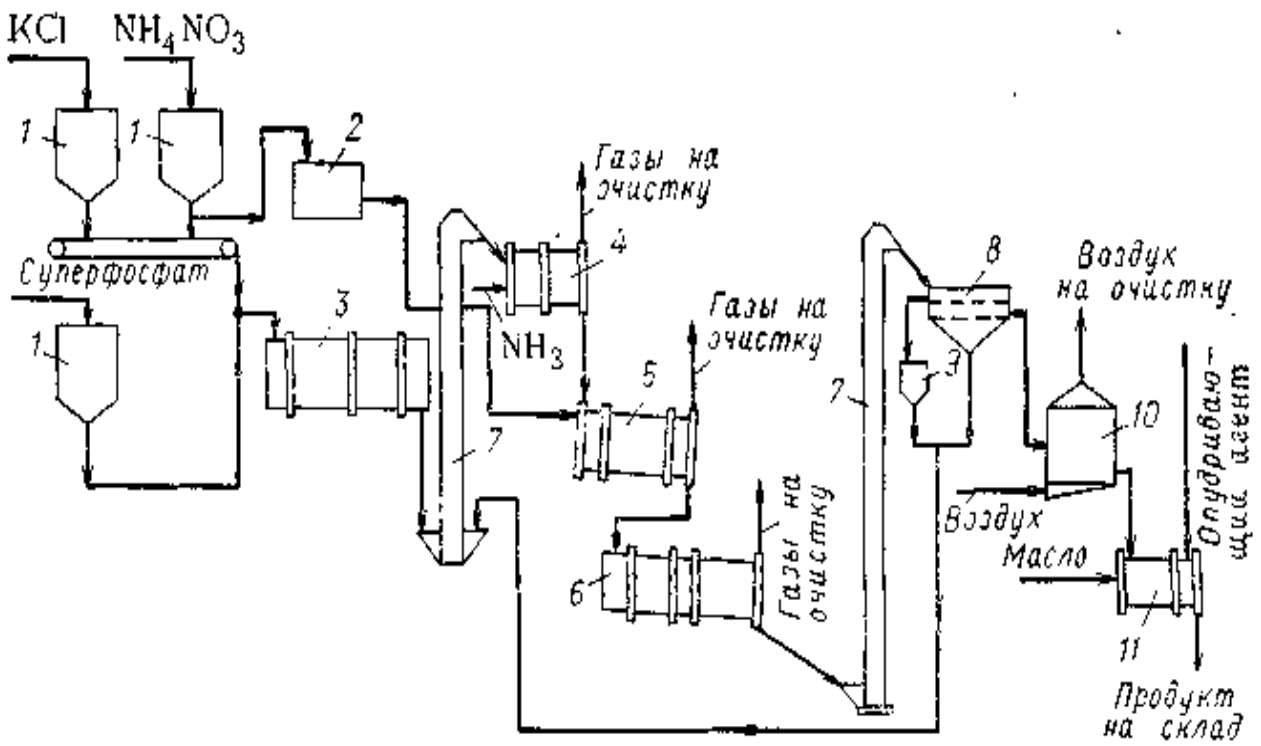


Рисунок 39 - Схема производства сложно-смешанных удобрений с барабанным гранулятором:

1-бункер; *2*-плавитель; *3* - смеситель; *4* - нейтрализатор; *5* - гранулятор; *6*-сушильный барабан; 7-элеватор; *8* - грохот; 3-дробилка; *10* - охладитель; *11* – барабанный

Кроме того, для повышения суммы питательных веществ в удобрениях можно вводить дополнительное количество экстракционной фосфорной кислоты. При получении удобрения с соотношением 1 : 1 : 1 на основе простого суперфосфата содержание питательных веществ может быть повышено до 42-43%. Принципиальная схема процесса получения ССУ показана на рис. 40.

Сыпучие порошковидные компоненты из бункеров 1через дозаторы *2* поступают в шиек *3,* откуда их подают в аммонизатор-гранулятор *7.* При получении ССУ типа нитроаммофоски туда же подают плав аммиачной селитры из плавителя *4.* В случае получения ССУ на основе суперфосфатов в гранулятор *7* вводят серную кислоту и аммиак. Для обеспечения необходимой влажности шихты предусмотрена подача в гранулятор воды. Гранулы из АГ направляют в сушильный барабан *8,* откуда они поступают на грохот *9.* Крупную фракцию измельчают в дробилке *10;* дробленый материал вместе с мелкой фракцией в качестве ретура возвращают в процесс. Готовый продукт охлаждают в холодильнике *11* и направляют на затарку. Газы, выходящие из гранулятора и сушильного барабана, подвергают сухой очистке в циклонах и мокрой очистке в скрубберах, орошаемых водой.

При получении удобрений на основе суперфосфата шихта на выходе из аммонизатора-гранулятора имеет влажность 5-6%. В сушильном барабане испаряется 50-60% влаги (от введенной в процесс); влажность высушенного продукта 1-1,5%.

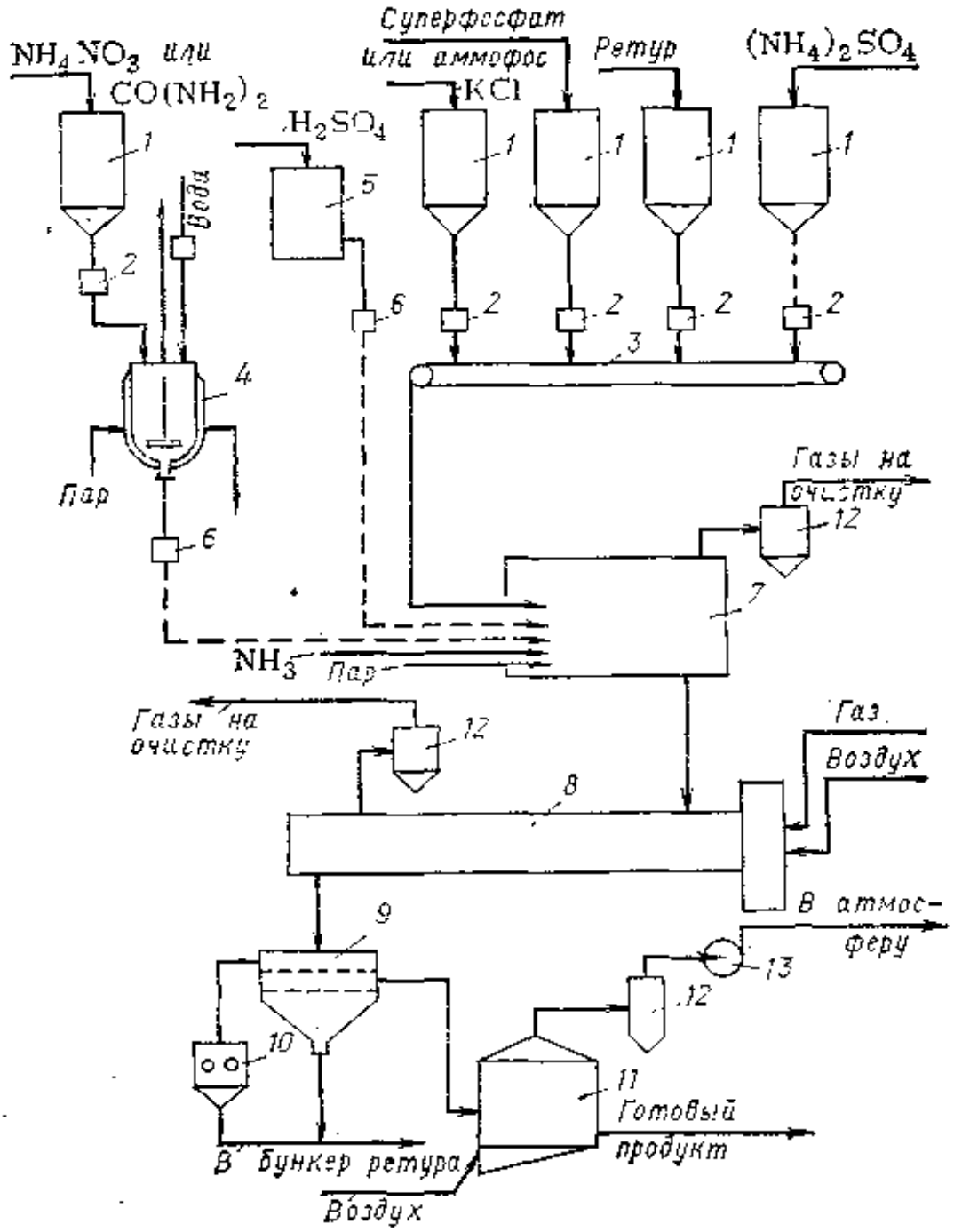


Рисунок 40 - Схема производства сложно-смешанных удобрений с аммонизатором-гранулятором:

1-бункер; 2, 6-дозаторы-. 3-шнек; 4 - плавитель-, 5 - бак для серной кислоты; 7-аммонизатор-гранулятор; 8-сушильный барабан; 5 — грохот; 10 - дробилка; 11— холодильник; 15 —циклон; 13 — вентилятор

Ниже приведены расходные коэффициенты при получении тройного удобрения марки 1 : 1 : 1 на основе суперфосфата и аммофоса (в кг на 1 т продукта):

Состав удобрения	10,5:10,5:10,5	16:16:16
Суперфосфат из апатита (19% P_2O_5) . .	554,3	—
Аммофос (50% P_2O_5, 12% N)	—	385
Аммиак (100% NH_3)	22,7	10
Серная кислота (мнг)	26,6	27
Аммиачная селитра (99,5% NH_4NO_3) . .	255,3	313
Хлорид калия (95% KCl)	175,7	270

Сложно-смешанные удобрения на основе простого суперфосфата содержат до 35% питательных веществ, на основе ' двойного суперфосфата до 48% и на основе аммофоса до 60%. ССУ на базе порошковидного аммофоса, аммиачной селитры, хлорида калия являются достаточно прочными и мало слеживающимися. Удобрения, полученные на базе суперфосфатов, сульфата аммония, хлорида или сульфата калия, относятся к слабо слеживающимся, но склонным к уплотнению продуктам.

Метод прессования дает возможность получать комплексные I удобрения различных марок в широком диапазоне соотношения питательных веществ. Существующие методы получения гранулированных удобрений на основе пульпы и плавов включают стадию сушки продукта. При этом возникает необходимость в очистке значительных количеств отходящих газов, что приводит к увеличению капитальных затрат. Использование метода прессования для получения удобрений позволяет исключить стадию сушки, уменьшить количество отходящих газов, а следовательно, упростить стадию очистки.

Преимущества этого метода наиболее отчетливо видны при получении удобрений, которые могут разлагаться при повышенных температурах (например, карбамида или комплексных удобрений на его основе). Методом прессования можно получать комплексные удобрения на основе суперфосфата, аммофоса, хлорида калия, сульфата аммония, аммиачной селитры, карбамида и др. Гранулируемость продуктов оценивается по коэффициентам гранулируемое K_1 (характеризует уплотняемое,) и K_2 (характеризует формуемость). В табл. 18 приведены параметры гранулируемое некоторых минеральных удобрений, а также даны рекомендации по выбору метода гранулирования. Как видно из табл. 18, при низких температурах и влажностях удобрения имеют низкие коэффициенты гранулируемое, и для их гранулирования возможно применять метод прессования. Увеличение влажности приводит к возрастанию коэффициентов гранулируемое™ в несколько раз. К таким же результатам приводит и повышение температуры. При этом целесообразно применять методы гранулирования, требующие для образования гранул меньших напряжений (например, окатывание).

На процесс уплотнения оказывают влияние ряд таких факторов, как давление, влажность шихты, условия вызревания прессовок, поверхностно-активные добавки (ПАД), аэродинамика порошков (сыпучесть).

Давление оказывает влияние на структуру полученных прессовок (рис. 41), от которой зависит их прочность Зависимость пористости и прочности прессовок от влажности прессуемой шихты имеет экстремальный характер (рис. 42).

Таблица 18 - Коэффициенты гранулируемом удобрений при 20°С

Удобрение	Влажность, %	Коэффициенты гранулируемости		Целесообразный метод гранулирования
		K_1	K_2	
Смесь хлорида калия и ретура суперфосфата:				
простого	2,4	1,0	0,016	Прессование
двойного	2,0	0,9	0,019	
Карбоаммофоска	1,0	0,8	0,032	
Двойной суперфосфат	2,8	0,9	0,020	
	16,0	10	0,2	Окатывание

Поверхностно-активные добавки (ПАД) уменьшают вязкость малопластичных и непластичных порошков и повышают их способность к уплотнению. При введении некоторых ПАД (моно-метилолмочевины, диметилолмочевины и др.) повышается пластичность порошков и, соответственно, прочность гранул.

На рисунке 43 приведена технологическая схема получения удобрений типа карбоаммофоски методом прессования.

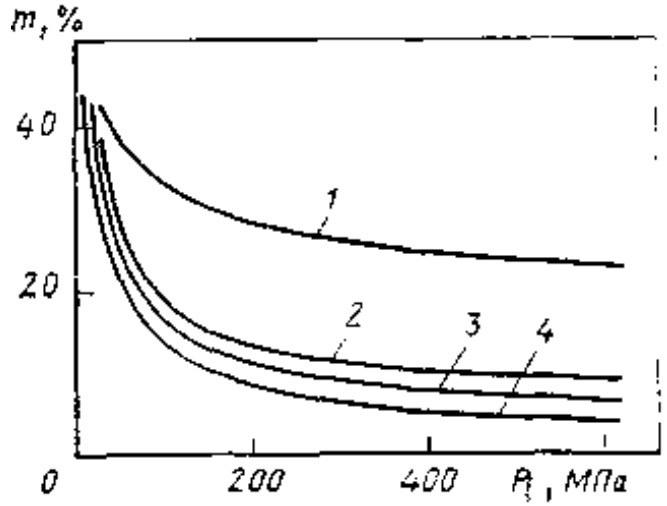


Рисунок 41 - Зависимость пористости прессовок *(m)* от давления уплотне-
1- хлорид калия; 2-карбамид; *3* - орто-фосфат аммония; *4* - смесь этих солей

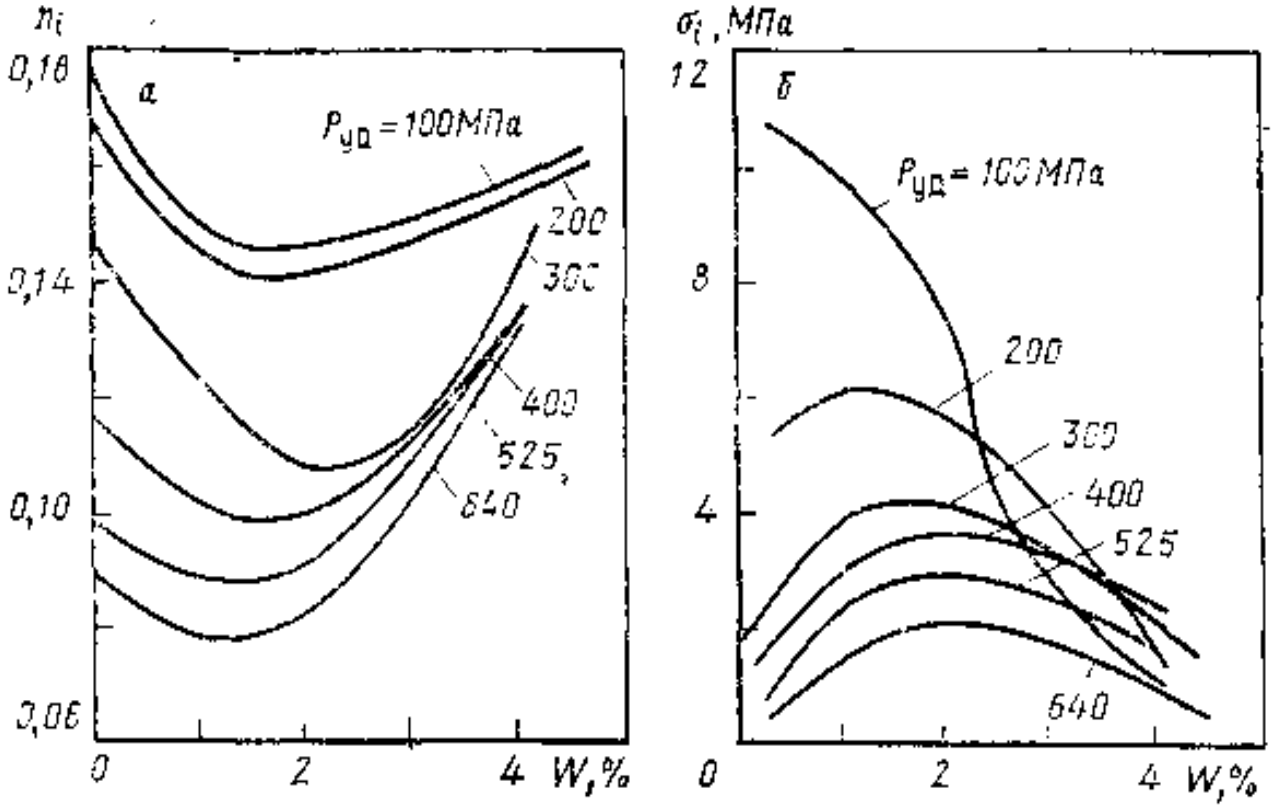


Рисунок 42 - Зависимость пористости *(лt)* и прочности (а,) прессовок РК-удобре-ний от влажности *(*IF*)* при различном давлении прессования *(Руд)*

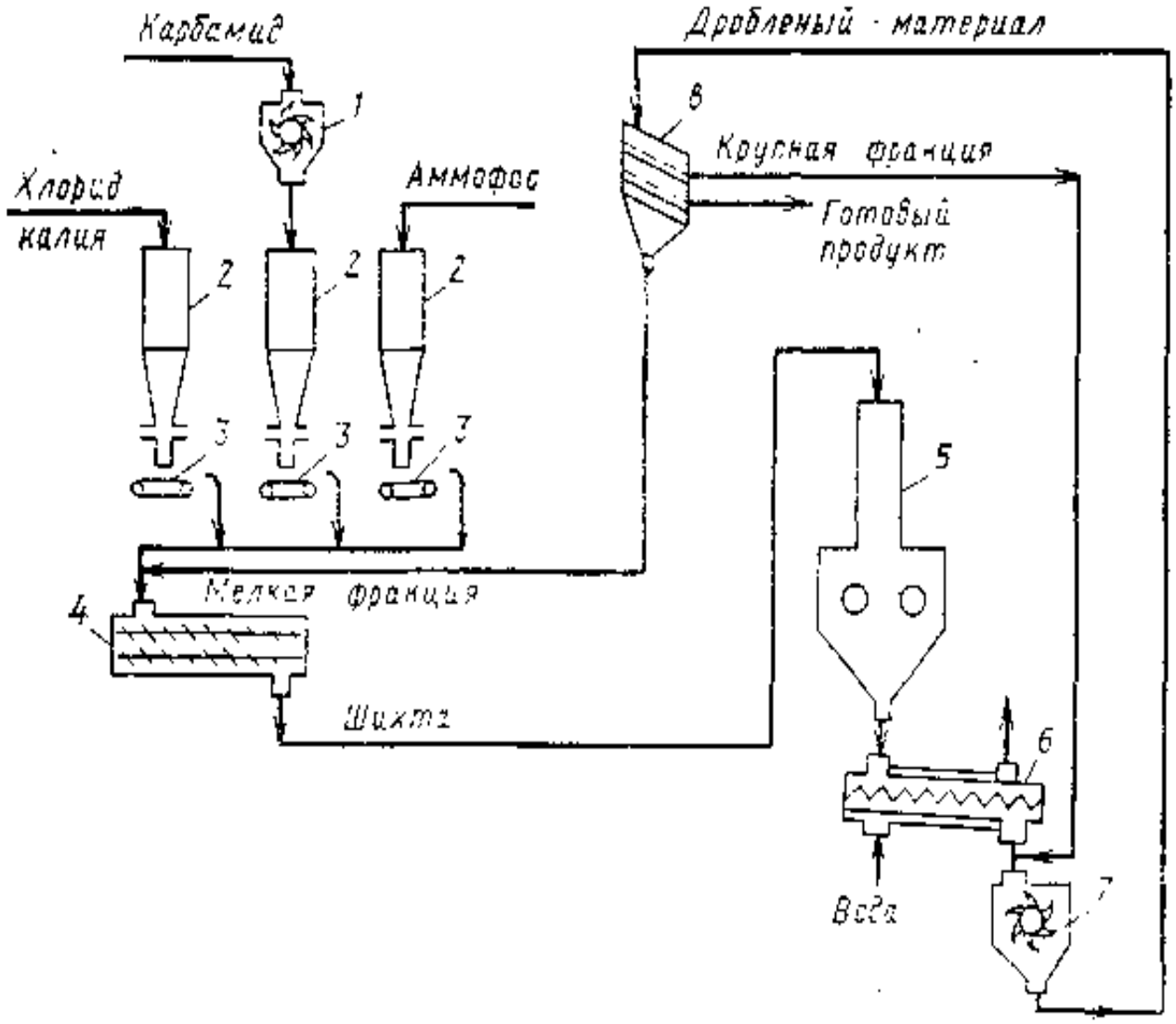


Рисунок 43 - Схема производства удобрений методом прессования:
1, 7-дробилки; *2*- бункеры; *3*- дозаторы; *4* - смеситель; 5 - вальдевый уплотнитель: б — вызреватель; *8* — грохот

Аммофос, хлорид калия и предварительно измельченный в дробилке *1* карбамид подают в смеситель *4.* После смешения шихта влажностью 0,3% поступает на прессование в вальдевый уплотнитель *5.* Полученные прессовки охлаждают в шнеке-вызревателе *6* в течение 10-15 мин, дробят в дробилке 7, затем они проходят систему грохочения *8.* Готовую фракцию (1,0-3,2 мм) подают на затаривание, крупную (более 3,2 мм)-на повторное дробление, мелкую (менее 1,0 мм) -на смешение с исходными компонентами.

Таблица 19 - Свойства сложно-смешанных

Продукт	Влажность, %	Механическая прочность, МПа	Пористость	Слеживаемость, КПа	Гигроскопичность	
					коэффициент гигроскопичности, моль/(кг·ч)	гигроскопическая точка, %
Фосфорно-калийная смесь на основе простого суперфосфата и хлорида калия ($P_2O_5 : K_2O$ = 14 : 14)	0,8—1,5	6,1—7,8	0,031	<7	0,7	85
Карбоаммофоска — смесь аммофоса, карбамида и хлорида калия (N : P_2O_5 : K_2O = 1 : 1 : 1)	0,2—0,6	6,5—7,2	0,056	10—15	3,3—3,8	60—65
Смесь конденсированного фосфата аммония, карбамида и хлорида калия	0,5—0,7	6,9—7,0	0,086	15—20	3,2—4,5	58—62

Гранулы удобрений, получаемые методом прессования, практически не слеживаются, обладают большей прочностью (табл. 3) по сравнению с удобрениями, полученными методом окатывания.

К достоинствам данного метода, кроме указанных выше, относятся: возможность получения гранулированных удобрений из малопластичных материалов (например, фосфоритной муки); более низкие затраты на переработку 1 т продукта за счет снижения расходов на топливо и амортизационные отчисления. Гранулы, полученные методом прессования, имеют неправильную форму. Однако это не оказывает влияния на равномерность их распределения при рассеве. Агрохимическая эффективность этих удобрений не имеет существенного отличия от эффективности удобрений, полученных методом окатывания. К недостаткам метода прессования следует отнести сравнительно низкую производительность прессов, большое количество просыпей, зависимость работы установки от содержания пыли в шихте, а также относительно высокую энергоемкость (энергия вначале затрачивается на получение прочной плитки, а затем на дробление последней).

Контрольные вопросы:

1. Каким методом определяется возможность приготовления сложно-смешанных удобрений?
2. Какими методами получают сложно-смешанные удобрения?
3. Какими свойствами должна обладать сложно-смешанные удобрения?
4. Технологический процесс производства сложно-смешанных удобрений методом прессования.

Литература

1. Основы технологии комплексных удобрений /А. В. Кононов, В.Н. Стерлин, Л.И. Евдокимова. – М.: Химия, 1988. – 320с.
2. Технология фосфорных и комплексных удобрений / С.Д. Эвенчик, А.А. Бродский. –М.: Химия, 1987. -464с
3. Марголис Ф.Г., Унанянц Т.П. «Производство комплексных удобрений». – М.: Химия, 1968. -204 с.
4. Операционная технология применения минеральных удобрений М : Рос-сельхозиздат, 1983. С. 31-38
5. Jewett R. E.//I. Sci Food and Agric. I962. V. 13 N S. P. 414.
6. Позин М. Е. Технология минеральных гдобрений. Л.: Химия, 1974. С. 343-350.
7. Dorogi J., Sipos J. Amutraguak szazaz keverese. Mezogazd Kiado, Budapest, 1980. 52 p.

Лекция 14.
Нетрадиционные и новые формы комплексных удобрений

План

1. Удобрения, содержащие конденсированные фосфаты
2. Удобрения, содержащие фосфоритную муку
3. Новые формы комплексных удобрений

Основные задачи, которые должны быть решены при внедрении в промышленную практику нетрадиционных и новых форм удобрений, сводятся к следующему: ФРУ снижение потерь питательных веществ в период между внесением удобрений и усвоением их растениями; улучшение качества сельскохозяйственной продукции с точки зрения снижения содержания вредных веществ (в первую очередь нитратов) в кормовых частях растений; снижение трудозатрат в сельском хозяйстве за счет внесения удобрений в один прием вместо дробного внесения; улучшение физико-механических свойств удобрений - снижение гигроскопичности и слеживаемости; расширение функциональных возможностей удобрений (т. е. совмещение функции источника питательных веществ с какой-либо другой, например, функцией химического мелиоранта); повышение народнохозяйственной эффективности удобрений за счет снижения энергоемкости производства, замены высоко качественного фосфатного сырья менее дефицитным, уменьшения количества отходов производства, загрязняющих окружающую среду.

С учетом этих задач дадим краткую характеристику некоторых нетрадиционных и новых форм удобрений; при этом будут рассмотрены лишь те из них, которые выпускались или выпускаются в промышленном или полупромышленном масштабе, хотя их доля в общем балансе удобрений

невелика, или те, выпуск которых, как с технологической точки зрения, так и с точки зрения агрохимической науки, вполне подготовлен. Обзорная информация по технологии некоторых форм минеральных удобрений и их агрохимической эффективности приведена в работе [1].

1. Удобрения, содержащие конденсированные фосфаты.

Интересными нетрадиционными формами комплексных удобрений являются удобрения, содержащие конденсированные фосфаты. Из таких удобрений в первую очередь назовем твердые полифосфаты аммония (ПФА). Хотя возможность использования твердых полифосфатов аммония в качестве высокоэффективных минеральных удобрений известна давно [2], их широкому промышленному внедрению мешает относительная дороговизна (по сравнению с ортофосфатами аммония), а в последние годы широкая организация во всем мире производства альтернативного вида удобрения жидких комплексных удобрений на основе базовых растворов состава 10-34-0 и 11-37-0, также содержащих полифосфаты аммония. Однако доказанная в последние годы возможность получения твердых полифосфатов аммония с использованием низкокачественного фосфатного сырья вновь поставила на повестку дня вопрос о целесообразности их промышленного производства.

В отличие от ортофосфатов аммония (МАФ, ДАФ), содержащих фосфор в виде аниона PO_4^{3-} ПФА часть фосфора содержат в виде анионов P_2O_7 (пирофосфат-ионов), $P_3O_{10}5$~ (триполифосфат-ион) и др. В связи с тем" что полифосфаты аммония можно рассматривать как продукты, получаемые при отщеплении молекул воды от молекулы ортофосфата, они являются более концентрированными удобрениями по сравнению с ортофосфатами аммония.

Достоинством ПФА в сравнении с ортофосфатами является, помимо более высокого содержания питательных веществ, и более высокая в некоторых случаях их агрохимическая эффективность (в основном при использовании на сероземах [3]). Недостатком ПФА является их относительно более высокая стоимость (за счет затрат энергии на дегидратацию), которая, впрочем, в известной мере компенсируется снижением затрат на транспортировку и внесение в почву.

Так же как ортофосфаты, ПФА могут быть использованы в качестве самостоятельных NP-удобрений и как составная часть сухих тукосмесей. Ниже приведено содержание N и P_2O_5 в ортофосфате и полифосфате аммония, полученных из одной и той же экстракционной фосфорной кислоты (партии, полученные на полузаводской установке Опытного завода НПО «Минудобрения»).

Другим нетрадиционным продуктом, содержащим конденсированные фосфаты, является фосфорно-калийное удобрение-мета фосфат кали. Также, как и в случае с твердыми полнфосфатами аммония, возможность использования метафосфата калия в качестве высококонцентрированного удобрения известна давно, однако его промышленное производство не освоено в основном из-за трудностей в создании коррозионно-устойчивой аппаратуры.

Между тем, по содержанию питательных веществ (может быть получен продукт состава 0-57-37 [4]) это удобрение практически не имеет конкурентов среди комплексных удобрений Не мало, достоинств у метафосфата калия и с агрохимической точки зрения: отсутствие хлора в составе продукта (существует целый ряд хлорофобных культур), низкая фитотоксичность, меньшие потери фосфора по сравнению с применением традиционных форм удобрений и ряд других.

2. Удобрения, содержащие фосфоритную муку.

Ряд внедряемых в настоящее время новых форм комплексных удобрений базируется на введении на той или иной стадии процесса фосфоритной муки, без расхода дополнительного количества кислоты на ее разложение; норма P_2O_5, вводимого с фосфоритной мукой, составляет обычно 10-30% от общего содержания P_2O_5 в продукте. Такие процессы, естественно, экономичнее процессов, производства традиционных форм удобрений за счет получения 10-30% усвояемой P2O5 без дополнительной затраты кислот и других химических реагентов. Одновременно решаются и экологические проблемы. Например, уменьшение расхода фосфорной кислоты сокращает количество обременительного на сегодняшний день отхода производства - сульфата кальция (фосфогипса или фосфополугидрата), снижает количество выбрасываемых в атмосферу соединений фтора и т. д. Одним из таких удобрений является аммофосфат-комплексное азотно-фосфорно* удобрение, содержащее 38-46% P205 общ., 26-31% P205 вод. и 4-7% N (в зависимости от вида перерабатываемого сырья).

В отличие от производства практически всех традиционных форм комплексных удобрений, где свободная фосфорная кислота полностью нейтрализуется аммиаком, при производстве аммо-фосфата часть кислоты нейтрализуется за счет взаимодействия с фосфатом с последующей донейтрализацией остаточной кислотности в пульпе аммиаком. При этом химическая энергия кислоты расходуется не только на нагрев раствора и испарение воды, но и на разложение фосфата с получением дополнительного количества усвояемых растениями форм $P2O_5$. По существу аммофосфат является промежуточным продуктом между двойным суперфосфатом и аммофосом.

Усвояемый растениями фосфор представлен в аммофосфате как моноаммонийфосфатом, так и моно- и дикальцийфосфатами. Присутствие в продукте как водорастворимых, так и водонерас-творимых (дикальцийфосфат) форм P205 в ряде случаев повышает агрохимическую эффективность данного вида удобрения. Промышленные партии аммофосфата уже выпускаются отечественными предприятиями.

Другими новыми продуктами, получаемыми с использованием предварительно химически не обработанной фосфоритной муки, являются NP- и NPK-удобрения с фосфоритной мукой. Говоря о них, отметим, что в настоящее время значительное количество фосфоритной муки различных месторождений используется для непосредственного внесения в почву. Такой

путь применения фосмуки в ряде случаев является далеко не оптимальным по следующим причинам: агрохимическая эффективность фосфоритной муки всегда ниже эффективности фосфорных удобрений (суперфосфатов), фосфоритная мука применяется в порошковидной форме, при этом с пылью уносится до 50% муки, что по существу еще вдвое снижает эффективность ее применения.

Введение фосфоритной муки в состав гранулированных комплексных удобрений, содержащих в качестве одного из компонентов нитрат аммония, позволяет значительно повысить ее агрохимическую эффективность. Введение 10-20% Р205 в виде фосфоритной муки (от общего содержания $P20_5$) на стадию-гранулирования* не снижает агрохимической эффективности нитроаммофоса, нитроаммофоски и сложно-смешанных удобрений на основе суперфосфата, нитрата аммония и хлорида калия. Промышленная партия такого удобрения выпущена на основе простого суперфосфата, аммиачной селитры и хлорида калия с введением 20% фосфоритной муки Брянского месторождения. Состав готового продукта 11-11-11 (в том числе 6,7% P_2O_5 в водорастворимой форме), что по существу не отличается от традиционного сложно-смешанного гранулированного удобрения (см. табл. 9). Опытные партии подобных удобрений на основе фосфата аммония, аммиачной селитры, хлорида калия и фосмуки Чилисайского месторождения (с фосмукой вводилось около 12% Р205 от общего количества) имели состав 15,5-15,5-15,5.

К комплексным удобрениям этого типа относится играну-лированное удобрение на основе хлорида калия и фосфоритной муки. Основной задачей, ставившейся при разработке подобных РҚ-продуктов, являлось повышение агрохимической эффективности фосфоритной муки, главным образом за счет снижения ее потерь с пылью при внесении в почву.

Проблема получения гранулированных РК-удобрений не так проста, как кажется на первый взгляд: с одной стороны, прочность гранул не должна быть меньше 0,5-1 МПа (5-10 кг/см^2), иначе большая их часть превратите» в пыль при транспортировании, с другой, гранулы должны рассыпаться практически сразу после их внесения в почву, иначе агрохимическая эффективность фосфоритной муки будет мала. С этих позиций прочность гранул не должна превышать 0,7-1,2 МПа (7-12 кг/см2). Узость допустимого прочностного диапазона гранул РК-удобрений ставит серьезные задачи при выборе связующего компонента и режимов гранулирования. В качестве связующих при их гранулировании используются растворы хлорида калия, сульфитно-спиртовая барда и некоторые другие компоненты.

В ряде стран такие РК-удобрения используются довольно широко. Например, во Франции в 1978 г. их потребление составило 3% от общего потребления удобрений в стране. При этом среднее соотношение P2Os: K_20 было в них 1,1:1,0 [5, 6]. В нашей стране удобрения на основе фосфоритной муки и хлорида калия выпускают пока лишь в виде опытных, партий.

***** При использольнии фосфоритной муки Кингисепп**с**кого месторождения количество P2O5, вводимое с ней, не должно превышать 10-15% от общего.

количества Р205 в удобрении; при использовании муки Верхне-Камского, Егорьевского и Брянского месторождений с мукой можно вводить 20% P_2O_5 и более. В ряде стран для получения РК-удобрений используют более квалифицированные, по сравнению с фосфоритной мукой, фосфатные компоненты, главным образом термофосфаты. Из таких продуктов укажем на так называемый рекафос, получаемый на основе спеченного с кальцинированной содой фосфорита (ре-нания-фосфата), содержащего 26-30% Р2О5 в цитратнораство-римой форме. Рекафос состава 0-15-18 и 0—18—20 выпускается в ФРГ [7]. Во Франции выпускаются РК и NPK-удобрения с использованием в качестве фосфатной составляющей так называемого фосфаля, представляющего собой прокаленный и измельченный природный алюмокальцийфосфат, получаемый из сенегальской руды. Фосфаль, используемый для приготовления комплексных удобрений, содержит около 26% цитратнораство-римой формы Р205 [8].

К этим удобрениям близки и РК-удобрения на основе хлорида калия и томасшлака. Во Франции в 1978 г. около 2,3% используемых фосфорсодержащих удобрений составляли удобрения подобного типа; сумма питательных веществ в них близка к 25% [9].

Агрохимическая эффективность комплексных удобрений на основе термофосфатов близка к эффективности удобрений на основе традиционных фосфатных составляющих (простого и двойного суперфосфатов) при их применении главным образом на кислых почвах в виде мелких гранул (менее 1 мм). На других видах почв и при укрупнении гранул эффективность подобных удобрений резко снижается.

Удобрения с повышенным коэффициентом использования азота. В последние годы в ряде стран, в том числе и в РОССИЯ, ведутся работы по получению NP- и NPK-удобрений с повышенным коэффициентом использования азота. Наметились два основных направления работ: направление, связанное с заменой всего или части водорастворимого азота в удобрениях на его медленнодействующие формы (представленные главным образом мочевино-формальдегидными соединениями), и направление связанное с применением ингибиторов нитрификации азота.

Из удобрений, включающих в свой состав быстро- и медленнодействующие формы азота, назовем разработанное у нас в стране сложно полимерное (СПУ), получаемое смешением пульпы фосфата аммония (моноаммонийфосфата) с моче-вино-формальдегидным раствором с последующим гранулированием и сушкой полученной смеси [10]. Выпущены опытно-промышленные партии подобного удобрения (на базе каратауского сырья) состава 21-21-0. Приблизительно половина азота находится в удобрении в водорастворимой форме (анион NH_4^+), остальная часть-в медленнодействующей. Подобные удобрения дороже традиционных; целесообразность организации их промышленного выпуска и возможный объем производства могут быть определены лишь после проведения всесторонних агрохимических испытаний.

В Японии выпускаются комплексные удобрения, содержащие как медленнодействующие азотные формы (уреаформ), так и ингибиторы нитрификации. В 1976 г Япония произвела около 50 тыс. т комплексных удобрений с ингибиторами нитрификации [11]. Отметим, что эта цифра очень мала по сравнению с общим объемом применения удобрений.

Затраты на производство медленнодействующих форм азотных удобрений и комплексных удобрений, включающих такие формы, выше, чем на производство традиционных удобрений, поэтому изыскиваются способы замедления растворимости удобрений путем покрытия их гранул полупроницаемыми пленками из инертных материалов (воск, парафин, масла, смолы и др.). Из большого числа пленкообразующих материалов в промышленных масштабах нашли применение сера и мочевино-фор-мальдегидная смола.

Технология комплексных удобрений, капсулиров а нных серой, разрабатывается в США и Японии. Количество серы для образования однородной капсулы составляет [11, 12] 20-25% от массы исходного удобрения; нередко одновременно с серой используют и воск. Расходные нормы при получении капсулированного удобрения марки 12—12—12 (в кг/т) приведены ниже:

Исходное удобрение марки 16—16—16	780	Воск	30
Сера	180	Тальк	10
		Всего	1000

Целесообразность широкого промышленного выпуска подобных удобрений для нас далеко не однозначна. Более перспективным представляется разработанный в нашей стране процесс получения комплексных удобрений, к а п с у ли рованных мочевино-формальдегидными соединениями [10]. Расход капсулирующего агента составляет при этом 1-5%. Наряду с решением задачи замедления скорости растворения удобрения при этом решается и другая важная задача-полное устранение слеживаемости продукта, что особенно важно для удобрений типа нитроаммофоски и нитрофоски. Выпущены промышленные партии капсулированных NPK-удобрений.

Известны и медленнодействующие комплексные магнийсодержащие удобрения. Так, в Англии одно время получали удобрение под названием ЭНМАГ на основе магнийаммонийфосфата и сульфата калия состава 5-24-10-10 (Mg). Известен также магнийаммонийкалийфосфат состава 7-40-6-12 (Mg), выпускавшийся в США [13]. К новым видам удобрений следует, очевидно, отнести и диаммофоску, выпуск которой освоен в нашей стране.

Таблица 20 - Требования к составу некоторых новых форм удобрений*

Удобрение	Техническое условие	Состав удобрения, %						
		P_2O_5 (общ.)	P_2O_5 (усв.)	P_2O_5 (вод.)	N (общ.)	N (вод.)	K_2O	H_2O
Диаммофоска:	ТУ 113-08-569—85							
Марка 9—25—25		25—26	—	—	9—10	—	25—26	⩽1,3
Марка 10—30—20		30—31	—	—	10—11	—	20—21	⩽1,0
Аммофосфат:	ТУ 113-08-552—84							
Марка А		45—46	—	⩾31	6—7	—	—	⩽1,0
Марка Б		38—39	—	⩾26	4—5	—	—	⩽1,5
Сложно-полимерное удобрение:	ТУ 6-08-466—80 на опытно-промышленную партию							
Марка А		—	⩾21	—	⩾21	⩾6	—	⩽5
Марка Б		—	⩾17	—	⩾23	⩾8	—	⩽5
Сложно-смешанное удобрение с фосфоритной мукой	ТУ 6-08-477—81	10—11	—	⩾6	10—11	—	10—11	⩽1,5
Полиаммофос**	ТУ 113-08-25-44—87 (на опытную партию)	46±1	44±1	30	9±1	—	—	⩽1,0
Капсулированная нитроаммофоска:	ТУ 113-08-255—84							
Марка А		16—17	—	⩾15	16—17	—	16—17	⩽0,8
Марка Б		19—20	—	⩾18	13—14	—	19—20	⩽0,8

* Прочерк означает, что данная форма P_2O_5 или N не определяется по стандарту. ** Содержание P_2O_5 (вод.) дано для орто-формы.

Контрольные вопросы:

1. Назовите новые формы комплексных удобрений.
2. Чем отличаются нетрадиционные удобрения от традиционных?
3. Недостатки нетрадиционных и новых форм комплексных удобрений.
4. Какие новые формы комплексных удобрений знаете?
5. Основные требования к новым форм удобрений.

Литература

1. Основы технологии комплексных удобрений /А. В. Кононов, В.Н. Стерлин, Л.И. Евдокимова. – М.: Химия, 1988. – 320с.
2. Технология фосфорных и комплексных удобрений / С.Д. Эвенчик, А.А. Бродский. –М.: Химия, 1987. -464с
3. Марголис Ф.Г., Унанянц Т.П. «Производство комплексных удобрений». – М.: Химия, 1968. -204 с.
4. Кармышов В. Ф.//Новые формы фосфорсодержащих удобрений и удобрений пролонгированного действия. М.: НИИТЭХИМ, 1984. Вып. 9 (227)
5. New Ammonium Polyphosphate Process.//Chem. a Process Eng. 1971. V. 52. N 8. P. 53.
6. Янишевский Ф. В.//Химия в сел. хоз-ве. 1976. № 6. С. 55.
7. Potassium metaphosphate.//Phosphorus and Potassium. 1972. N 59. P. 46-47.
8. Янишевский Ф. В., Малоносова И. А, Сенницшя Л. И.//Агрохимия. 1985. № 1.С. 32-37.

Лекция 15.
Органоминеральные удобрения

План
1. Современные представления о растворимости и мобилизации
2. Вещества и отходы гумусовой природы, пути их переработки и использование в народном хозяйстве.

1.Современные представления о растворимости и мобилизации

Химические и алхимические исследования последних лет позволили выяснить, что не всё количество питательных элементов, внесённых в почву с минеральными удобрениями, усваивается растениями, значительная часть их или вымывается естественными и оросительными водами, или остаётся в почве в закреплённой форме.

Вымывание минеральных компонентов из почвы влечёт за собой не только колоссальные безвозвратные потери питательных веществ, на изготовление которых затрачивались немалые средства, сырьё, труд и т.д., но и загрязнение водосбросных бассейнов с неминуемым сдвигом биогеохимического равновесия с нежелательными последствиями экологического характера. По данным М Н. Бобрицкой и Н.Н. Москаленко [1] установлено, что даже при умеренной дозе удобрений годовые потери азота в результате только вымывания его из почвы могут достигнуть 23 кг/га, а калия 15 кг/га.

В отличие от азота и калия, фосфор менее подвержен вымыванию из почвы, низкий же коэффициент использования обусловлен иммобилизацией его в почве. Степень иммобилизации сильно зависит от состава почв и почвенных растворов в зоне Применения, а также от характера растворения удобрений во времени, что и предопределяет эффективность туков как таковую. А именно, водорастворимые фосфорные удобрения в карбонатных почвах быстро закрепляются и малоэффективны.

Применение же малоэффективных фосфорных удобрений заведомо приводит к накоплению закреплённого фосфора в почвах, тогда как в настоящее время мобилизация фосфора, находящегося в почвенных горизонтах, является одной из важнейших проблем современной агрохимии.

Необходимо также отметить, что КПД минеральных удобрений из года в год падает. Так, по данным С.Н. Рыжова (1954 г.) из вносимых минеральных удобрений хлопчатник усваивал 30-40% фосфора, 70-80% азота. Согласно исследованиям Н.М. Братчева и Г.В. Протасова (1974 г.) [2, 3] использование питательных элементов хлопчатником составило: для фосфора - 15-20%, а для азота не более 40-50% от внесённого. В итоге в зависимости от вида, состояния и биологической активности почв в них может накапливаться до 0,2-0,4% (к весу почвы) неусвояемых закреплённых фосфатов [4], что в пересчёте на один гектар пахотного горизонта составит от 3 до 6 тонн Р205. Принимая во внимание то, что ежегодная гектарная норма фосфора составляет 150-180 кг, нетрудно себе представить, какова мощность образовавшегося в почве резерва фосфора, взять и

использовать который, как оказалось и о чём будет сказано ниже, вовсе не является невыполнимой задачей.

Как уже указывалось выше, фосфорные соединения, находящиеся в почве, сложны и многообразны. Основным первоисточником их является минерал - апатит. На долю этого минерала приходится около 95% фосфора изверженных горных пород. Более половины апатитов приходится иа долю фторапатита. В результате выветривания и биологических превращений он подвернется постоянному разрушению, давая начало почвенным фосфатам.

Другая форма фосфорных соединений, которая связана с образованием и развитием процессов выветривания - это соль щёлочноземельных металлов и полуторных оксидов. Наряду с выветриванием, в почве активно протекают биологические и микробиологические процессы, в результате которых появляются фосфаты органических соединений.

Наиболее устойчивыми соединениями фосфатов в почве являются гидроксилапатит и фторапатит. Встречающиеся в почве дикальцийфосфат и ортокальцийфосфат чаще всего являются продуктами превышения фосфорных удобрений, со временем переходящих в более устойчивый^оксішагоітит.

Среди природных фосфатов, кроме кальциевых, встречаются соединения фосфора с железом и алюминием.

Все природные соединения фосфора малорастворимы, поэтому концентрация их в почвенном растворе незначительна. С повышением pH и увеличением ионов кальция в растворе растворимость фосфатов кальция уменьшается. Растворимость же фосфатов железа и алюминия с повышением pH увеличивается, поэтому в зависимости от того, какие фосфаты имеются в почве, растворимость их будет меняться в сторону увеличения или уменьшения, если путём добавления кислоты и щёлочи изменить pH почвенного раствора. Это положение очень важно при решении проблем обеспеченности почв подвижными формами фосфора. Достижение положительного результата при этом будет зависеть от многих факторов, в числе которых состав, физико-химические и физико-механические свойства почв, состав н свойства применяемых удобрений, разность почв и другие.

В работах [5, б] показано, что подкислена подзолистой песчаной почвы до pH 4,4 привело не к увеличению, а к уменьшению растворимости Р205 и этот показатель заметно был увеличен при pH 3,3. Наоборот, из карбонатных почв большие количества РА могут быть извлечены простой обработкой их водой, насыщенной углекислотой.

В кислых почвах, ненасыщенных основаниями, H_3PO_4 связана преимущественно с железом и алюминием в форме $FePO_4$ и $A1PO_4$, а при избытке полуторных оксидов - преимущественно в виде основных солей - $Fe_2(OH)_3PO_4$ и $A1(OH)_3PO_4$. При известковании почвы полуторные оксиды переходят в основную неподвижную форму, а фосфор - в кальциевые соли, что улучшает режим фосфатов. В щелочных и слабощелочных почвах, ненасыщенных основаниями, происходит образование таких слаборастворимых солей фосфора, как $CaHPO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, $MgHP0_4$, $Mg_3(PO_4)_2$ и трудно растворимых - гидсостоние

и некоторые проблемы химии, технологии и эффективности удобрений роксилапатит $Ca_5(P0_4)_3OH$. Фосфаты полуторных оксидов, в отличие от фосфатов кальция и магния, являются соединениями, устойчивыми не только в нейтральной, но и в кислой среде, и обладают малой растворимостью и доступностью для растений [7-13].

Помимо минеральных фосфатов, во всех почвах имеются органические фосфорные вещества которые состоят из соединений, входящих в состав почвенных микроорганизмов, корневой системы растений, разлагающихся останков отмерших организмов и почвенного гумуса. Наиболее вероятными формами органических соединений фосфора в почве, по данным исследований [9, 14-16], следует считать нуклеопротеиды, нуклеины и их производные, а также продукты физико-химического взаимодействия между гумилевыми веществами и минеральными фосфатами почв и удобрений. Присутствие тех и других форм минеральных и органических соединений фосфора в почвах ещё не говорит об обеспеченности растений доступной P_2O_5 Все эти формы отличаются друг от друга по растворимости и гидролитическому распаду. Большинство из них являются трудно растворимыми соединениями.

Следовательно, растворимость фосфатов, хотя и не является, как указывалось выше, критерием оценки эффективности в полной мере, однако этот показатель весьма важен не только при определении обеспеченности почв фосфатами, но и в поиске путей раскрепощения их закреплённых форм. В этом плане, классификация различных форм фосфатов, предложенная Ф.М. Чириковым [17] и Чангом-Джексоном [18], приобретает большое значение. Согласно методу Ф.М. Чирихова, почвенные фосфаты в зависимости от перехода фосфора в различные растворители подразделяются на 5 основных групп:

- фосфаты щелочных металлов и NH_4; кислые фосфаты кальция и магния; наиболее подвижные фосфорные соединения, переходящие в воду, насыщенную углекислотой;
- соединения фосфора с кальцием и магнием, часть соединений $A1PO_4$, растворимых в 0,5N уксусной кислоте;
- соединения фосфора с кальцием типа апатита и полуторных оксидов, растворимых в 0,5 N соляной кислоте;
- органические соединения фосфора, растворимые в аммиаке;
- нерастворимые фосфаты в указанных растворителях.

Из них первая группа фосфатов считается доступной для растений, а вторая, не являясь непосредственно усвояемой для растений, служит, однако, основным резервом для пополнения подвижных фосфатов. Остальные группы фосфатов считаются недоступными или труднодоступными растениям.

Исследованиями К.Б. Саакянц [13, 19-21], Б.П. Мачигина [12], С.Н. Рыжова, обнаружено, что в поясе типичных серозёмов содержание фосфатов первой группы по Чирикову составляет 3-6%, фосфатов второй группы, извлекаемых 0,5 N уксусной кислотой - 50-75% от валового количества Р20,. Содержание фосфатов полуторных оксидов и апатитов, выделяемых 0,5 N соляной кислотой, составляет 10-20%.

Анализируя далее материалы по растворимости фосфатов, следует отметить, что при исследовании кинетики кристаллизации фосфатов железа из пересыщенных фосфорнокислотных растворов и изучения фазового равновесия системы ŦeA - PA - H_2O [22,23] выяснено образование целого ряда соединений иона железа с H_3PO_4: H3ŦeCPOHA H«[Ŧe(PO_4)$_3$], FeAPASHA FeA2PA8HA Fe_2O,-3P_2O_5l0H_2O, ŦeA-3PA-6H_2O. Последнее соединение было выделено Джемсоном и Сэлмоном [24] прн изучении системы $Ŧe_2O_3$ -PA - H_2O, при 25, 40, 70°C. Кроме указанных кислых фосфатов, Вейнланд и Энсграбер [22] выделили средний фосфат железа ŦePCy2,5H_2O, однако при изучении этой же системы Б.Б. Бруцкус [23], при температуре 80°C было установлено, что в пределах концентрации фосфорной кислоты 16-41,5% P_2O_5 в равновесии с жидкой фазой находится двуводный фосфат железа ŦePO4'2H20, а при 41,5-52,5% PA - кислый фосфат железа FeH_2O'O^.SHA Средний фосфат железа в воде при относительно низкой температуре практически не растворяется, а при 100°C растворимость его составляет - 0,67 г на 100 г воды; в 16-20%-ной фосфорной кислоте при 70-80°C растворяет ся менее 2%. В более поздних исследованиях [25] в системе FeA - P20, - H20 при 25°C установлено образование следующих твёрдых фаз: ŦeP04-2H20, ŦeH3(P04)2-2,5H20.

А в работе [26] представлены исследования по растворимости средних и кислых фосфатов железа в растворах азотной кислоты, её смесей с фосфорной и в растворах нитратов кальция и аммония. Установлено, что с увеличением концентрации азотной кислоты от 3 до 20% растворимость среднего фосфата железа составляет 0,3% (FeA). При концентрации фосфорной кислоты 12% P20, и в присутствии 10% азотной кислоты растворимость среднего фосфата железа достигает 2% (FeA). Кислый фосфат железа в растворе нитратов кальция и аммония при концентрации 10-50% растворяется с разложением, при этом, выделяя фосфорную кислоту, переходит в основной фосфат.

Средний фосфат алюминия так же, как и железа, в системе Al_2O_3 – P_2O_5 - H_2O [27] склонен образовывать сильно пересыщенные устойчивые растворы, из которых он кристаллизуется медленно. В данной системе при 25°C обнаруживаются следующие твёрдые фазы: $AlPO_4xH_2O$ где, вероятно, 3>x>2 и A1PO4H_3PO43H2O Изотермы 50 и 75°C включают по три ветви кристаллизации солей A1PO4-2H2O, A1PO4-H3PO4иA1PO4-2H3PO4.

Изотермическим методом изучена растворимость при 90°C в системе P2O5 - A1A - H20 до 50% P2O5 [28]. Диаграмма растворимости состоит из двух ветвей, отвечающих образованию A1PO42H2O (до 39% PA) и A1(H3P04)-3,5H20 при более высокой концентрации P2O5.

Растворимость фосфата алюминия сильно возрастает с увеличением концентрации фосфорной кислот», что, по мнению автора, связано с комплексообразованием в растворе.

Методом изотермического испарения [29] при 60°C обнаружена безводная соль состава 34% P_2O_5 и 66% $A1_2O_3$ что соответствует соединению AI20зPr0$.

Ф.Б. Жаровский в своих исследованиях [30] установил произведение растворимости некоторых малорастворимых фосфатов в0,2 N растворе соляной

кислоты при 18-20°С:

фосфатжелеза/Ғе$^{-3}$>/PO_4^{-3}/=1,3·10^{-22};

фосфат алюминия/А13+/-/PO_4^{3-}/=5,8·10^{-19};

фосфат кальция/Ca^{2+}/PO_4^{-3}/=2,0·10^{-29}.

На основании найденных произведений растворимости различных фосфатов установлены величины растворимости фосфатов в зависимости от pH раствора над осадком.

Из вышеизложенного следует, что соли фосфорной кислоты по характеру растворения, составу и свойствам весьма многообразны. При погшдашш их в почву в составе фосфорных и других удобрений происходят ещё более глубокие и сложные изменения форм фосфора под действием физико-химических и биологических особенностей почвы. С одной стороны, идёт переход легкорастворимых фосфатов в нерастворимые в воде формы. Ведёт в известной мере к понижению усвоения растениями фосфатов. С другой стороны, идут процессы обратные поглощению, в результате чего происходит в определённых значениях мобилизация фосфатов. Характер и направление процессов связывания фосфора определяется свойствами почв. При физико-химическом поглощении происходит связывание фосфат-иона катионами кальция и магния, а на луговых почвах в небольших количествах ещё - железом и алюминием. Биологическое поглощение приводит к временному переходу фосфора в органические соединения с последующей минерализацией.

Потеря водорастворимое фосфатом ещё не значит, что он стал недоступен корням растений. Двух замещённые фосфаты кальция, магния, $Mg_3(PO_4)_2$ и свежеприготовленный $Ca_3(PO_4)_2$ малорастворимы в воде, но неплохо усваиваются растениями. $CaHPO_4$-$2H_2O$ и MgHPO* растворимы в воде, насыщенной CO_2 (примерно такой раствор образуется у корня растений). Свежеприготовленный $Ca_3(PO_4)$ слаборастворим в воде с CO_2, но сполна растворим в 0,3 N уксусной кислоте.

Растения усваивают не только водорастворимые, но и растворимые в слабых кислотах фосфорнокислые соли. Слабые кислоты выделяются корнями растений (угольная, лимонная, яблочная и др.). Они н растворяют некоторую часть фосфатов почвы. В большом количестве кислоты выделяются в почву микроорганизмами. Образование азотной кислоты происходит при нитрификации азота, серной - при окислении восстановленной серы, белков и аминокислот, фосфорной – в ходе минерализации органических веществ, содержащих фосфорные соединения Кроме того, микроорганизмы выделяют углекислоту и органические кислоты, благодаря дыханию и обмену веществ.

Таким образом, все эти факторы в итоге влияют на уровень содержания в почве подвижных фосфатов, который по рекомендациям И.Н. Чумаченко [31] на серозёмных, серозёмно-луговых и луговых почвах должен находиться в пределах 32-44 мг, а на староорошаемых серозёмах -16-24 мг P2O5 на кг почвы.

По способности поглощения Р20, почвы располагаются в следующий нисходящий ряд: краснозём, подзолистая почва, чернозём, серозём. Исследователями [12, 21, 32-39] установлена высокая активность карбонатных

почв Средней Азии к связыванию фосфатов, вносимых в виде фосфорных удобрений. При взаимодействии водорастворимых фосфатов с почвой образуется не одна форма их, а целый ряд групп: углекислорастворимые фосфаты, основные фосфаты кальция и магния, фосфаты полуторных оксидов н фосфорорганические соединения.

Большое влияние на подвижность фосфора оказывает не только его форма, но и длительность взаимодействия с почвой [12,32,38, 40-42]. Анализ этих исследований показывает, что время пребывания фосфатов в удобоваримой для растений форме непродолжительно. При внесении водорастворимых форм фосфорных удобрений в почву около 30-40% Р205 уже через 15 минут переходит в водо нерасгворимое состояние [40]. Почти полный переход пятиокиси фосфора (95,5%) в нерастворимую форму происходит в течение месяца после внесения фосфорных удобрений в почву. По данным Я.И. Чуманова [38] через 140 дней после внесения суперфосфата в серозёмную почву 44% от внесённой с ним P_2O_5 переходит в трудно растворимые формы фосфатов.

Исследованиями [41] также установлено, что независимо от формы внесённых в серозёмную почву монофосфатов в виде чистой соли или суперфосфата направленность превращений их в этом случае имеет одну основную тенденцию - наибольшее образование уксусно- растворимых фосфатов. Наблюдаемый в течение года прирост этих форм фосфатов происходил в основном как за счёт убыли моно- и дифосфатов, так и за счёт фосфатов полуторных оксидов.

На поглощение фосфатов и снижение их усвояемости, по мнению авторов работ [40-42], оказывает влияние и механический состав почв. Даже при отсутствии осаждающих фосфор ионов кальция, магния и других последний удаляется из раствора адсорбцией на поверхность частиц почвы. Наибольшее количество фосфора адсорбируется илистыми фракциями (531-623 мг/100 г почвы).

В этой связи рядом исследователей [38, 42] установлено, что передвижение фосфатов по профилю почвы и в сторону от места внесения незначительно. Так, опыты, проведённые Б.П. Мачигиным [42] при внесении твёрдого суперфосфате в почвенные монолиты на глубину 1 см от поверхности почвы и после промывки водой, показали, что на серозёме из 94,6% P_2O_5 извлекаемой 0,2 N раствором уксусной кислоты от внесённого количества, 61,7% поглотилось в верхнем 2-х сантиметровом слое. Проникновение фосфатов в более глубокие слои невелико, однако, незначительные количества РА были обнаружены на глубине 8-10 см от поверхности почвы.

На лугово-болотистой почве от внесённого количества P_2O_5 извлечено всего 62,2%, причём весь фосфор поглотился тем слоем, в который был внесён.

В работе [41,42] путём постановки опыта с двойными сосудами отмечено незначительное передвижение фосфатов удобрений с почвенным раствором в типичном серозёме.

Применение жидких сложных удобрений и полива способствует, по мнению авторов работы [40], некоторому увеличению передвижения фосфатов

по профилю почвы до 4-5 см и в сторону до 3-4 см от места внесения. Однако, фосфор твёрдых продуктов, например, суперфосфата, по их же данным, под влиянием полива передвигается вглубив сторону всего на 2-3 см.

А.В. Соколов и Т.Д. Корицкая [41] в своих исследованиях по изучению передвижения фосфатов в почве приходят к выводу, что «...необходимость контакта для обеспечения фосфорного питания растений между корнями и почвой, не исключает значения почвенного раствора. Непосредственным соприкосновением корнями растений может быть охвачена только небольшая часть почвы, так как поверхность почвенных частиц во много раз больше поверхности корней». Другие же исследователи отмечают наличие капиллярного передвижения [52], влияние гравитационной воды [23], передвижение фосфатов корневой системой [34,35].

Ф В. Чириковым [36], однако, показана ошибочность этих взглядов и доказано, что «...снабжение растений питательными элементами определяется тройной системой: частица почвы - корень - почвенный раствор и вне этой системы не может быть правильного решения вопроса о снабжении растений питательными веществами из труднорастворимых соединений».

Прекрасная мысль, однако, фосфор, внесённый в почву, под действием различных факторов и от несовершенства самих удобрений закрепляется и превращается в трудно- или недоступную растениям форму. Поэтому нельзя, на наш взгляд, полностью решить проблему питания растений выдвинутой Ф.В. Чириковым системой, а надо искать пути мобилизации закреплённого почвенного фосфора и разрабатывать новые экологически чистые удобрения с повышенным коэффициентом полезного действия.

На мобилизацию фосфатов, а вместе с этим, и на повышение их эффективности, наряду с вышеизложенными факторами, большое значение оказывают температура почвы, её влажность, форма и активность применяемых удобрений.

Из работ С.Н. Рыжова и Б.П. Мачигина [37], М.И. Кононовой [38], П.Г. Адерихина и Г.С. Волковой [39] видно, что под влиянием высушивания и прогревания почвы, увеличивается выделение $C0_2$ почвы, повышается минерализацш, и растворимость гумуса и кальция, а в связи с этим снижается дисперсность почвы и увеличивается содержание подвижных фосфатов.

При изучении процессов мобилизации почвенной фосфорной кислоты в чернозёмах н других почвах была обнаружена прямая связь между влажностью и содержанием фосфора в почве [30]. При этом влияние самой почвы на мобилизацию P2O5 усиливается тем, что при оптимальном увлажнении почв и при наличии достаточного количества тепла создаются наиболее благоприятные условия для микробиологических процессов, в результате которых образуются кислоты, усиливающие растворимость фосфатов в почве. Отсюда вытекает практический вывод о том, что накопление влаги в почве, сохранение нразумное использование её будут создавать благоприятные условия для мобилизации почвенных фосфатов. Следовательно, борьба за влагу является и борьбой за усвояемую растениями фосфорную кислоту. Этим вопросам в данной книге

будет уделено соответствующее внимание.

Продолжая далее обсуждение проблемы повышения эффективности и мобилизации фосфатов, следует отметить целый ряд работ, в котором рассматривается положительное влияние на эти процессы карбамида и его производных, веществ гумусовой природы, их активизированных форм и орпшоминеральных удобрений.

Карбамид серийно выпускается на заводах азотно-туковой промышленности и применяется в сельском хозяйстве в качестве высококонцентрированного азотного удобрения.

Интерес учёных всего мира к химии карбамида чрезвычайно велик. Это обусловлено повышенной реакционной способностью его к взаимодействию со многими неорганическими и органическими соединениями. Наиболее фундаментальные исследования в этой области изложены в работах К. Сулайманкулова [11, 22], А.Г. Бергмана [23], И.И. Конского [34].

Работы [15-24] посвящены изучению взаимодействия карбамида с фосфатами солей кальция, магния, железа и алюминия. Из полученных данных установлено, что под воздействием мочевины менее растворимые фосфатные соли переходят в более растворимые комплексные соединения. Следовательно, в присутствии карбамида эффективность фосфатов несколько повышается, что очень важно, как при получении, так и использовании удобрений на этой основе.

Значительное место в литературе занимают исследования, посвящённые взаимодействию карбамидас неорганическими и органическими кислотами [11, 23-34]. В результате такого взаимодействия образуются солеобразные соединения, которые могут быть использованы в качестве комплексных удобрений, физиологически активных веществ, а также реагентов для повышения растворимости плохо- и нерастворимых фосфатов [13-20].

В литературе представлены также исследования, доказывающие, что в результате механохимического разложения фосфатного сырья в азотсодержащем растворе повышаются эксплуатационные свойства удобрения [11], в присутствии нитрата карбамида оксиды кальция и магния становятся почти полностью водорастворимыми [12,13]. На этой же основе авторами в работе [104] предложен способ получения удобрения с использованием гипса. Полученное удобрение способно одновременно кисловать н гипсовать солончаковые почвы.

Увеличение растворимости фосфатов в присутствии карбамида и его производных показано и в наших исследованиях [15-21]. Подробно этот материал будет изложен во 2 главе.

Вещества *и* отходы гумусовой природы, пути их переработки и использования в народном хозяйстве

В плане повышения растворимости и эффективности NPK-удобрений следует более подробно остановиться на вопросах изучения и использования веществ гумусовой природы, методах их активации различными химическими приёмами и увеличения их собственной растворимости, получения полезных удобрительных продуктов (стимуляторов, физиологически активных веществ),

органических и органоминеральных удобрений.

В мировой специализированной литературе имеется множество исследований, направленных на изучение химизма, технологии н применения органических и органоминеральных удобрений на основе торфа, углей, лигнина и других веществ гумусовых природы. Такое повышенное внимание учёных и исследователей к этой проблеме обусловлено стремлением с наибольшей пользой для человека использовать огромные запасы отходов и веществ органического гумусового происхождения.

Совершенно не случайно исследователи в работе [12] приходят к выводу о том, что ежегодная потребность стран СНГ в органических удобрениях определяется в 600-800 млн. тонн, так как за счёт неминуемого процесса минерализации гумуса и выноса питательных элементов растениями плодородие почв снижается. Следовательно, развитие масштабного производства и применения органических и органоминеральных удобрений вполне очевидны.

В этой связи следует отметить, что за счёт навоза эта потребность не может быть удовлетворена полностью. Применяемые же в настоящее время органоминеральные удобрения из торфа типа ТМУ, ТМАУ, различных марок гуматсодержащих продуктов и т.д. выпускаются не-гранулированными, содержат в своём составе довольно низкий процент питательных веществ (3-4% в сумме) и высокий процент влажности (до 50%). Эти удобрения выпускаются эпизодически, малыми партиями в России, Беларуси, на Украине. В Центрально-Азиатском регионе, к сожалению, производство каких-либо органических удобрений вообще отсутствует.

Различные торфяные удобрения производятся и за рубежом: био-гум (Венгрия), витагум (Чехия), кронмулл (Швеция), триомор (Голландия), фолыумон (Австрия), гуминол (ФРГ) и другие [12, 23]. Наиболее концентрированным органоминеральным удобрением является гуматрекс (Франция), в котором содержание NPK составляет 4:6:10 и водорастворимых гуминовых кислот до 30%.

Улучшение структуры почвы, повышение её плодородия, увеличение эффективности минеральных удобрений, подвижности и усвояемости питательных элементов, качества получаемых удобрений, на наш взгляд, возможно только в случае осуществления этапа (на любой стадии) активизации веществ гумусовой природы н увеличения их собственной растворимости в различных средах.

Используя приёмы окисления азотной кислотой торфа, бурого угля, лигнина и аммонизации полученных продуктов, исследователи в работах [24, 25] обосновывают возможность получения эффективных и качественных органических удобрений, содержащих до 14% азота. Результаты полевых испытаний ЭФК удобрений показали высокую эффективность и конкурентоспособность по отношению к известным тукам.

По другому способу [16], с целью интенсификации процесса и повышения растворимости органического вещества, молотый торф или лигнин обрабатывают азотной кислотой в присутствии катализаторов окисление в

которых содержатся оксиды Мл, Fe, Mo, Cu, Ni, Cr V или их нитраты, сульфаты, хлориды. Образующиеся при этом нитрогуминовые и другие органические кислоты увеличивают подвижность и эффективность питательных веществ удобрений.

При добавлении к минеральным продуктам органических веществ гумусовой природы или их активизированных модифицированных форм преследуются различные цели: улучшение товарных свойств, грануляция, увеличение растворимости минеральной или органической части, повышение эффективности, качества и биологической активности конечных продуктов. Цели эти, в основном, достигаются, вместе с тем, многие вышеперечисленные способы очень громоздки и сложны, в результате чего технологическое их осуществление не всегда реально.

Исследования, посвящённые активизации веществ гумусовой природы различными методами и последующим сочетанием их с молотым природным фосфоритом [11], двойным суперфосфатом [18], продуктами разложения фосфатного сырья фосфорной, азотной кислотами или их смесями в присутствии азотсодержащих соединений [19], фосфогипсом, двойным суперфосфатом, мочевиной и хлористым калием [20, 21], с аммиачной селитрой, фосфоритной мукой и хлористым калием [22], махро- и микрокомпонентами [23], свидетельствует о многообразии путей возможного сочетания минеральных и органических компонентов с целью создания эффективных удобрительных средств и технологий.

В работе [24] на основе древесной коры, карбамида, карбонатов кальция и магния, микроэлементов и фосфор содержащих^™ получают полноценный носитель гумуса путём двух стадийной ферментации, в результате которой до 90% азота мочевины связывается в органические соединения и отношение C:N при этом составляет < 23:1. Значение pH перед проведением н во время проведения второй стадии, где содержание карбамида доводится до 5-8 кг на 1мэ коры, поддерживается путём добавления CaCO3 или смеси CaCO3 и MgCO, К удобрению добавляют также микроэлементы и фосфор.

Путём сочетания лигнина, компостных субстратов, помёта животных и других органических веществ с мелом, известью, доломитовой мукой, фитофнльными или фитонейтральными связующими в работах [125-127] даны оптимальные массовые соотношения исходных составляющих, при которых достигается, по мнению авторов, улучшение качественных и технологических показателей получения готовых продуктов.

В исследованиях [12-13] на основе торфа, навоза домашнего скота, птичьего помёта и других отходов, минеральных туков, различных ингибирующих препаратов предлагаются составы органоминеральных удобрений с заданными физико-химическими и агрохимическими свойствами с повышенным содержанием в них гумусоподобных веществ.

Авторы работ [11-13] рекомендуют на основе карбамида, аммиачной селитры, жидкого навоза, нитролигнина, гуминовых кислот, отходов бумаги в смеси с корой, остатков древесины и торфа получать азотсодержащие

органоминеральные удобрения и компосты повышенной эффективности за счёт подбора составов, адсорбционных н комплексообразующих процессов.

Наличие огромных количеств веществ и отходов гумусовой природы, образующихся в результате функционирования угольных шахт, деревообрабатывающих, гидролизных и биохимических заводов, естественно предопределяет необходимость их утилизации, и, прежде всего по экологическим н экономическим соображениям. А тот факт, что эти вещества являются ещё и потенциальными носителями гумуса и могут быть использованы в качестве полезной для сельского хозяйства удобрительной составляющей, обеспечивающей повышение качества, эффективности и технологичности получаемых удобрений, однозначно оправдывает повышенный интерес учёных к этой проблеме. В подтверждение сказанному следует примети ряд работ [34-38], в котором авторы путём подбора различных сочетаний минеральных (азотных, фосфорных, калийных) и органических (бурых ушей, лигнина, торфа, сапропеля и др.) продуктов, химических, технологических (окисление. нитрование, сульфирование, нейтрализация) и других приёмов доказывают возможность и перспективность получения на згой основе высокоэффективных органоминеральных удобрений.

Во французской заявке [39] на основе отходов веществ гумусовой природы, водных растворов минеральных кислот (серной, фосфорной, соляной, азотной) и фосфатной руды предлагается способ получения фосфорного удобрения Гелноранта, содержащего в зависимости от свойств исходньіх материалов и продолжительности взаимодействия реагентов от 0 до 95% фосфора в водо- и (или) лимонно растворимой форме.

Исследования, посвящённые изучению процесса получения органоминерального удобрения путём окисления бурого угля азотной кислотой с последующим смешиванием продуктов окисления с природным фосфоритом, аммиаком и мочевиной, представлены в работе [40]. Как показал элементный анализ, окисление привело к снижению содержания углерода; количество связанного азота увеличилось с 1% в исходном материале до 11-13% в удобрении. Комплексный анализ гумуса показал, что окислительная обработка бурого угля приводит к увеличению содержания гуминовых и фульвокислот. Образовавшиеся органические кислоты и оставшаяся азотная кислота способствуют переводу фосфора в усвояемую форму.

В работе [41] вещества, полученные после окисления, нейтрализуют щёлочью до максимального извлечения продуктов окисления, затем добавляют карбонаты железа или марганца. Полученное удобрение характеризуется высокой устойчивостью в щёлочной и кислой средах, что позволяет использовать его на любых почвах.

Следует отметить, что торф, бурые угли и другие марки углей всё больше привлекают исследователей как с точки зрения познания и расшифровки самого углеродсодержащего вещества, так и с точки зрения выделения из них полезных компонентов, увеличения их растворимости, повышения активности и использования как сырья для производства различных видов органических и

органоминеральных удобрений.

Значительное место в отечественной и зарубежной литературе уделено гидролизному лигнину, путям его переработки и использованию в народном хозяйстве. Оно и понятно, потому что, если торф, уголь необходимо изыскивать и добывать, то гидролизный лигнин образуется в качестве многотоннажного отхода в результате функционирования гидролизных, биохимических и целлюлозно-бумажных предприятий.

Лигнин и продукты его переработки предлагается использовать в качестве удобрений, стимуляторов роста растений, инсектицидов, фунгицидов, агентов, улучшающих структуру почв, наполнителей смол и т.д. Материалы исследований по получению различных удобрений из лигнина и применению лигнина и удобрений на его основе в сельском хозяйстве отражены в ряде обзорных статей, сборников и монографий [14-18]. Обобщая и анализируя имеющийся в литературе материал, следует отметить, что рекомендации учёных по использованию лигнина в сельском хозяйстве имеют большой диапазон. Рекомендуется и обосновывается применение его в натуральном виде, в виде составной части компостов, продуктов модификации, деструкции, а также в виде различных смесей с минеральными солями и удобрениями.

Использование лигнина в натуральном виде предпринималось давно [14-15]. Однако в таком состоянии он давал в опытах сравнительно небольшие прибавки урожая хлопка-сырца (порядка 1,5-2,0 ц) при высоких дозах внесения (10-15 и более т/га). Отмечался при этом положительный эффект с длительным последействием, поскольку гумификация лигнина происходит значительно медленнее, чем у обычных органических удобрений [15]. Аналогичная картина просматривается и при использовании компостов, полученных на основе лигнина [14]. Некоторое повышение урожайности сельскохозяйственных культур, накопление гумуса и улучшение физических свойств почв не всегда окупает расходы на приготовление и внесение лигнина и компостов на его основе.

В этой связи другие учёные в своих исследованиях всё чаще идут по пути модификации и активации лигнина и других веществ гумусовой природы с тем, чтобы достичь высокого эффекта при относительно малых дозах внесения. С целью модификации и активации лигнина, перевода его в водо-, щёлочерастворимое состояние, получения стимуляторов роста растений и удобрений широко используются методы окисления, аммонизации и нейтрализации [13-16]. В качестве окисляющего агента преимущественно используется азотная кислота, меланж или оксиды азота, а нейтрализующего - аммиак [16-17], негашёная известь [16], мел, доломитовая мука [14].

Активное влияние азотной кислоты на окисление гидролизного лигнина и других веществ гумусовой природы и факт образования ХНПК (хиноннитрополикарбоновые кислоты), щавелевой, гуминовой, нитрогуминовой н других кислот, активных функциональных групп привлекли многих исследователей использовать эти обстоятельства для разработки различных способов получения органоминеральных удобрений [15-18].

С целью активизации веществ гумусовой природы и получения

органоминеральных удобрений исследователи всё чаще используют приёмы сочетания различных минеральных кислот и нейтрализующих агентов. На основе торфа и водного раствора H2SO4 в соотношении 1:(15-20) с последующей нейтрализацией полученной смеси раствором NaOH до pH 12-13 получено органоминеральное удобрение с увеличенной прочностью гранул и стойкое к воздействию влаги [13].

Путём обработки компоста, шлама и других отходов серной кислотой с последующей нейтрализацией $Ca_3(PO_4)_2$. доломитовой мукой и другими материалами, содержащими удобрительные элементы, синтезировано органоминеральное удобрение и создана установка для его получения [14].

В работе [18] описан способ получения органоминерального удобрения путём смешивания органических отходов, содержащих гуминовую кислоту, микроэлементы и фосфатную руду с серной и (или) фосфорной кислотой с последующей нейтрализацией полученной смеси аммиаком и грануляцией.

В ряде патентов ПНР [16-19] на основе органических гумусовых веществ и отходов, различных минеральных солей, а также азотных, фосфорных и калийных удобрений рекомендуются довольно-таки громоздкие в технологическом осуществлении способы получения многокомпонентных удобрений пролонгированного действия.

Предложен способ [19], согласно которому навоз вначале обрабатывают минеральной кислотой, а затем вводят нейтрализующие агенты преципитат, фосфоритную муку или фосфатный мартеновский шлак в количестве 20-50% от массы навоза. В другом способе при получении органоминерального удобрения [19] используют предварительно обработанный осветлённый шлам, который сначала обезвоживают, а потом смешивают с известь содержащими материалами в количестве 20-50% от массы шлама. Процесс ведут при температуре 300-600°С, после чего измельчают, классифицируют. После добавления извести к уже частично гранулированному продукту вводят фосфорные и азотные удобрения.

Авторы в работе [13] предлагают способ получения органоминерального удобрения путём смешивания фосфоритной муки и гидролизного лигнина в соотношении 1:(1-1,2) в пересчёте на сухое вещество. При осуществлении данного способа маловероятна возможность образования гранул, модификация лигнина, а появление усвояемых фосфатов будет минимальное. Эти недостатки легко преодолеваются при осуществлении другого способа [14], который включает смешивание лигнина с солями карбоновых кислот с последующим добавлением к нему минеральных удобрений. При использовании в качестве солей карбоновых кислот адинатов или экстрактов кубового остатка гарантируется некоторая активизация лигнина.

Заслуживают внимания исследования, изложенные в работах [15-26], по получению азотных, азотнофосфорных и NPK-удобрений с использованием отходов и веществ гумусовой природы и различных микроэлементов. Основные цели, поставленные в этих работах - утилизация отходов» повышение качественных, физико-химических и товарных показателей получаемых удобрений, увеличение их эффективности, устойчивости к воздействию влаги,

упрощение технологии и другие, в основном, достигаются. Всё это ещё раз свидетельствует о необходимости и целесообразности масштабного производства и применения органоминеральных удобрений.

В литературе имеется также огромный материал, посвящённый изучению взаимодействия активизированных (модифицированных) форм веществ гумусовой природы с различными минеральными продуктами, солями и удобрениями [27-26]. Основным лейтмотивом выполненных исследований и полученных результатов следует считать создание научной основы для оценки отходов и веществ гумусовой. природы как органического сырья для производства органических и органоминеральных удобрений, являющихся источником гумуса, рост- и физиологически активных препаратов и одновременно мощным средством, обеспечивающим мобилизацию закреплённых фосфатов и получение азотных и неретроградируемых фосфорных удобрений с улучшенными качественными, физико-химическими, механическими и товарными характеристиками. Такой эффект достигается за счёт подбора составов, соотношений, концентраций исходных реагирующих веществ и создания условий для протекания комплексо образующих, анионо- и катионо обменивающих процессов как при осуществлении технологии, так и в почвенных условиях при использовании полученных удобрений.

Наряду с важными вопросами, связанными с химией и технологией органических и органоминеральных удобрений, особое значение приобретают также вопросы агрохимической и микробиологической оценки этих продуктов в сельскохозяйственном производстве. Не претендуя на исчерпывающий обзор исследований в этой области, и принимая во внимание уже давно сложившееся мнение учёных о положительном влиянии органических веществ гумусовой природы на биологические процессы почв и растений, следует, однако, остановиться на некоторых публикациях последних лет, посвящённых этому вопросу.

Многолетний мировой и отечественный опыт эксплуатации почвенных ресурсов показал, что решающее влияние на повышение плодородия почв оказывают удобрения. При этом важная роль в условиях интенсивного землепользования отводится органическим удобрениям, значение которых обусловлено положительным воздействием на все факторы почвенного плодородия - агрохимические, агрофизические и биологические. В этой связи органические и органоминеральные удобрения являются мощным средством в воспроизводстве и накоплении гумуса в почве, благоприятной средой для развития микроорганизмов, а также источником и регулятором питания растений.

Физико-химические свойства почвы, её биологическая активность в значительной степени зависят от применения минеральных удобрений и выражаются в усилении микробиологических процессов, которые, в свою очередь, адекватно воздействуют на круговорот веществ - азота, фосфора, калия и других [27-23]. Вместе с тем, интенсификация монологических процессов может рассматриваться как положительное явление, но до определённого предела. Дело в том, что в результате этих процессов происходит уменьшение

органического вещества почвы, в том числе и гумуса. Последнее обстоятельство неминуемо приводит к снижению плодородия почв. Снижение гумуса в почве по оценке специалистов в среднем по стране составляет от 0,1 до 0,5 ц/га в год. Установлено также, что на орошаемых почвах в условиях аридного климата Центральной Азии потери гумуса за последние 40 лет составили 24-40% [23].

Доказано также, что интенсификация микробиологических процессов приводит не только к разрушению органического вещества почвы, но и способствует быстрому превращению азотных удобрений в нитраты с последующим вымыванием их в грунтовые воды и реки, развитию денитрификаций, приводящей к газообразным потерям азота удобрений из почвы и загрязнению ими окружающей среды [23, 24]. Избыточное же количество азотных удобрений в почве отрицательно влияет на развитие полезных микроорганизмов, способных выделять в процессе своей жизнедеятельности антибиотические вещества для подавления патогенной микрофлоры. В такой среде снижается численность почвенных микромицетов и биомассы мицелия; чаще встречаются грибы-токсинообразователи, разрушители продовольствия, патогенные для людей и животных. Повышенное содержание нитратов в овоще- и растительной продукции снижает её качество и способность к длительному хранению

Совершенно очевидно, что виды и нормы удобрений, почвенное разнообразие, климатические условия по-разному влияют на изменение экологической обстановки, структуры микробного сообщества почвы, биологической активности и её равновесного состояния. Многое авторы [23, 35, 27-40] утверждают, что биологические свойства почвы являются чувствительными показателями при воздействии разных факторов на почву. Микробиологические тесты, по мнению исследователей [35], можно успешно использовать для определения влияния удобрений на почвенные процессы, вследствие их быстрой реакции на применение удобрений. Это мнение учёных иашло своё подтверждение в другой работе [37], где показано, что внесение в почву корректных и разумных доз азотных удобрений активизирует деятельность почвенных микроорганизмов. При этом, как правило, увеличивается общая численность микронаселения, более разнообразным становится её состав, изменяется активность микробиологических процессов, возникают новые ассоциации микроорганизмов. На неоднозначность реакции почвенных микроорганизмов на вносимые удобрения и другие факторы указывается также в работах [38-41].

Вместе с тем установлено, что совместное применение минераль-ных удобрений и навоза [42], компостов на основе лигнина [27-29], удобрений на основе липина и других веществ гумусовой природы [25-33] повышает биологическую активность почв, устраняет отрицательное воздействие высоких доз NPK, снижает накопление вредных нитратов в почве и плодах, обусловливает высокий уровень численности почвенных микроорганизмов, увеличивающих усваивание минерального азота и денитрифицирующих бактерий, способствует улучшению структуры почвы и повышению содержания

в ней гумуса, азота, фосфора, калия, микроэлементов, водопрочных агрегатов, улучшает водопроницаемость почвы и на 20-30% повышает урожайность сельскохозяйственных культур [25-26]. Внесение лигнина, других гумусовых веществ и удобрений на их основе снижало содержание нитратов, что свидетельствует о том, что лигнин и продукты его модификации выступают в качестве ингибиторов нитрификации азота, а, возможно, и в качестве ингибитора уреазной активности. Лигнин и удобрения на его основе способствовали также уменьшению заболеваемости хлопчатника вилгом [26].

Таким образом, из вышеизложенного следует, что физиологическая активность и удобрительная эффективность углей, лигнина и других веществ гумусовой природы обеспечивается только в результате их модификации различными химическими приёмами. При выборе тех или иных приёмов химической модификации веществ гумусовой природы необходимо, прежде всего, исходить из возможности технологического осуществления процесса, его эффективности и безопасности, в том числе и экологической.

Среди приёмов химической модификации следует привести ряд работ [26-27], в котором окисление органических продуктов осуществляется кислородом воздуха или сочетанием его с азотной кислотой в щелочной среде. Этот метод, хотя и даёт желаемые результаты по конверсии органической массы в водо- и щёлочерастворимое состояние до 96%, однако относительно высокие температуры (>220°С), давление и другие факторы значительно усложняют и удорожают процесс. Кислотная активация [27-28] в этом плане является наиболее предпочтительной, но имеет свои сложности и недостатки экологического характера и аппаратурного оформления. Последние обстоятельства, на наш взгляд, являются главенствующими, ибо достижение высокого качества переработки веществ гумусовой природы в целевые продукты вряд ли будет оправдано и рентабельно из-за быстрого износа и выхода из строя оборудования и возможно - из-за загрязнения окружающей среды.

В отличие от приведённых выше приёмов химической модификации гумусовых веществ, получение высоких качественных показателей при одновременном положительном решении вопросов экологического характера может быть достигнуто путём использования для этих целей пероксида водорода. В одной из ранних работ [28] проведены исследования по окислению различных типов ляпина пероксидом водорода с целью получения данных о его строении и раствори* мости. Выявление оптимальных условий и параметров процесса окисления, при которых достигаются высокие качественные показатели окисленных продуктов, позволило авторам работы [28] произвести опытные испытания производства лиоксида (липши оксидированный) на Краснодарском химическом заводе.

В более поздних исследованиях при переработке органических отходов и продуктов с использованием пероксидного метода окисления преследуются различные цели. Так, например, в работе [28] путём пероксидной модификации сапропелитов и бурых углей в среде ледяной уксусной кислоты при 40°С показано, что полученные продукты представлены высшими алифатическими

дикарбоновыми и бензолкарбоновый кислотами.

Согласно полученным данным [28], при пероксидной модификации сульфатного и остаточного лигнина протекают одновременно два типа реакции: нуклеофильная атака НОО на карбонильные группы боковой цепи, приводящая к деполимеризации лигнина, и электрофильное окисление фенольных структур, увеличивающее гидрофильностъ лигнинных фрагментов, что приводит к увеличению растворимости лигнина.

Пероксид водорода интенсифицирует процесс газификации угля [287], повышает его выход [28] за счёт протекания низкотемпературного окисления углерода до СО и С02, а под действием влияния анодных и катодных электрохимических процессов достигается увеличение выхода гуминовых веществ из Южно-Уральского бурого угля [29]. Показано [30] также, что пероксидаая окислительная деструкция угля приводит к изменению химической структуры веществ угля, модификации его битуминозной фракции и гуминовых веществ. Выход бензинового и бензольного экстрактов увеличивается в 2,5-3,0 раза, а растворимость угля в щелочных растворах достигает 90%.

В работе [21] исследовано окисление различных типов углей концентрированной $HN0_3$, ВД, персульфатом аммония и воздухом при различных условиях и показано, что после обработки окисленных продуктов бифункциональными агентами получаются вещества с ингибирующими свойствами.

На основе пероксида водорода, H3PO4, NPK-удобрений и органических отходов любого происхождения предложено техническое решение и создана установка для производства органоминерального удобрения [22], предусматривающая смешивание и окисление реагирующих веществ, распределение в полученной смеси дополнительных компонентов, содержащих NPK, а также сушку готового продукта.

Продукты окисления торфа, лигнина и других органических веществ пероксидом водорода [23-29] рекомендуется использовать для получения азотных и комплексных удобрений с повышенной степенью нитрификации азота, в качестве покрытия гранул азотных удобрений, ростовых веществ и осадителя металлов из производственных отходов. Подводя итоги вышеизложенному, необходимо отметить следующее: как только люди научились синтезировать и производить удобрения, они решили грандиозную проблему в области обеспечения растений питательными элементами. Естественно, что для производства удобрений необходимо было подобрать подходящее сырьё, найти методы и пути его переработки. Синтез тех или иных удобрений требовал, вместе с тем, глубоких теоретических знаний для решения вопросов инженерно-технического профиля. Химическая наука, её основные законы рождали и совершенствовали инженерно-техническую мысль в этом суть прогресса.

Развитие химии удобрений и дальнейшее внедрение её достижений в масштабное производство привели к строительству химических гигантов в Российской Федерации, Центрально-Азиатском регионе и других странах мира. Анализ тенденции развития и функционирования тех или иных рудников,

промышленных и сельскохозяйственных предприятий в общемировом формате показывает, что получение целевых продуктов непременно сопровождается образованием огромных количеств жидких, твёрдых и газообразных отходов. Парадоксально, но уже на стадии научных и проемных разработок, а также в силу других причин специфического характера осуществляется планирование отходов, но при этом не прорабатываются методы их обезвреживания и утилизации. Вместо этого проектируются всевозможные шламонакопители, отстойники и другие непопулярные меры: вывоз за территорию предприятий и складирование на неопределённый срок, закачка в буровые скважины, сброс в естественные овраги, реки, моря, атмосферу, сжигание, упаковка в контейнеры и т.д. Таким образом, рождается новая проблема - экологическая - один из парадоксов хозяйственной деятельности человека.

В конкретном формате данной проблемы следует отметить, что приведённые в литературной части (глава 1) технологические аспекты существующих производств, структурные особенности н свойства образующихся отходов, показывают разнообразную и богатейшую их химическую природу, при ближайшем рассмотрении которой становится вполне очевидной возможность кооперирования разнородных по своей химической сущности производств.

Контрольные вопросы:

1. Современное состояние, тенденция развития органоминеральных удобрений.
2. Почвенные фосфаты в зависимости от перехода фосфора в различные растворители на какие основные группы подразделяются?
3. Какая группа по методу Чирихова доступна для растений?
4. Какие фосфаты усваивают растения?
5. Какие торфяные удобрения производятся на сегодняшний день?
6. Природные отходя в виде гумусов, переработка и использование.

Литература

1. Мельников Л.Ф. Органоминеральные удобрения. Теория и практика их получения и применение. - СПб: Изд-во Плотитехн. ун-та. 2007. – 305 с.
2. Вестник сельскохозяйственной науки, 12,1967, 72 с.
3. Братчева М.И., Протасов Г.В Агрохимические свойства почв Средней Азии// Агрохимическая характеристика основных типов почв СССР, М., 1974.
4. Рабочев И. Резервы повышения плодородия почв// Хлопководство-1977. - №9.-С. 30-32.
5. Сушеница Б.А. Обеспечение растений фосфорным питанием за счёт мобилизации почвенных фосфатов// Обзорная информация ТаджикНИИНТИ,1983-С.1-32.

Контрольные вопросы по дисциплине

1. Жизненно важные химические элементы для растений?
2. Калий в каких процессах участвует и для чего?
3. Какие смешанные удобрения существуют?
4. Какие стадии производства комплексных удобрений знаете?
5. Опешите схему производства комплексных удобрений.
6. Гранулирование удобрений для чего нужно?
7. Процесс гранулирования какими процессами сопровождаются?
8. Процесс прессования опишите.
9. Опешите географию расположения месторождений фосфорных руд.
10. В каких месторождениях фосфорных руд Казахстана добывают до сегодняшних дней?
11. Опешите состав фосфоритовых руд Казахстана.
12. Какие минералы существуют в составе фосфоритовых руд?
13. Апатитовые руды какие примеси содержат?
14. Опешите характер залегания фосфоритов.
15. Какие методы обогащения фосфоритов знаете и опешите их?
16. Какие компоненты используется для получения калий содержащих удобрений?
17. Какие способы получения жидких комплексных удобрений существуют?
18. В каком способе в качестве исходных компонентов применяют фосфорную кислоту и аммиак?
19. Какие компоненты используются в процессе получения ЖКУ на основе термической фосфорной кислоты?
20. Опешите технологический процесс получения ЖКУ на основе термической фосфорной кислоты?
21. Реакция ЖКУ на основе ЭФК?
22. Какие компоненты используется при получении ЖКУ на основе ЭФК?
23. Опешите схему установки для получений жидких суспендированных удобрений.
24. Срок хранения суспендированных ЖКУ?
25. При какой обработке полифосфорной кислоты получают ЖКУ и какими компонентами?
26. В каком температурном интервале изучена растворимость в системе аммиак-фосфорит-вода?
27. Каким методом определено наличие пирофосфатного аниона при температурах до 19^{o} С?
28. Каких элементов при введении в систему значительно усложняется качественный состав осадков?

Заключение

Составленный конспект лекции по дисциплине «Перспективы развития производства сложных минеральных удобрений» соответствует учебной программе дисциплины и достаточно полно охватывает основные ее разделы. Сведения, содержащиеся в данном конспекте, позволяет обучающимся по образовательной программе магистратуры послевузовской получить необходимые знания о специфике получения сложных и сложно-смешанных удобрений.

Материалы, приведенные в конспекте лекции отражают современный уровень достижений химико-технологических решений по получения сложных и сложно-смешанных удобрений из фосфатного сырья, азотного сырья и органических соединений.

Знания, приобретенные магистрантами в результате изучении данной дисциплины, способствует пополнению их уровня теоретической подготовки в области химической тезнологии неорганических веществ. Это позволит повысить уровень квалификационной подготовки специалистов данного направления, и могут быть полезно использованы ими при проведении тематических научно-теоретических исследований, а также при разработке технико-технологических решений, новых технологий производства сложных и сложно-смешанных удобрений.

Основная литература:

1. Марголис Ф.Г., Унанянц Т.П. «Производство комплексных удобрений». – М.: Химия, 1968. -204 с.

2. Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых металлов, Изд. АН УССР, 1961

3. Основы технологии комплексных удобрений /А. В. Кононов, В.Н. Стерлин, Л.И. Евдокимова. – М.: Химия, 1988. – 320с.

4. Технология фосфорных и комплексных удобрений / С.Д. Эвенчик, А.А. Бродский. –М.: Химия, 1987. -464с.

5. Химическая технология: Учеб. пособие для студ.высш.учеб. заведений: В 2т. – М.:Гуманит. Изд.центр ВЛАДОС, 2000. – Т.1: Химическое производство в антропогенной деятельности. Основные вопросы химической технологии. Производство неорганических веществ. – 368с.

6. Позин М.Е. и др. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот), ч. II ,изд.4-е, испр. Л., Изд-во «Химия», 1974 – 768с.

7. Вольфкович С. И., Белопольский А. П., Логинова А. И.//Изв. АН СССР, ' ОНХ. 1940. № 5. С. 705-725.

8. Белопольсшй А. П., Шпунт С. Я-, Шульгина М. Л1.//Журн. прикл. хим. 1953. Т. 26. № 3. С. 277.

9. Plusje M.//Ш. Chem. 1948. N 374.

10. Flatt R., Wilhelm J., Brunisholz /.//Chim. Acta. 1954. V. 37. N 2. P. 607.

11. Гольдинов А. Л. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья. Л.: Химия, 1982. 207 с.

12. Дмитриевский Б. А., Позин М. Е., Копылев Б. А.//Журн. прикл. хим. 1971. № 9. С. 1934-1940.

13. Логинова А. И.//Хим. пром. 1950. № 7. С. 10.

14. Набиев М. Н. Азотнокислотная переработка фосфатов. Ташкент: Фан, 1976. 820 с.

15. Скум Л. С, Фридман С. Д. Исследование процесса разложения апатита азотной кислотой повышенной концентрации. Деп. НИИТЭХИМ, Черкассы, 1974. № 317/74 деп.

16. Новые исследования по технологии минеральных удобрений. /Под ред. М. Е. Позина и Б. А. Конылева. Л.: Химия, 1970. 280 с

Дополнительная литература:

1. Операционная технология применения минеральных удобрений М: Рос-сельхозиздат, 1983. С. 31-38

2. Jewett R. E.//I. Sci Food and Agric. I962. V. 13 N S. P. 414.

3. Позин М. Е. Технология минеральных гдобрений. Л.: Химия, 1974. С. 343-350.

4. Dorogi J., Sipos J. Amutraguak szazaz keverese. Mezogazd Kiado, Budapest, 1980. 52 p.

5. Малоносов Н. Л., Унанянц Т. П. Развитие производства и применения

смешанных удобрений в СССР и за рубежом. М.: ВНИИТЭИСХ, 1978. 54 с.

6. Малоносов Н. Л. Исследование физических свойств сложных удобрений и тукосмесей на основе гранулированных компонентов: Дис. канд. с.-х. наук. М: СХА им. Тимирязева, 1979. 205 с.

7. Вахромеев Ю. И., Мусаев А. //Бюллетень ВИУА. 1984. № 67. С. 17-22.

8. Frizen H. V/ Verfahrensketten fur Mehrnahrstoff dunger in den USA, KTBL-Schrift N 197, Miinster-Hiltrup. 163 S.

9. Mittasch j4.//Zeitschrift fur angewante Chemie. 1978. N 33. S. 902-916.

10. Hignett T. P.//The Fertilizer Society, March. 1965 53 p.

11. Achom F. P.//TVA Fertilizer Conference. Cincinatti, Ohio. Bulletin. 1976. V. 106. P. 26-36.

12. Heege H. //Berichte fiber Landwirtschaft. 1977. Bd. 55. H. 2. S. 286-303.

13. Hellweg W Heege H. /.//Lohnunternchmen. 1978. Ig. 33. N 11. S. 530-534.

14. Hellweg W //Landwirtschaftliche Zeitschrift. 1978. N 38. S. 2157-21)i9.

15. Bulk blending-Development and Transfer of Technology Series N ^.//Fertilizer Manual. New-York, 1980. P. 260-263.

16. A fertilizer bulk blending and bagging plant.//Fertilizer Industry Stries, Monograph N 8. New-York, 1976, 31 p.

17. Hignett T. P.//FcrLilizer Manual. Dordrecht, Nijhoff, Junn 1985 P 248-269.

18. Whittaker C. E., Lundstrom F. O., Hendricks S. B.//Industr and Еп» Chem. 1933. V. 25. N 11. P. 1280-1282.

19. Jewett R. E.//I. Sci Food and Agric. I962. V. 13 N S. P. 414.

20. Малоносов Н. Л., Кувшинников И. М, Тимофеева Л. Н.//Хпм. в сел, хоз-ве. 1973. № 1. С. 21-26.

21. Набиев М. Н., Вишнякова А. Д. Аммонизированиый суперфосфат из фосфоритов Каратау. Ташкент: АН Узб. ССР, I960. 177 с.

22. Silverberg J., eehr J. R., Hoffmeisier G.//J. of Agric. and Food Chau. :0".8. V. 6. N 6. P. 442.

23. Рекомендации по приготовлению и внесению минеральных удобрений и известковых материалов. М: Колос, 1979. 43 с.

24. Hoffmeister G., Watkins S. д., Silverberg /-//J. of Agric and Food Chem. 1964. V. 12. N1. P. 64-69.

25. Frizen H. ftV/Verfahrensketten fur Mehrnahrstoff dunger in den USA, KTBL-Schrift N 197, Miinster-Hiltrup. 163 S.

Жантасов Курманбек Тажмаханбетович

Конспект лекций
по дисциплине «Перспективы развития производства сложных минеральных удобрений»

Подписано в печать «___» _____ 2026 г.
Формат бумаги 60х84, 1/16. Бумага типографская.
Печать офсетная. Объем 9,5 п.л.
Тираж 100 экз. Заказ № …

© Издательский центр ЮКУ им.М.Ауезова, г.Шымкент, пр.Тауке хана, 5