

59) 8
С-596



А. А. Соколовский
Т. П. Уланяну

**Краткий
справочник
по минеральным
удобрениям**



Производство
и применение
минеральных
удобрений

631.8
С-596

А. А. Соколовский
Т. П. Унанянц

**Краткий
справочник
по минеральным
удобрениям**

257304



МОСКВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» 1977



4

631.8

C59

УДК 631.82.85(031)

Соколовский А. А., Унанянц Т. П.

C59 Краткий справочник по минеральным удобрениям. М., «Химия», 1977.

376 с., 94 табл., 97 рис., список литературы 411 ссылок.

В справочнике приводятся данные о типах удобрений, их классификации и составе, о физико-химических свойствах удобрений. Кратко описана технология получения практически всех видов удобрений и возможные направления дальнейшего усовершенствования их производства. Показаны особенности и эффективность применения удобрений для повышения урожайности основных сельскохозяйственных культур на почвах различных типов. Даны краткие сведения по экономике применения удобрений. Освещены основные задачи развития сельского хозяйства и промышленности минеральных удобрений, поставленные XXV съездом КПСС.

C $\frac{31404-032}{050(01)-77}$ 32-77

6П7.2+631.8

© ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ», 1977 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	7
<i>Глава I. Роль отдельных элементов в питании растений</i>	<i>9</i>
Питание растений	9
Удобрение и урожай	13
Литература	14
<i>Глава II. Классификация и ассортимент минеральных удобрений в СССР</i>	<i>15</i>
Классификация удобрений	15
Ассортимент и основной состав минеральных удобрений	22
Литература	37
<i>Глава III. Применение минеральных удобрений и их агрохимическая эффективность</i>	<i>38</i>
Способы и сроки внесения удобрений	38
Дозы внесения удобрений и их агрохимическая эффективность	40
Литература	53
<i>Глава IV. Свойства минеральных удобрений</i>	<i>54</i>
Гигроскопичность	55
Слеживаемость	60
Рассеиваемость	63
Средний размер и прочность частиц, угол естественного откоса	64
Влагоемкость	68
Насыпная плотность	72
Термодинамические величины	76
Литература	76
<i>Глава V. Технология азотных удобрений</i>	<i>80</i>
Аммиачная селитра (нитрат аммония)	80
Состав и свойства	80

Основа технологического процесса	84
Схема производства аммиачной селитры на установке большой мощности	93
Основная реакционная аппаратура	95
Карбамид	95
Состав и свойства	98
Основа технологического процесса	
Синтез карбамида, дистилляция растворов, абсорбция-десорбция аммиака и двуокиси углерода	100
Выпаривание раствора карбамида и его гранулирование	106
Комбинирование производств синтетического аммиака и карбамида	107
Основная реакционная аппаратура	107
Сульфат аммония	110
Состав и свойства	110
Основа технологического процесса	112
Жидкие азотные удобрения	116
Жидкий аммиак	116
Аммиачная вода	117
Аммиакаты	120
Литература	120

Глава VI. Технология фосфорных кислот и удобрений. Кормовые фосфаты 122

Фосфатное сырье	122
Фосфоритная мука	129
Суперфосфат простой	129
Основа технологического процесса	132
Выделение и абсорбция фтора	140
Фосфорная кислота	140
Физико-химические свойства ортофосфорной кислоты	141
Физико-химические свойства полифосфорной кислоты	144
Производство термической фосфорной кислоты	146
Производство экстракционной фосфорной кислоты	152
Концентрирование экстракционной фосфорной кислоты	165
Получение экстракционно-термической фосфорной кислоты	172
Выделение и абсорбция фтора	173
Фосфогипс и его использование	175
Двойной суперфосфат	177
Основа технологического процесса	178
Выделение и абсорбция фтора	186
Кормовые фосфаты	186
Производство кормового монокальцийфосфата	187
Производство кормового преципитата (дикальцийфосфата)	189
Производство кормового динатрийфосфата	191
Производство обесфторенных кормовых фосфатов	192
Обесфторенные фосфаты как удобрение	197
Выделение и абсорбция фтора	198
Использование сточных вод в производстве фосфорных удобрений	199
Литература	201

Глава VII. Технология калийных удобрений 207

Калийное сырье	207
Хлористый калий	208
Состав и свойства	208
Флотационные способы производства	210
Галургический способ производства	218

Гранулирование хлористого калия	224
Утилизация галитовых отходов	224
Бесхлорные калийные удобрения	225
Сульфатный способ производства	226
Другие способы производства	230
Литература	233
Глава VIII. Технология комплексных удобрений	234
Ортофосфаты аммония	234
Аммофос	241
Производство аммофоса из фосфорной кислоты концентрацией 23—28% P_2O_5	242
Производство аммофоса из фосфорной кислоты концентрацией 48—54% P_2O_5	254
Диаммофос (диаммонийфосфат)	258
Получение фосфатов аммония из аммиака коксового газа	261
Полифосфаты аммония	262
Состав и свойства	264
Основы технологических процессов	268
Сложные удобрения на основе фосфатов аммония	271
Нитроаммофоска и нитроаммофос	271
Состав и свойства	271
Основы технологического процесса	279
Диаммонитрофоска	283
Карбоаммофос и карбоаммофоска	284
Состав и свойства	284
Основы технологического процесса	287
Сложные удобрения на основе азотнокислотной переработки природных фосфатов	291
Способ производства нитрофосфатов политермической кристаллизацией и конверсией нитрата кальция	293
Азотно-сернокислотный способ производства нитрофосфатов	301
Азотно-сернокислотно-сульфатный способ производства нитрофосфатов	303
Сложно-смешанные и смешанные удобрения	306
Сложно-смешанные удобрения	307
Смешанные удобрения	310
Жидкие комплексные удобрения	314
Литература	317
Глава IX. Технология микроудобрений	324
Удобрения, содержащие бор	324
Удобрения, содержащие молибден	326
Удобрения, содержащие медь	327
Удобрения, содержащие цинк	327
Кобальт как микроэлемент	328
Удобрения, содержащие другие элементы	328
Литература	329
Глава X. Производство, поставки и экономическая эффективность минеральных удобрений в СССР	330
Общие данные по производству удобрений	330
Современное состояние и направления развития производства минеральных удобрений	330

ральных удобрений	334
Азотные удобрения	334
Фосфорные удобрения	336
Калийные удобрения	338
Комплексные удобрения	339
Поставки минеральных удобрений сельскому хозяйству	340
Химическая мелиорация	345
Кормовые фосфаты	348
Основные требования сельского хозяйства к качеству минеральных удобрений	349
Экономическая эффективность применения минеральных удобрений	351
Основные задачи промышленности минеральных удобрений и сельского хозяйства в X пятилетке	355
Литература	357
Приложения	359
I. Выражение объемов производства и поставок минеральных удобрений	359
II. Коэффициенты пересчета объемов производства и поставок минеральных удобрений в условные единицы	360
III. Оптовые цены на минеральные удобрения	363
IV. Оптовые цены на кормовые средства	367
V. Оптовые цены на основные минеральные кислоты	368
Предметный указатель	369

ПРЕДИСЛОВИЕ

XXV съезд Коммунистической партии Советского Союза признал важнейшей задачей земледелия страны — «всемерное увеличение производства зерна, повышение устойчивости зернового хозяйства на основе совершенствования структуры посевных площадей, роста урожайности, эффективного использования минеральных и органических удобрений...»*

Эта и другие важные задания XXV съезда КПСС по развитию сельского хозяйства в 10-й пятилетке тесно связаны с расширением выпуска и ассортимента минеральных удобрений, химических кормовых добавок и средств защиты растений (см. гл. X).

В предлагаемом читателям «Кратком справочнике по минеральным удобрениям» приводятся данные о типах удобрений, их классификации и составе, о физико-химических и физико-механических свойствах удобрений. Кратко описана технология получения практически всех видов удобрений и возможные направления дальнейших усовершенствований их производства. В связи с ограниченностью объема книги, авторы сосредоточили внимание на технологических процессах получения и вопросах применения удобрений, используемых в современных условиях и перспективных в десятом пятилетии. Многочисленные исследования, которые могут быть реализованы в дальнейшем, не отражены в Справочнике.

В справочнике показаны также особенности и эффективность использования удобрений для повышения урожайности основных сельскохозяйственных культур на почвах различных типов.

Следует указать, что Справочник содержит самое краткое описание принципов устройства и режима работы только некоторых аппаратов, преимущественно реакторов. Вопросы конструирования аппаратуры, защиты ее от коррозии и управления процессами в Справочнике не затрагиваются.

Помимо материалов, касающихся условий применения минеральных удобрений в сельскохозяйственном производстве и их аг-

* Основные направления развития народного хозяйства СССР на 1976—1980 годы. М., Политиздат, 1976, с. 49—50.

рохимической эффективности, в Справочнике имеются сведения об ассортименте и стандартном составе удобрений, выпускаемых химической промышленностью СССР, приводятся данные о масштабах производства и поставках удобрений сельскому хозяйству и об экономической эффективности их применения. В заключение сообщаются справочные данные об оптовых ценах на удобрения в Советском Союзе по состоянию на 1 марта 1977 года.

Приведенные в Справочнике сведения основаны на опубликованных данных — каждый раздел книги сопровождается подробным перечнем цитированной, преимущественно отечественной литературы, который, по мнению авторов, тоже имеет справочное значение.

Справочник предназначен в качестве пособия в практической работе для широкого круга специалистов сельского хозяйства и химической промышленности, а также для работников управления в этих областях народного хозяйства. Книга может быть полезна и при подготовке специалистов в сельскохозяйственных, химико-технологических и инженерно-экономических вузах и техникумах.

В Справочнике приняты единицы измерения в соответствии с проектом ГОСТ «Единицы физических величин», полностью основанном на использовании единиц СИ. Применяемая терминология в основном соответствует ГОСТ 20432—75. Для ряда таблиц приняты сокращения, не затрудняющие чтение (например, гранулированный — гран., свободная кислотность — своб. кисл., фосфорит — фосф. и т. п.).

Главы IV—IX составлены доктором технических наук, профессором А. А. Соколовским, главы I—III и X — доктором экономических наук Т. П. Унанянцем. В работе над главой IV участвовал старший научный сотрудник Н. Л. Малоносков.

Авторы весьма признательны главному технологу Союзосновхима МХП СССР В. Ф. Нещерету и руководителю отдела ЦИНАО канд. хим. наук Е. Н. Ефремову за ценные советы и замечания, сделанные при рецензировании рукописи.

Предложения, направленные на улучшение содержания книги, будут приняты с благодарностью.

Авторы

РОЛЬ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПИТАНИИ РАСТЕНИЙ

ПИТАНИЕ РАСТЕНИЙ

Высокие урожаи сельскохозяйственных культур возможны при условии обеспечения их полноценным и достаточным питанием. Растениям для жизни и развития требуются свет, тепло, вода и питательные вещества. Все условия жизни растений равноценны и незаменимы. Потребность сельскохозяйственных растений в питательных веществах (элементах) зависит от вида растений и формы, в которой находятся эти вещества.

В состав растений входит свыше 70 химических элементов. Установлено, что только 16 из них абсолютно необходимы для их жизнедеятельности: углерод, кислород, водород, азот, — называемые органогенами; фосфор, калий, кальций, магний и сера — зольными элементами и, наконец, бор, молибден, медь, цинк и кобальт — микроэлементами, а также железо и марганец. Замена одного элемента другим невозможна, так как каждый выполняет свою функцию в растении. В состав растений и почв могут входить, например, кремний, натрий, хлор. Однако наличие этих и других элементов не является строго обязательным для жизни растений. Главными элементами, поступающими из атмосферы в зеленые растения, являются углерод, кислород и водород. На долю этих трех элементов приходится 93,5% сухой массы растений, в том числе на углерод — 45%, на кислород — 42% и на водород — 6,5% [1].

Углерод (С) поступает в растения в виде двуокиси углерода CO_2 в основном из воздуха через листья, частично через корни растений из почвы. Углерод входит в состав всех органических соединений — белков, углеводов, жиров и др.

Водород (Н) потребляется растениями в виде воды. Он необходим для синтеза органических веществ.

Кислород (О) поступает в растения через листья из воздуха и через корни из воды и других соединений. Кислород необходим для дыхания растений, а также для синтеза органических соединений.

Наибольшее значение после углерода, кислорода и водорода среди элементов, обеспечивающих растения питанием, имеют три

элемента — азот, фосфор и калий. Удобрения, содержащие эти элементы, являются основными минеральными удобрениями в сельском хозяйстве. Роль и значение этих и других питательных элементов — действующих веществ удобрений — рассмотрены ниже.

Азот (N) является важнейшим элементом для развития растений, в частности для образования белковых веществ. Содержание азота в составе белка колеблется в пределах 15—19%. Азот входит в состав хлорофилла и, следовательно, принимает участие в фотосинтезе, а также ферментов — катализаторов жизненных процессов в организме растений и животных. В почву азот поступает в аммиачной, амидной и в нитратной формах; эффективность этих форм азота зависит от биологических особенностей растений и содержания в них углеводов. При недостатке углеводов растение не может использовать азот для образования аминокислот и белков.

Практикой и опытами установлено, что аммиачный азот может быть использован растениями более эффективно, чем нитратный, если устранено побочное влияние физиологической кислотности аммонийных солей.

При недостатке азота в почве ослабляется кущение злаков и цветение плодовых и ягодных культур, уменьшается содержание белка и снижается урожайность. Создание благоприятных условий питания растений азотом (использование той или иной формы азота, оптимальные условия применения удобрений) обеспечивает достижение высокой урожайности сельскохозяйственных культур.

Фосфор (P) — один из основных элементов питания растений — входит в состав ядра клеток, ферментов, витаминов, фитина (органическая форма фосфора) и других важнейших соединений. Фосфор участвует в процессах превращения углеводов и азотсодержащих веществ.

В растениях фосфор содержится в органической и в минеральной формах. Минеральные соединения фосфора — соли ортофосфорной кислоты используются при синтезе углеводов и в других биохимических процессах. Эти процессы влияют, например, на накопление сахара в сахарной свекле и винограде, крахмале в картофельных клубнях и т. д. Кроме минеральных фосфатов растения могут использовать фосфор некоторых органических фосфорных соединений (гексофосфаты, нуклеопротенды, фосфатиды, сахарофосфаты, фитин).

При сильном фосфатном голодании растений приостанавливается рост стеблей и листьев, образование семян и начинается отмирание тканей. Фосфор ускоряет развитие растений, повышает их зимостойкость, влияет на повышение качества растительной продукции, стимулирует процессы оплодотворения, формирования и созревания плодов. Особенно важен фосфор для молодых растений, так как он способствует росту корней системы растений, что дает возможность использовать влагу и питательные вещества из более глубоких горизонтов почвы. Это приводит к повышению урожая сельскохозяйственных культур.

Калий (К) играет важнейшую физиологическую роль в углеводном и белковом обмене растений, улучшает условия использования азота в аммиачной форме. Калийное питание растений является мощным фактором развития отдельных органов растений. Калий способствует накоплению сахаров в клеточном соке, что повышает зимостойкость растений, способствует развитию сосудистых пучков, утолщению клеток. Последнее приводит к повышению прочности стеблей и делает их более устойчивыми к полеганию.

Особенно положительное действие калий оказывает на отложение крахмала в клубнях картофеля, сахара в корнях сахарной свеклы. Калий улучшает качество зерна, овощных культур, волокна хлопка, льна и конопли и вкусовые качества различных фруктов (винограда, персиков, апельсинов, яблок). Недостаток калия так же, как и избыток, отрицательно сказывается на величине урожая и его качестве. При недостаточности калия растения легко поражаются грибковыми заболеваниями.

Сера (S) входит в состав аминокислот — цистина и метионина, имеет большое значение в белковом обмене и в окислительно-восстановительных процессах. Сера положительно влияет на образование хлорофилла, способствует образованию клубеньков на корнях бобовых культур и клубеньковых бактерий, усваивающих атмосферный азот. Сера входит в состав некоторых растительных масел: горчичного, чеснокового. Недостаток серы в растениях нарушает процесс обмена веществ и синтез белка, вызывает хлороз, что снижает урожайность и качество растений. Сера поступает в почву из атмосферы и с удобрениями (сульфат аммония, суперфосфат и др.). При явном недостатке серу вносят в почву непосредственно. Соединения серы широко используют при мелиорации солончаков путем их гипсования.

Кальций (Ca) участвует в углеводном и белковом обмене растений, оказывает положительное влияние на рост корней растений; без кальция происходит разрушение клеток корней. Отдельные растения положительно отзываются на внесение известковых удобрений (клевер, люцерна, свекла), другие растения, наоборот, — отрицательно реагируют на их внесение (люпин, чайный куст, мох и др.). Кальций необходим для нормального питания растений. Наиболее интенсивно его потребляют многолетние бобовые травы. Кальций широко используется для известкования кислых почв, что повышает их плодородие и обеспечивает высокие урожаи.

Магний (Mg) входит в состав хлорофилла и, следовательно, участвует в фотосинтезе. Содержание магния в хлорофилле достигает 10% от общего его содержания в зеленых частях растения. Потребность растений в магнии различна. При одинаковом содержании его в почве одни растения реагируют положительно на внесение магния, другие не отзываются. Недостаток магния наблюдается на легких песчаных почвах, где внесение магниевых удобрений обеспечивает значительное повышение урожая.

Железо (Fe) не входит в состав хлорофилла, но участвует в окислительно-восстановительных процессах, необходимых для образования хлорофилла в разных клетках растений. Железо играет большую роль в дыхании, являясь составной частью дыхательных ферментов. Железо необходимо не только для зеленых растений но и бесхлорофильным организмам. Содержание его в почве, как правило, достаточно для растений, поэтому вносится оно крайне редко (на карбонатных почвах) и в очень малых дозах. Однако железо доступно растениям только в определенных соединениях.

Марганец (Mn) входит в состав ферментов и участвует в окислительно-восстановительных процессах в растительных организмах, влияет на образование хлорофилла, способствует синтезу белковых веществ, оказывает влияние на образование хлорофилла. При недостатке марганца происходит замедление роста; особенно страдают от недостатка марганца злаковые культуры (овес, пшеница, рожь, ячмень), сахарная свекла, овощные культуры, хлопчатник.

Микроэлементы. Потребность сельскохозяйственных культур в микроэлементах (бор, молибден, медь, цинк, кобальт) выражается в граммах и килограммах действующего вещества на один гектар. Содержание их в растениях и в почве составляет всего тысячные доли процента. Однако микроэлементам в процессе питания принадлежит очень важная роль. Микроэлементы не заменяют, а дополняют действие основных действующих веществ удобрений (N, P, K). Внесение микроэлементов позволяет повышать урожайность и улучшает качество продукции [1—3].

Бор (B) оказывает большое влияние на синтез углеводов, окислительно-восстановительные процессы; с наличием бора также связана активность ферментов. Недостаток бора вызывает так называемое замирание роста и ряд болезней, например у сахарной свеклы появляется «гниль сердечка». Наиболее сильно на внесение бора реагируют клевер, люцерна, сахарная свекла, овощи. Норма бора от 0,5 до 1 кг на гектар.

Молибден (Mo) принимает участие в окислительно-восстановительных процессах, в процессах углеводного обмена, в синтезе витаминов и образовании хлорофилла. Молибден усиливает фиксацию атмосферного азота и тем самым улучшает питание бобовых растений. Наибольшее значение молибден имеет для зернобобовых и овощных культур, бобовых трав, сахарной свеклы, льна.

Молибден в основном применяют для внекорневой подкормки — опрыскивают растения 0,02%-ным раствором молибденовой соли, а также путем внесения в почву в составе удобрений, например в виде суперфосфата с молибденом. Норма молибдена 50—100 г/га.

Медь (Cu) участвует в фотосинтезе углеводов и образования белковых веществ и витаминов, повышает устойчивость растений к грибковым заболеваниям. При недостатке меди снижается урожайность и ухудшается качество сельскохозяйственных культур.

Отсутствие меди или медное голодание вызывает у злаковых культур «болезнь освоения» на торфянистых почвах, при которой не образуются семена. При внесении 2—4 кг меди на гектар последствие ее продолжается 4—6 лет. На осушенных торфяных почвах без меди урожайность зерновых очень низка. Хорошо действует внесение меди на урожай картофеля, льна и некоторых других культур.

Цинк (Zn) принимает непосредственное участие в синтезе хлорофилла, оказывает влияние на фотосинтез и углеводный обмен в растениях, на процессы оплодотворения и развитие зародыша, существенно влияет на образование и содержание сахарозы, крахмала, ассимиляцию азота.

Недостаток цинка в растениях вызывает заболевание плодовых деревьев, цитрусовых культур, а также кукурузы; тормозит образование хлорофилла; на листьях появляются пятнистый хлороз, желтуха.

Цинк применяют в виде внекорневой подкормки и для предпосевной обработки семян, а также вносят в состав некоторых удобрений.

Кобальт (Co) физиологическая роль кобальта в растениях изучена меньше, чем в организме животных. Опытами получены данные о положительном действии кобальта на фиксацию атмосферного азота клевером, получены некоторые данные о влиянии кобальта на повышение урожая льна, ячменя и озимой ржи [1—3].

УДОБРЕНИЕ И УРОЖАИ

Урожай выносят из почвы большое количество питательных веществ. Часть этих веществ при уборке урожая исключается из круговорота сельскохозяйственного производства. Если эти потери не возмещаются внесением удобрений, происходит постепенное истощение почвы и падение урожайности сельскохозяйственных культур. Падение урожайности практически на всех почвах наступает и в тех случаях, когда истощения почвы еще не наблюдается. Это происходит потому, что урожайность зависит не от валового содержания действующих веществ в почве, а от содержания их усвояемой части. За счет общего запаса питательных веществ в почве происходит частичное пополнение усвояемой их части, но темпы этого пополнения значительно ниже, чем обеднение почвы, вызываемое уносом действующих веществ урожаем.

Получая высокие урожаи, следует поддерживать постоянный уровень действующих веществ в почве — компенсировать вынос (отчуждение) действующих веществ с урожаем растений. Это способствует эффективности плодородия почвы. Недостаточный возврат действующих веществ может привести к утрате почвой ее плодородия. Чем выше урожайность, тем больше вынос действующих веществ и тем быстрее происходит истощение почвы.

Вынос азота, фосфора и калия с урожаем различных сельскохозяйственных культур (в кг на 1 т продукта) показан ниже:

Культура	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Данные А. В. Соколова по СССР			
Пшеница яровая	27—30	11—12	22
Пшеница озимая	35	10—13	24—33
Рожь озимая	24	10	29
Кукуруза (зерно)	24	7	33
Зернобобовые	—	16	20
Картофель (клубни)	5	1,5	7
Сахарная свекла (корнеплоды)	5	1,4	5,5
Кормовые корнеплоды	5	1,4	5,5
Овощи	2,5	1,0	3,3
Хлопчатник (волокно)	45	15	45
Конопля (волокно)	200	62	100
Лен (волокно)	80	26	80

Данные по США [4]

Пшеница	28	11	17
Картофель (клубни)	7	2	9,5
Сахарная свекла (корнеплоды)	6,3	2	8,4
Капуста	3,3	1,0	3,6
Хлопчатник (волокно)	44	15	34

При оптимальном обеспечении растений питательными веществами и соблюдении всех агрономических правил ухода за посевами можно достигнуть высокой урожайности. Ниже приведено несколько примеров рекордной урожайности, достигнутой в СССР на государственных сортовых участках (ГСУ) и в научно-исследовательских учреждениях [1]:

Культура	Сорт	Год	Урожайность, ц/га	Учреждение
Озимая пшеница	Кавказ	1972	92,2	Новоукраинская ГСУ
	Короткостебельный	1972	120	Киргизский НИИ земледелия
Кукуруза	Краснодарск 303 ТВ	1972	153	Джамбулская ГСУ
Сахарная свекла	—	1962	713	Украинский НИИ орошаемого земледелия
Картофель	Лорх	1972	648	НИИ картофельного хозяйства (при оптимальном поливе удобрений)
Капуста	Белокочанная	1971	755	Арзамасская ГСУ (Горьковская область)

ЛИТЕРАТУРА

1. Панников В. Д. Культура земледелия и урожай. М., «Колос», 1974. 368 с.
2. Артюшин А. М., Державин Л. М. Краткий справочник по удобрениям. М., «Колос», 1971. 288 с.
3. Прянишников Д. Н. Агрохимия. Изд. 3-е, доп. М., Сельхозгиз, 1940. 644 с.
4. World Fertilizer Market Uview and Out look. TVA, 1974. 9 p.

КЛАССИФИКАЦИЯ И АССОРТИМЕНТ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ В СССР

КЛАССИФИКАЦИЯ УДОБРЕНИЙ

Удобрения по происхождению классифицируются на неорганические — минеральные, органические, органо-минеральные и бактериальные. Они могут быть твердыми, жидкими и суспендированными [1].

Минеральные удобрения (или искусственные удобрения) — продукты неорганического происхождения, изготавливаемые промышленно-заводским путем: химической или механической обработкой неорганического сырья (например, измельчением агрономических руд — фосфоритов, калийных солей, доломитов и т. д.). К минеральным также относятся удобрения, для которых сырьем служит азот воздуха или побочные продукты некоторых химических производств, содержащие питательные для растений вещества. Например, сульфат аммония получается из отходящих газов коксовых печей или как побочный продукт производства капролактама. При выплавке металла из фосфорсодержащих руд получают томасшлак или мартеновские основные шлаки, применяемые в качестве фосфорных удобрений. Минеральные удобрения, получаемые химической обработкой сырья, отличаются более высокой концентрацией действующих веществ.

По действующему веществу (по виду) минеральные удобрения подразделяются на азотные, фосфорные, калийные и микроудобрения (борные, молибденовые и др.).

Органические удобрения. Питательные элементы в них находятся в веществах растительного и животного происхождения. К этому виду удобрений относится в первую очередь навоз, а также различные продукты переработки веществ растительного и животного происхождения (торф, жмых, рыбная и кровяная мука, фекалии, птичий помет, городские отходы и отбросы разных пищевых производств), сюда относятся и зеленые удобрения.

Органо-минеральные удобрения содержат органические и минеральные вещества; эти удобрения получают путем обработки аммиаком или фосфорной кислотой органических веществ, таких как торф, сланцы, бурые угли и др. Изготавливают их также путем смешения навоза или торфа с фосфорными удобрениями.

Бактериальные удобрения — препараты, содержащие культуру микроорганизмов, фиксирующих атмосферный азот или минерализующих органическое вещество почвы и удобрений. Такими удобрениями являются азотобактерин, нитрагин почвенный.

По агрохимическому действию минеральные удобрения разделяют на прямые, косвенные и препараты, регулирующие рост растений.

Прямые удобрения предназначаются для непосредственного питания растений. Они содержат необходимые для растений элементы: азот, фосфор, калий, магний, серу, железо, а также микроэлементы (бор, молибден, медь, цинк, кобальт). Прямые удобрения, в свою очередь, подразделяются на простые (односторонние) и комплексные (многосторонние) удобрения.

Простые удобрения содержат какой-либо один из элементов питания растений: азот, фосфор, калий, магний, бор и др. Рассмотрим их по видам.

Азотные удобрения растворимы в воде, их различают по форме соединения азота: аммиачные, аммонийные, амидные и различные сочетания этих форм (аммиачно-нитратные, аммиачно-амидные и т. д.). В последние два десятилетия разработаны новые формы невымываемых или труднорастворимых азотных удобрений таких, как карбамид-формальдегидные удобрения, изобутилендикарбамид, оксамид и др.

Фосфорные удобрения. По растворимости и усвояемости растениями фосфорные удобрения подразделяются на три группы:

1) водорастворимые удобрения, в которых большая часть фосфорных соединений растворима в воде и, следовательно, наиболее легко усваивается растениями (суперфосфат, двойной суперфосфат, а также фосфорсодержащие сложные удобрения — аммофос, нитроаммофоска, нитрофоска, карбоаммофоска);

2) цитратнорастворимые удобрения, в которых содержатся соединения фосфора, растворимые в аммиачном растворе лимоннокислого аммония (цитрата аммония). Фосфорная кислота из таких соединений обычно легко усваивается с растениями в результате работы корневой системы. К цитратнорастворимым удобрениям относится преципитат (дикальцийфосфат);

3) лимоннорастворимые удобрения, нерастворимые в воде и аммиачном растворе цитрата аммония, но растворимые в 2%-ном растворе лимонной кислоты. К ним относятся обесфторенные фосфаты, томасшлак, частично фосфоритная мука. Несмотря на малую растворимость, эти вещества являются для кислых почв хорошими удобрениями. Фосфорные соединения этих удобрений медленно переходят в почвенный раствор, и действие их длится ряд лет.

Калийные удобрения подразделяются на концентрированные (хлористый калий, сернокислый калий, калимагнезия и др.) и сырые соли (сильвинит, каинит). Водонерастворимые минералы (нефелин, полевои шпат) непосредственно не используются, служат

сырьем для получения калийных удобрений (например, из нефелина — сульфат калия).

Микроудобрения — удобрения, применяемые в малых дозах (в граммах и килограммах на гектар). Технические соли, содержащие микроэлементы — борная кислота, сульфат меди, молибдат аммония и др. Отходы, содержащие микроэлементы, такие как колчеданные огарки, а также марганцевые шламы, осажденные бораты магния и др., не растворимы в воде. В сельском хозяйстве применяются как растворимые, так и не растворимые в воде микроудобрения.

Комплексные удобрения — удобрения, содержащие не менее двух питательных элементов. Различают двойные удобрения (например, азотно-фосфорные, азотно-калийное, фосфорно-калийное) и тройные (например, азотно-фосфорно-калийное), которые называют также полными удобрениями. В состав комплексных удобрений могут входить также микроэлементы, добавки пестицидов, ростовых веществ и др.

Комплексные удобрения разделяют по характеру их производства:

смешанные удобрения получают механическим смешением различных готовых удобрений, порошкообразных или гранулированных;

сложно-смешанные гранулированные удобрения получают смешением порошкообразных готовых удобрений с введением в процессе смешения жидких реагентов (аммиака, фосфорной или серной кислоты и др.);

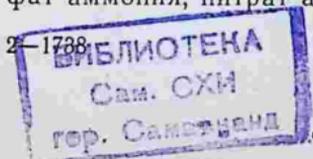
сложные удобрения получают химической переработкой сырья в едином технологическом процессе.

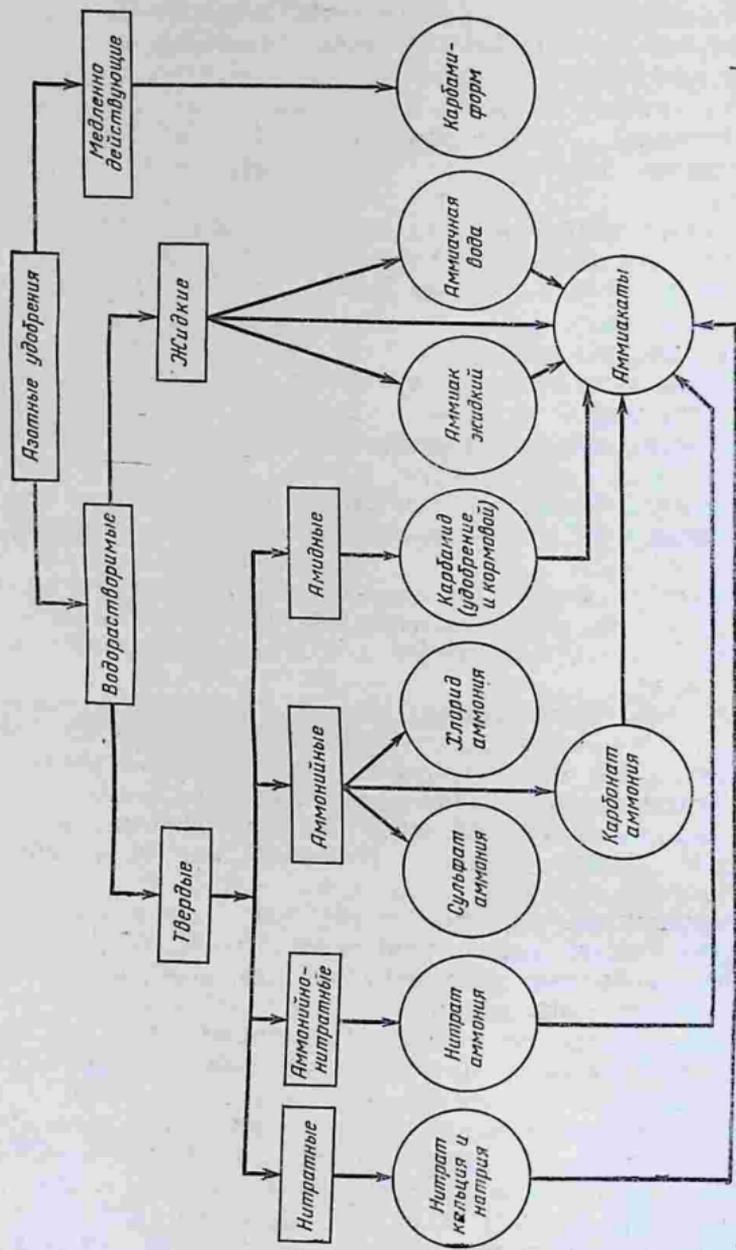
По концентрации действующих веществ удобрения условно делят на низкоконцентрированные (простые), содержащие до 20—25%, концентрированные — 30—60%, высококонцентрированные — свыше 60% и ультраконцентрированные — более 100% действующих веществ.

Классификация азотных, фосфорных, калийных и комплексных удобрений графически представлена на стр. 18—21.

Косвенные удобрения применяют для химического, физического, микробиологического воздействия на почву с целью улучшения условий использования удобрений; например, для нейтрализации кислотности почв применяют молотые известняк, доломит или гашеную известь, для мелиорации солонцов используют гипс, одновременно являющийся источником кальция, для кислования почв (с целью увеличения растворимости фосфора, вносимого с фосфорными удобрениями), используют бисульфит натрия.

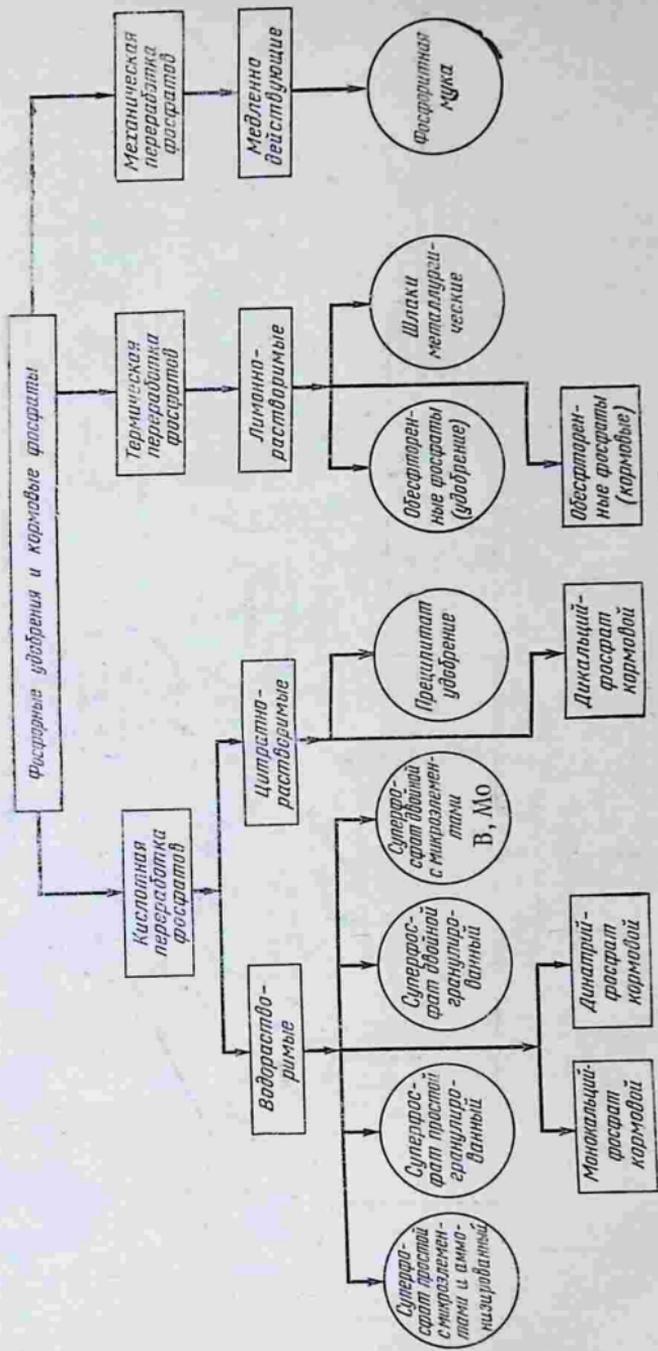
Различают физиологически-кислые, физиологически-щелочные и физиологически-нейтральные удобрения. К **физиологически-кислым** относятся такие удобрения, из которых растение энергично поглощает катион, а анион подкисляет почвенный раствор: сульфат аммония, нитрат аммония, хлорид калия, сульфат калия и др.



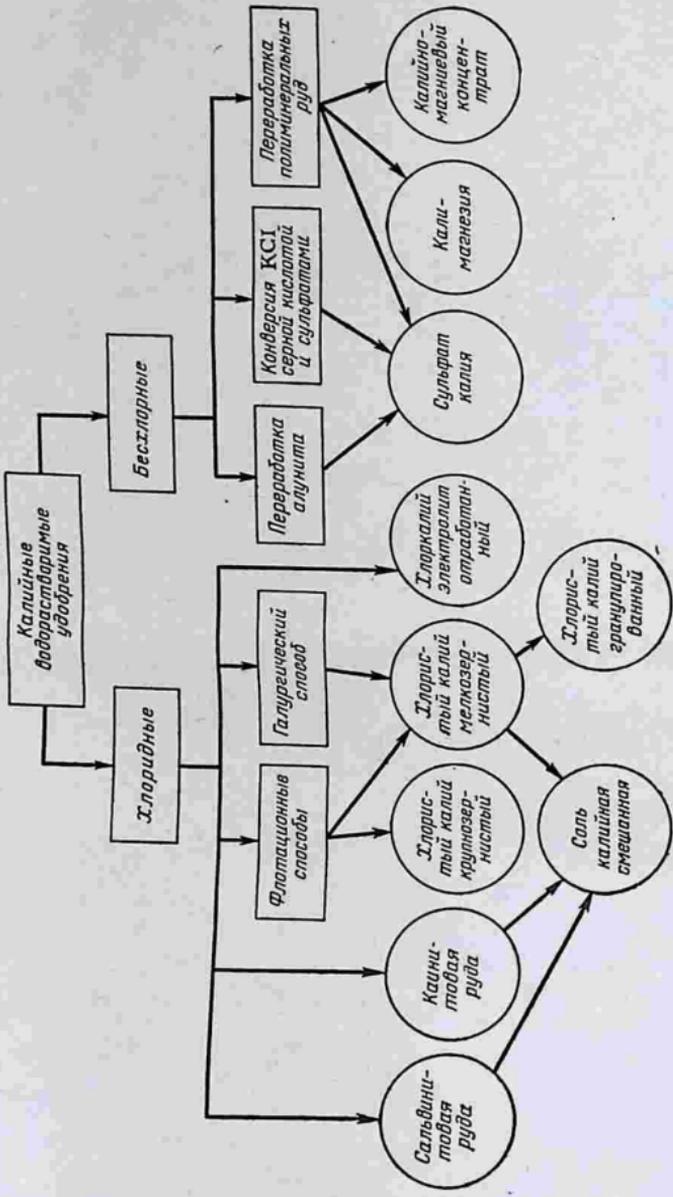


Физиологически и диалогически кислые
Классификация азотных удобрений

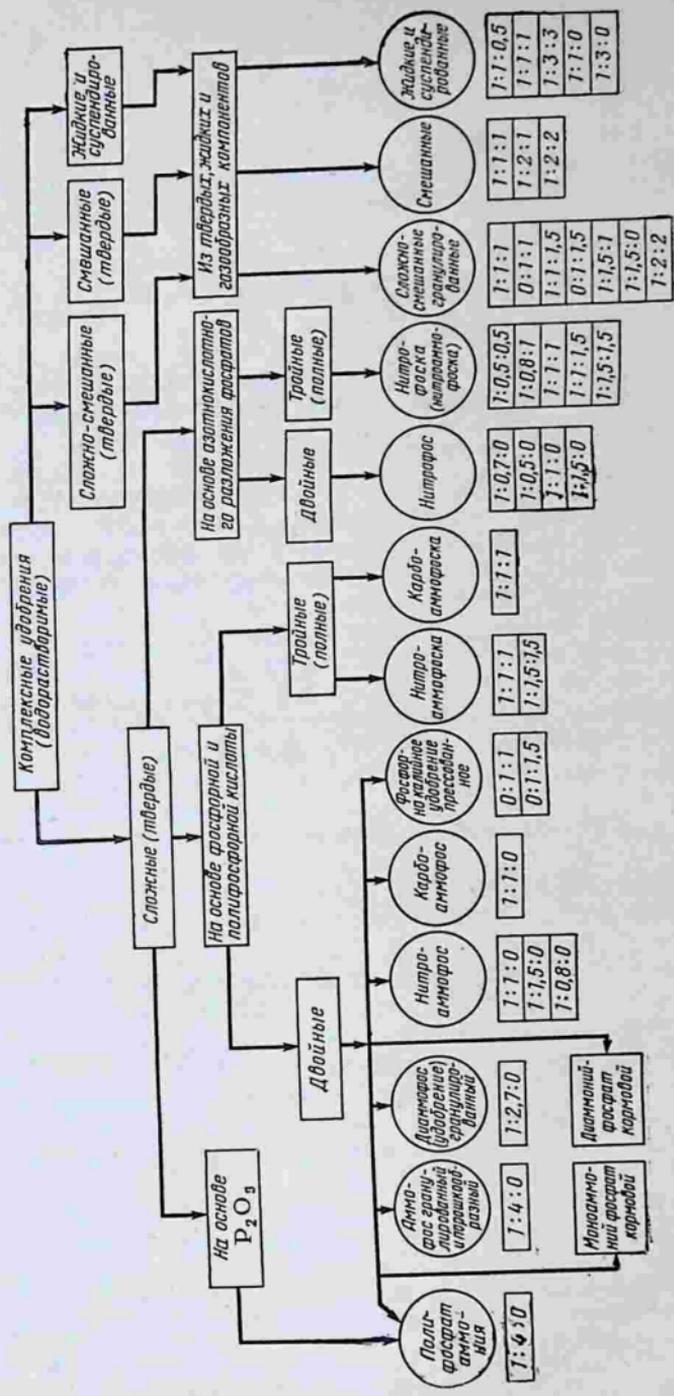
Щелочные



Классификация фосфорных удобрений



Классификация калийных удобрений



Классификация комплексных удобрений

К физиологически-кислым относятся аммонийные азотные удобрения, а также карбамид. Они подкисляют почву вследствие способности нитрифицирующих бактерий окислять аммиак до азотной кислоты.

К физиологически-щелочным относятся такие удобрения, из которых анион усваивается растением, а катион, постепенно накапливаясь, подщелачивает почвенную среду, например нитраты натрия, калия и кальция.

АССОРТИМЕНТ И ОСНОВНОЙ СОСТАВ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Ассортимент выпускаемых в СССР минеральных удобрений охватывает все виды удобрений: азотные, фосфорные, калийные, микроудобрения, комплексные удобрения, известковые и другие материалы.

Важнейшим показателем качества удобрений является содержание в них полезных для растений — действующих веществ. Основными действующими веществами являются соединения азота, фосфора и калия. В настоящее время содержание их в удобрениях* измеряется в расчете на элементарный азот, пятиокись фосфора — фосфорный ангидрид (P_2O_5) и окись калия (K_2O).

Каждому виду удобрения стандартом (Государственный общесоюзный стандарт — ГОСТ или Техническими условиями — ТУ) предусматривается минимальное содержание одного или нескольких действующих веществ. Наряду с этим стандартом ограничивается содержание влаги и вредных примесей для растений, а также значения показателей физико-химических и механических свойств. Избыток влаги приводит к слеживаемости и комкованию удобрений, кроме того, влага является балластом, снижающим содержание питательных веществ в удобрениях.

Ниже представлен ассортимент основных видов минеральных удобрений.

Азотные удобрения выпускаются в твердом и жидком видах. Среди твердых азотных удобрений наиболее концентрированным является карбамид (мочевина), содержащий 45—46% N, затем идет аммиачная селитра, содержащая 33,6—34,6% N. Менее концентрированное удобрение, выпускаемое в относительно большом количестве, — сульфат аммония содержит 20—21% N.

Из жидких азотных удобрений самым концентрированным является безводный аммиак, содержащий 82% N. Менее концентрированы аммиакаты и азотные растворы, содержащие 30—36% N, и аммиачная вода, выпускаемая с содержанием 20—21% N.

* В мировой печати ставится вопрос о переводе исчисления действующих веществ удобрений (для более точного определения их соотношения) с окислов на элементы: пятиокись фосфора P_2O_5 — на P, окись калия K_2O — на K (пересчетные коэффициенты даны в Приложении II).

Все азотные удобрения в зависимости от того, в какой форме содержится в них азот, подразделяются на пять групп:

аммиачные — азот содержится в виде свободного аммиака (NH_3). К ним относятся жидкие азотные удобрения: безводный аммиак, водный аммиак;

аммонийные — азот представлен ионом аммония (NH_4^+), связанным с кислотным остатком: сульфат аммония, сульфат аммония-натрия;

нитратные — азот находится в окисленной форме (NO_3^-) в виде солей азотной кислоты: натриевая селитра, кальциевая селитра;

аммонийно-нитратные — азот находится в двух формах — в аммонийной и нитратной: аммиачная селитра (NH_4NO_3);

амидные — азот находится в амидной форме (NH_2^-): карбамид (мочевина), цианамид кальция.

Некоторые азотные удобрения в виде аммиаков и азотных растворов могут иметь следующие сложные формы: аммонийно-аммиачно-нитратные, аммонийно-аммиачно-амидно-нитратные.

Ассортимент азотных удобрений приведен в табл. II.1.

Основные агрохимические свойства наиболее распространенных азотных удобрений (72—75% всего выпуска) приведены в табл. II.2 [3,4].

Фосфорные удобрения выпускают водорастворимые и водонерастворимые. К водорастворимым фосфорным удобрениям относятся простой суперфосфат (20—21% усв. P_2O_5 и 14—15% усв. P_2O_5) и двойной суперфосфат, содержащий (в зависимости от используемого фосфатного сырья для получения фосфорной кислоты) 40—50% усв. P_2O_5 .

Ассортимент водорастворимых фосфорных удобрений приведен в табл. II.3.

Труднорастворимое удобрение — фосфоритная мука применяется в СССР в относительно больших количествах как прямое удобрение. Поскольку фосфоритная мука представляет собой измельченные фосфориты, содержание P_2O_5 может изменяться в значительных пределах.

В перспективе для удобрительных намечается использование обесфторенных фосфатов. Как водонерастворимое удобрение выпускается преципитат удобрительный. В качестве фосфорного удобрения в СССР также применяют мартеновские шлаки. Ассортимент водонерастворимых фосфорных удобрений приведен в табл. II.4.

Основные агрохимические свойства наиболее распространенных фосфорных удобрений (65—70% всего выпуска) приведены в табл. II.5.

Калийные удобрения. В основном выпускаются водорастворимые калийные удобрения, к которым относятся хлористый калий, сульфат калия, смешанные соли и др. Ассортимент калийных удобрений приведен в табл. II.6.

Ассортимент азотных удобрений

Удобрение	Содержание, %			ГОСТ или ТУ
	основное вещество, не менее	азот, не менее	влага, не более	
Аммиачные				
Аммиак жидкий синт. . . .	99,6 NH ₃	82,0	0,4	ГОСТ 6221—75 ГОСТ 9—77
Аммиачная вода техн. марка Б (для сельско- го хозяйства)	25,0 NH ₃	20,5	—	
Аммонийные				
Сульфат аммония	NH ₃			ГОСТ 9097—74
высший сорт	25,7	21,0	0,2	
I сорт — крист. . . .	25,4	20,8	0,3	
II сорт — крист. или аморфн.	25,4	20,8	0,3	
Сульфат аммония техн. I сорт	—	20,8	0,2	ТУ 6-03-395—75
II сорт	—	20,8	0,2	
Сульфат аммония гран. (коксохим.)	25,4	20,8	0,6	ЧМТУ 6-41—69 ТУ 6-08-192—75
Сульфат аммония-натрия	Сульфат натрия не более 20%	17	2	
Нитратные				
Селитра натриевая техн. I сорт	NaNO ₃			ГОСТ 828—68
II сорт	99,5 99,0	16,4 16,3	1,0 1,8	
Селитра натриевая техн. Селитра кальциевая техн.	94 Ca(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	15,5 17,5	2,0 14	МРТУ 90-45—66 ТУ 6-03-367—74
Аммонийно-нитратные и цитратные				
Селитра аммиачная гран. со знаком качества марка А	NH ₄ NO ₃			ГОСТ 5.2176—74 ГОСТ 2—75
марка Б	99 98	34,65 34,2	0,2 0,3	
	97,7	34,0	0,3	
Амидные				
Карбамид (мочевина) . . . со знаком качества для сельск. хоз. . . .	CO(NH ₂) ₂			ГОСТ 5.2206—75 ГОСТ 2081—75
	—	46,3 46	0,3 0,3	
Жидкие азотные удобрения (смешанные формы)				
Углеаммиакаты жидкие	N CO ₂	29 8—11	— —	ТУ 6-03-374—74
Удобрение азотное (плав)	N	30	—	ТУ 6-03-277—70
Удобрения аммонийные	N	20,5	—	ТУ 6-03-320—72

Агрохимические свойства азотных удобрений

Показатели	Аммиак безводный и аммиачная вода	Аммиачная селитра	Карбамид (мочевина)	Сульфат аммония и сульфат аммония-натрия
Форма соединений	Аммиачная	Аммиачно-нитратная	Амидная	Аммиачная
Действие почвы на удобрения	Почвой связывается сильнее, чем сульфат аммония. При внесении осенью не вымывается осадками	Аммиачная часть азота связывается с почвой и не выщелачивается; нитратная часть остается свободной и подвижной, может выщелачиваться	В почве быстро превращается в аммиачную форму (связываемую почвой)	Почвой связывается в малоподвижное, но доступное для растений соединение, мало выщелачивается осадками. В теплую погоду может нитрифицироваться, после чего азот вымывается в форме нитратов
Действие удобрения на почву	Сначала подщелачивает, после нитрификации подкисляет	Подкисляет	Подкисляет	Слабо подкисляет
Для каких почв, при каких условиях наиболее пригодно	Для всех почв	Для кислых почв (насыщенных основаниями); для вестковании или при нейтрализации удобрений		Для кислых почв — при их из-
Для каких культур наиболее пригодно		Для всех культур		Для всех культур, особенно для картофеля
Наилучший способ внесения в почву	Допосевное внесение, в том числе и осенью	Все способы, но из-за гигроскопичности селитры легче внести разбросным способом	Все способы, в меньшей степени рядковое (приносевное) внесение. При внесении вразброс следует быстро заделать в почву	Вразброс
В сочетании с какими удобрениями наиболее эффективно	Применяется, особенно от обычных (сухих) удобрений	На кислых почвах в сочетании (не в смеси) с нейтральными и щелочными	С фосфорными типа преципитата и сульфатом калия	С щелочными или нейтральными фосфорными удобрениями, преципитатом, коустаной и фосфоритной мукой
Примечание	Аммиак безводный вносит в почву на глубину не менее 15—20 см, водный аммиак — на глубину 10—15 см	Если удобрение имеет частички крупные (4—5 мм), оно менее эффективно, чем удобрение с мелкими частичками (1—3 мм)	Удобрение удобно для посева с самолега	

Ассортимент фосфорных водорастворимых удобрений

Удобрение	Содержание, %				ГОСТ или ТУ
	P_2O_5 усв., не менее	P_2O_5 вод., не менее	своб. кисл. (на P_2O_5), не более	Влага, не более	
Суперфосфат простой порошковидный из ап. конц.	20±1	Не норм.	5	12	ТУ 6-08-277—73
Суперфосфат гран. из ап. конц.	20±1	То же	1—2,5	4	ГОСТ 5956—73
Суперфосфат простой по- рошковидный сушеный нейтрализованный из ап. конц.	20±1	» »	2,5	5	ТУ 6-08-310—74
Суперфосфат двойной гран. марка А	49±1	42	2,5	4	ГОСТ 16306—75
марка Б	43±1	37	5,0	5	
Суперфосфат двойной по- рошковидный из кинг- сеппского флот. конц. Суперфосфат аммонизи- рованный гранулиро- ванный из фосф. Каратау (1,5—2,5% N)	42±1	38±1	5	9	ТУ 6-08-289—74
Суперфосфат аммонизи- рованный порошковид- ный из фосф. Каратау (1,5—2,5% N)	15±1	Не норм.	—	3	ГОСТ 17790—72
Суперфосфат простой с бором гран. (0,2±0,05% В)	15±1	То же	—	3	ТУ 6-08-327—75
Суперфосфат двойной с бором гран. (0,4—0,05 В)	20±1	» »	—	—	ТУ 6-08-262—73
Суперфосфат простой марганезированный (1—2% Мп)	43±1	36,0	—	—	ТУ 6-08-315—74
	20±1	Не норм.	—	—	ТУ 6-08-30-287—74

Ассортимент водонерастворимых фосфорных удобрений

Удобрение	Содержание, %		ГОСТ или ТУ
	P_2O_5 , не менее	влага, не более	
Фосфат осажденный (преци- питат)	22	—	МРТУ 95-56—66
Преципитат удобрительный (из отходов производства желатини)	38,0	8	ТУ 6-17-765—76 ГОСТ 5716—74
Фосфоритная мука I сорт	29±1	1,5	
II сорт	23±1	1,5	
III сорт	20±1	1,5	
Шлак фосфатный мартенов- ский	10	2,0	ТУ 14-11-47—71

Агрохимические свойства фосфорных удобрений

Показатели	Суперфосфат простой порошковидный	Суперфосфат гранулированный	Двойной суперфосфат гранулированный	Фосфоритная мука
<p>Форма удобрения</p> <p>Действие почвы на удобрение</p>	Водорастворимая			
<p>Действие удобрения на почву</p> <p>Для каких почв, при каких условиях наиболее пригодно</p>	<p>Быстро связывается в малоподвижное состояние и постепенно переходит в малодоступную для растений форму</p>	<p>Связывается менее быстро, чем простой суперфосфат</p>	<p>Связывается в малоподвижные соединения</p>	<p>Водонерастворимая</p> <p>Кислые почвы постепенно переводят удобрение в состояние, доступное для растений. На лишённых кислотности и особенно щелочных почвах действие более слабое, чем на кислых</p>
<p>Для каких культур наиболее пригодно</p>	<p>Практически не подкисляет</p> <p>Для всех, особенно для нейтральных и щелочных. Пригоден для кислых почв, но действует значительно лучше, если они произвесткованы</p>	<p>Для всех почв, но лучше для кислых</p>	<p>Не подкисляет</p> <p>Для всех почв</p>	<p>Ослабляет кислотность</p> <p>Для кислых подзолистых почв, а также для выщелоченных чернозёмов. В сочетании с органическим веществом, а также с азотными (физиологическими кислотами) и калийными удобрениями, действие фосфоритной муки усиливается на всех почвах</p>
<p>Для каких культур наиболее пригодно</p>	<p>Для всех культур, но особенно для нуждающихся в гипсовании (бобовые)</p>	<p>Для всех культур</p>		<p>Для озимых, бобовых и следующих за ними в севообороте культур</p>

Показатели	Суперфосфат простой порошковидный	Суперфосфат гранулированный	Двойной суперфосфат гранулированный	Фосфоритная мука
Наилучший способ внесения в почву	Все способы, особенно для предпосевного внесения. Пригоден для подкормок, в меньшей степени для внесения вразброс, в большей степени для внесения растениемителем	Внесение в рядки при посеве		Под плуг или культиватор при посеве яровых, перед лушением стержня или перед вспашкой на зябь, при культивации почвы под озимые
В сочетании с какими удобрениями наиболее эффективно	На щелочных и нейтральных почвах — с любыми видами удобрений, рекомендуемых для этих почв. На дерново-подзолистых — с кальциевой селитрой, цианамидом кальция. С кислотными удобрениями при их нейтрализации	То же		С кислотными азотными, калийными удобрениями и суперфосфатом
Примечание	Чтобы уменьшить связывание удобрения кислотной почвой, порошковидный суперфосфат вносят вразброс до посева в смеси с перегноем или с примесью мела (10%), извести, фосфоритной муки	—	Для равномерного распределения по площади смешивают с другими удобрениями	При смешении фосфоритной муки с суперфосфатом уменьшается его связывание и усиливается действие фосфоритной муки

Ассортимент калийных удобрений

Удобрение	Содержание, %			ГОСТ или ТУ
	KCl	K ₂ O	влага, не более	
Калий хлористый, гран. (спрессованный) или естественно крупнокрист.				ГОСТ 4568—74
I сорт	95±1	60±0,6	1	
II сорт	91±1	57,5±0,6	1	
Калий хлористый крупнокрист.	85	53,7±0,6	1	ТУ 6-12-84—75
Соль калийная смешанная 40%	63,3	40,0	2	ТУ 6-12-16—71
Хлоркалий — электролит обработанный крист.				ТУ 48-10-40—76
марка А	72,0	45,5	4	
марка Б	50,0	31,6	4	
Сульфат калия для сельск. хоз.	—	46±1	2	ТУ 6-12-14—74
Сульфат калия техн.	—	48	2	ТУ 48-5-30—72
Калий сернокислый удобрительный				ТУ 6-12-45—73
I сорт	—	50,0	0,3	
II сорт	—	46,0	0,3	
Калимагнезия порошковидная (9±1% MgO)	—	29±1	5	ТУ 6-12-77—74
Калийно-магниевый конц. гран. (9±1% MgO)	—	18,5±1	7	ТУ 46-12-44—73
Каннит природный	—	10±0,5	5	ТУ 6-12-23—70

Основные агрохимические свойства наиболее распространенных калийных удобрений (около 90% всего выпуска) приведены в табл. II.7.

Комплексные удобрения. Ассортимент включает сложные удобрения, содержащие два и три питательных элемента (аммофос, диаммофос, нитроаммофос, нитроаммофоска, нитрофос, нитрофоска), сложно-смешанные и смешанные удобрения, а также жидкие комплексные удобрения. Ассортимент комплексных удобрений приведен в табл. II.8.

Основные агрохимические свойства наиболее распространенных комплексных удобрений (95% всего выпуска) приведены в табл. II.9.

Микроудобрения до последних лет применялись в виде промышленных отходов, содержащих микроэлементы. Последние годы начали применять концентрированные сульфаты меди и цинка. Ассортимент одиарных микроудобрений приведен в табл. II.10.

В настоящее время расширяется ассортимент удобрений простых и комплексных, в состав которых входят микроэлементы (см. табл. II.3 и II.8).

Агрохимические свойства калийных удобрений

Таблица 11.7

Показатели	Хлористый калий	Калийная соль 40%-ная смешанная	Сульфат калия	Сульфат калия и магнезия (кальмагнезия)
<p>Содержание хлора (кг на 1 кг K₂O) Действие почвы на удобрение</p>	<p>0,9—1,0 Калий поглощается почвой, часть его находится в обменном, доступном растениям состоянии, а часть в не-обменном, трудно до-ступном</p>	<p>1,35—1,92 Калий связывается или поглощается тем слоем почвы, в который внесен, поэтому он малоподвижен. На почвах с малой емкостью поглощения (песчаные) подвижность калия возрастает</p>	<p>0,02—0,03</p>	<p>0,08—0,1</p>
<p>Действие удобрения на почву</p>	<p>Подкисляет почву, поэтому на кислых почвах его внесение следует сочетать с известкованием и применением щелочных удобрений. В засушливых районах может создавать признаки засоления</p>	<p>С почвой калий связывается тем слоем почвы, в который внесен, поэтому он малоподвижен. На почвах с малой емкостью поглощения (песчаные) подвижность калия возрастает</p>	<p>Для всех почв</p>	<p>Для всех почв, но лучше для легких</p>
<p>Для каких почв, при каких условиях наиболее ценно Для каких культур имеет особое значение</p>	<p>Для всех почв. Кислые почвы следует произвестковать или перед внесением к удобрению добавлять известь Для всех культур, в том числе и для чувствительных к хлору (при отсутствии сульфата калия) — картофель, лен, клевер и др.</p>	<p>Для культур, мало-чувствительных к хлору и положи-тельно отзывавшихся на натрий (сахарная и кормовая свекла)</p>	<p>Для культур, чувстви-тельных к хлору (лен, конопля, картофель, клевер, ягодники и др.)</p>	<p>Для культур, чувстви-тельных к хлору или положительно отзывавшихся на магнезий (бобовые, травы, картофель)</p>
<p>При каком способе внесения наиболее ценно</p>	<p>При внесении осенью с глубокой заделкой плугом. Содержат немного хлора, поэтому пригояден для припосевного внесения</p>	<p>Осенью с глубокой заделкой плугом. Припосевное внесение под сахарную свеклу и другие культуры, нуждающиеся в натрии</p>	<p>При любом способе — наилучшее припосевное (рядковое) удобрение; для подкормки — растение-питателями</p>	<p>При любом способе</p>

Ассортимент комплексных удобрений

Удобрение	Содержание, %, не менее					Влага, %, не более	ГОСТ или ТУ
	всего N+P ₂ O ₅ + +K ₂ O	N	P ₂ O ₅		K ₂ O		
			усв.	вод.			
Сложные удобрения							
Аммофос гран. со знаком ка- чества	61±1	11	50±1	47	—	1	ГОСТ 18918—73
марка А	61±1	11	50±1	46	—	1	
марка Б	57±1	11	46±1	34	—	1	
Аммофос порошко- видный							ТУ 6-08-293—74
марка А	61±1	11	50±1	47	—	1	
марка Б	57±1	11	46±1	37	—	1	
Аммофос на осно- ве рязовой руды Каратау							ТУ 6-08-362—76
гран. со зна- ком качества	54	10	44	35	—	1	
гран.	51	9	42	34	—	1	
порошковидн.	51	9	42	36	—	1	
Аммофос удобри- тельный							ТУ 95-255—74
марка А	51±1	12,0	39±1	29±0,5	—	1	
марка Б	47,2	11,7	35,5	26,5	—	1	
Диаммонийфосфат гран.	68	19	49	48	—	1	ТУ 6-08-191—71
Нитроаммофос гран.							ТУ 6-08-338—75
марка А	46	23	23	22	—	1,5	
марка Б	40	16	24	23	—	1,5	
марка В	45	25	20	19	—	1,5	
Нитроаммофоска сорт А (1:1:1)	51	17±1	17±1	15	17±1	1	ГОСТ 19691—74
сорт Б (1:1,5:1,5)	51	13±1	19±1	16	19±1	1	
Нитрофос гран. марка А	40,5	23,5	17	7	—	1,5	ОСТ 95-11—71
марка Б	38	24,0	14	6	—	1,5	
уравновешен- ный	44±1	22±1	22±1	18	—	1,5	
Нитрофоска азот- но-сульфатная	32	11	10	5,5	11	195	ГОСТ 11365—75
Селитра калиевая техн.	KNO ₃						ГОСТ 19790—74
со знаком ка- чества	99,9	13,84	—	—	46,60	0,08	
I сорт	99,8	13,82	—	—	46,48	0,1	
II сорт	99,7	13,78	—	—	46,35	0,2	

Агрохимические свойства калийных удобрений

Таблица 11.7

Показатели	Хлористый калий	Калийная соль 40%-ная смешанная	Сульфат калия	Сульфат калия и магнезия (кальмагнезия)
<p>Содержание хлора (кг на 1 кг K_2O)</p> <p>Действие почвы на удобрение</p>	<p>0,9—1,0</p> <p>Калий поглощается почвой, часть его находится в обменном, доступном растениям состоянии, а часть в обменном, трудно доступном</p>	<p>1,35—1,92</p> <p>Калий связывается или поглощается тем слоем почвы, в который внесен, поэтому он малоподвижен. На почвах с малой емкостью поглощения (песчаные) подвижность калия возрастает</p>	<p>0,02—0,03</p>	<p>0,08—0,1</p>
<p>Действие удобрения на почву</p>	<p>Подкисляет почву, поэтому на кислых почвах его внесение следует сочетать с известкованием и применением щелочных удобрений. В засушливых районах может создавать признаки засоления</p>	<p>Для всех почв. Кислые почвы предвартельно следует известковать или перед внесением к удобрению добавлять известь</p>	<p>Для всех почв</p>	<p>Для всех почв, но лучше для легких</p>
<p>Для каких почв, при каких условиях наиболее ценно</p> <p>Для каких культур имеет особое значение</p>	<p>Для всех культур, в том числе и для чувствительных к хлору (при отсутствии сульфата калия) — картофеля, лен, клевер и др.</p>	<p>Для культур, мало чувствительных к хлору и положительно отзываящихся на натрий (сахарная и кормовая свекла)</p>	<p>Для культур, чувствительных к хлору (лен, конопля, картофель, клевер, ягодники и др.)</p>	<p>Для культур, чувствительных к хлору или положительно отзываящихся на магний (бобовые, травы, картофель)</p>
<p>При каком способе внесения наиболее ценно</p>	<p>При внесении осенью с глубокой заделкой плугом. Содержит немного хлора, поэтому пригоден для припосевного внесения</p>	<p>Осенью с глубокой заделкой плугом. Припосевное внесение под сахарную свеклу и другие культуры, нуждающиеся в натрии</p>	<p>При любом способе — наилучшее припосевное (рядковое) удобрение; для подкормки — растение — питателями</p>	<p>При любом способе</p>

Ассортимент комплексных удобрений

Удобрение	Содержание, %, не менее					Влага, %, не более	ГОСТ или ТУ
	всего $N+P_2O_5+K_2O$	N	P_2O_5		K_2O		
			усв.	вод.			
Сложные удобрения							
Аммофос гран. со знаком ка- чества	61±1	11	50±1	47	—	1	ГОСТ 18918—73
марка А	61±1	11	50±1	46	—	1	
марка Б	57±1	11	46±1	34	—	1	
Аммофос порошко- видный							ТУ 6-08-293—74
марка А	61±1	11	50±1	47	—	1	
марка Б	57±1	11	46±1	37	—	1	
Аммофос на осно- ве рядовой руды Каратау							ТУ 6-08-362—76
гран. со зна- ком качества	54	10	44	35	—	1	
гран.	51	9	42	34	—	1	
порошковидн.	51	9	42	36	—	1	
Аммофос удобри- тельный							ТУ 95-255—74
марка А	51±1	12,0	39±1	29±0,5	—	1	
марка Б	47,2	11,7	35,5	26,5	—	1	
Диаммонийфосфат гран.	68	19	49	48	—	1	ТУ 6-08-191—71 ТУ 6-08-338—75
Нитроаммофос гран.							
марка А	46	23	23	22	—	1,5	
марка Б	40	16	24	23	—	1,5	
марка В	45	25	20	19	—	1,5	
Нитроаммофоска сорт А (1:1:1)	51	17±1	17±1	15	17±1	1	ГОСТ 19691—74
сорт Б (1:1,5:1,5)	51	13±1	19±1	16	19±1	1	
Нитрофос гран. марка А	40,5	23,5	17	7	—	1,5	ОСТ 95-11—71
марка Б	38	24,0	14	6	—	1,5	
уравновешен- ный	44±1	22±1	22±1	18	—	1,5	
Нитрофоска азот- но-сульфатная	32	11	10	5,5	11	195	ГОСТ 11365—75
Селитра калиевая техн.	KNO_3						ГОСТ 19790—74
со знаком ка- чества	99,9	13,84	—	—	46,60	0,08	
I сорт	99,8	13,82	—	—	46,48	0,1	
II сорт	99,7	13,78	—	—	46,35	0,2	

Удобрение	Содержание, %, не менее					Влага, не более	ГОСТ или ТУ
	всего N+P ₂ O ₅ + +K ₂ O	N	P ₂ O ₅		K ₂ O		
			усв.	вод.			
Сложно-смешанные и смешанные удобрения							
Гранулированные							
марка 1:1:1	30—33	10—11	10—11	8,5	10—11	1	ОСТ 6-08-3—76
марка 0:1:1	26—28	—	13—14	11	13—14	1	
марка 1:1:1,5	32—35	9—10	9—10	8	14—15	1	
марка 1:1,5:1	25—28	7—8	11—12	9	7—8	1	
марка 1:1,5:0	25—27	10—11	15—16	12	—	1	
Прессованные							
марка 0:1:1	28	0	14	—	14	3	ТУ 6-08-336—75
Жидкие и суспендированные комплексные удобрения (ЖКУ и СКУ)							
СКУ марки 1:1:1	27	9	9	—	9	—	ТУ 1-36—67 (Латв. ССР)
СКУ марки 1:3:0	27	7	20	—	—	—	
ЖКУ	44±2	10±1	34±1	—	0	—	ТУ 6-08-290—74

Примечания 1. Находятся в стадии освоения производства комплексных удобрений с микродобавками: нитроаммофоска с бором и нитроаммофоска с молибденом, суперфосфат простой и двойной с молибденом. 2. Показатели для аммонизированного суперфосфата представлены в ассортименте фосфорных удобрений.

Таблица II.9

Агрохимические свойства сложных удобрений

Показатели	Фосфаты аммония	Нитроаммофоска	Нитрофоска
Форма соединения	Азот аммиачный; водорастворимый	Водорастворимая	Водорастворимая (50—55%)
Действие почвы на удобрения	Азот нитрифицируется после поглощения почвой. Фосфор поглощается почвой	Азот нитрифицируется, фосфор поглощается	
Действие удобрений на почву	После нитрификации азота слабо подкисляет почву		
Для каких почв, при каких условиях наиболее пригодно	Для всех почв		
Для каких культур наиболее пригодно	Для всех культур		
Наилучший способ внесения в почву	Основное допосевное внесение, подкормка и внесение в рядки	Основное местное внесение и подкормка	Основное допосевное внесение, подкормка и внесение в рядки
В сочетании с каким удобрением	В сочетании с калийными удобрениями	На кислых почвах рекомендуется известкование	рекомендуется из-

Ассортимент микроудобрений и марганцевых удобрений

Удобрение	Химический состав		Микроэлемент		ГОСТ или ТУ
	формула	содержание, %, не менее	символ	содержание, %, не менее	
Борные удобрения					
Борная кислота для сельск. хоз.	H_3BO_3	97,0	B	17,1	ТУ 48-01-14—70
Борный концентрат	H_3BO_3	20	B	3,5	ТУ 08-343—76
Бормагнелиевое удобрение	H_3BO_3	13	B	2,28	ТУ 6-08-279—73
	MgO	13	Mg	8,4	
Порошки, содержащие бор	H_3BO_3	14—16	B	2,4—	МРТУ 6-08-77—67
				—2,8	
Молибденовые удобрения					
Молибдат аммония для сельск. хоз.	$(NH_4)_2MoO_4$	—	Mo	52±1	ТУ 48-29-1—73
Порошки, содержащие молибден	MgO_3	14,5— —16,5	Mo	9,6—	МРТУ 6-08-77—67
				—11,0	
Марганцевые удобрения					
Марганцевое удобрение (отход черной металлургии)	—	—	Mn	9	ЧМТУ 9-45—69
Порошок, содержащий марганец	$MnSO_4$	18—22	Mn	6,4—	МРТУ 6-08-77—67
				—7,9	
Сульфат марганца для сельск. хоз.	$MnSO_4$	70	Mn	25	ТУ 6-09-1781—72
Медные удобрения					
Медный купорос	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	—	Cu	24,9	ГОСТ 2142—67
Порошок, содержащий медь	$CuSO_4$	14—16	Cu	5,6—	МРТУ 6-08-77—67
				—6,4	
Пиритные огарки	—	—	Cu	0,25	ТУ 6-08-239—72
Цинковые удобрения					
Сернокислый цинк	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	—	Zn	21,8— —22,5	ГОСТ 8723—58
Цинксодержащие поли-микроудобрения	—	—	Zn	25	МРТУ 6-08-152—69
				Порошки, содержащие цинк	

Агрохимические свойства микроудобрений и марганцевых удобрений

Показатели	Борные удобрения (борная кислота, порошок, содержащий бор, боросуперфосфат простой и двойной и т. д.)	Молибденовые удобрения (молибдат аммония, порошок, содержащий молибден)
Форма		Водораствор
Для каких почв и при каких условиях наиболее эффективны	На дерново-подзолистых, дерново-глебовых, перегнойно-карбонатных и др. Наиболее эффективно на сильно известкованных почвах, хорошо удобренных азотом, фосфором и калием	На кислых дерново-подзолистых, серых лесных почвах, выщелоченных черноземах. На известкованных почвах потребность в молибдене снижается
Для каких культур имеет наибольшее значение	Для льна, сахарной свеклы, кормовых корнеплодов, овощных, зернобобовых, плодовых и ягодных культур, кукурузы, семенников многолетних трав	Для зернобобовых, многолетних бобовых трав, сахарной свеклы, льна, гречихи и овощных культур
Способы внесения и применения	Борная кислота — для обработки семян и для внекорневых подкормок посевов. Борные суперфосфаты — для внесения в рядки. Порошок, содержащий бор, — для опудривания семян сахарной свеклы и овощных культур	Аммоний молибденовокислый — для обработки семян влажным способом и внекорневых подкормок посевов. Порошок, содержащий молибден, — для опудривания семян

Основные агрохимические свойства наиболее распространенных микроудобрений представлены в табл. II.11.

Известковые материалы — в виде известковой муки, мела, доломита, отходов различных отраслей промышленности (шлаки-мартеновские и электросталеплавильные, пыль цементных заводов), а также сланцевая зола, применяются в сельском хозяйстве для известкования (нейтрализации) кислых почв. В качестве местного материала для известкования используются различные отходы пищевых и промышленных производств, например: дефекат — отход сахарного производства, отход и подзол кожевенного производства, известковые отходы целлюлозного производства и т. д. Ассортимент известковых материалов, по которым имеются стандарты, приведен в табл. II.12.

Гипс и гипсовые материалы применяются для гипсования солонцовых почв. Основным материалом является гипс сыромоло-

Марганцевые удобрения (сульфат марганца, порошок, содержащий марганец, и т. д.)	Медные удобрения (медный купорос, порошок, содержа- щий медь, пиритные огарки)	Цинковые удобрения (сернокислый цинк, цинковое, полимикродобрение, порошок, содержащий цинк)
<p>р и м а я</p> <p>Для обыкновенных, карбо- натных и слабовыщело- ченных черноземов, серо- земов и каштановых почв, имеющих нейтральную или щелочную реакцию и характеризующихся низ- ким содержанием подвиж- ного марганца</p> <p>Для сахарной свеклы, хлоп- чатника, зерновых куль- тур, льна, конопли, овощ- ных, плодовых и ягодных культур, кукурузы, бобо- вых трав</p> <p>Порошок, содержащий мар- ганец, — для опудривания семян. Марганцизирован- ный суперфосфат — для внесения в рядки. Суль- фат марганца — для обра- ботки семян и внекорне- вых подкормок посевов</p>	<p>Водорастворимая. Пирит- ные огарки — водоне- растворимые</p> <p>Для осушенных болот- ных почв и торфяни- ков, легких песчаных, дерново-глебовых и гра- вийных с низким со- держанием подвижной формы меди</p> <p>Для зерновых культур, сахарной свеклы, кар- тофеля, подсолнечника, конопли, кормовых культур, однолетних и многолетних трав, овощных культур</p> <p>Медный купорос — для обработки семян и вне- корневых подкормок посевов. Порошок, со- держащий медь, — для опудривания семян. Пиритные огарки — для внесения в почву под вспашку один раз в 4—5 лет</p>	<p>Водорастворимая. Цин- ковые полимикродоб- рения — водонераство- римые</p> <p>Для карбонатных черно- земов с нейтральной и щелочной реакцией, се- роземов, каштановых, бурых и других почв с низким содержанием подвижного цинка</p> <p>Для кукурузы, хлопчат- ника, плодовых и цит- русовых культур, ви- нограда</p> <p>Сернокислый цинк — для обработки семян и вне- корневых подкормок посевов. Цинковое по- лимикродобрение — для внесения в почву под плодовые культу- ры и для опудривания семян. Порошок, со- держащий цинк, — для обработки семян</p>

тый, используется также фосфогипс. Ассортимент гипсового мате-
риала приведен в табл. II.13.

Кормовые химические средства используются для поднятия
продуктивности животноводства. Основными из них являются кор-
мовые фосфаты, которые выпускаются в виде обесфторенных фос-
фатов, монокальцийфосфата, преципитата и т. д., содержащих от
30 до 55% P_2O_5 и не более 0,2% фтора. Выпускаются также кор-
мовые фосфаты, содержащие азот, например диаммонийфосфат.

Большое значение в животноводстве имеют кормовые средства,
содержащие азот в амидной форме. ЦК КПСС и Совет Минист-
ров СССР, в целях дальнейшего увеличения производства живот-
новодческой продукции и повышения эффективности животновод-
ства в стране, приняли в 1975 г. постановление об организации
производства карбамидного концентрата. Этим постановлением
дано задание Министерству сельского хозяйства СССР и Советам

Ассортимент известковых материалов

Материалы	Содержание, %		ТУ или ГОСТ
	CaO+MgO, не менее	влаги, не более	
Мука известковая			ГОСТ 14050—68
I сорт	85	1,5	
II сорт	85	4,0	
Известковый туф (ключевая известь), озерная известь			ТУ 46-5—67
I сорт	80	30	
II сорт	70	30	
III сорт	60	30	
Мел рыхлый	80	15	—
Мел луговой (мягкий)	50	12	—
Доломитовая мука (природ- ная)	80	12	—
Слабопылящая известковая мука	85	6	ТУ 21-31-3—72
Сланцевая зола пылевидная (отход производства)	60	2	ТУ 34-4613—71
Пыль из вращающихся пе- чей цементных заводов	60	2	ТУ 21-20-1—70
Шлаки сталеплавильные са- мораспадающиеся (марте- новские, конверторные и др.)	80	2	ЧМТУ 11-29—68

Таблица 11.13

Ассортимент гипсовых материалов

Материалы	Содержание, %		ГОСТ или ТУ
	в расчете на СаО, не менее	влаги в пере- счете на абс. сухое вещество	
Гипс сыромолотый — гипсо- вый камень, измельченный в порошок			МРТУ (МСХ) 2—65
класс А	85	5	
класс Б	70	5	
Фосфогипс для сельск. хоз. из ап. конц.	92	Не менее 8 Не более 15	ТУ 6-08-207—71
из конц. фосф. Каратау	80	Не менее 8 Не более 15	
Фосфогипс, выпускаемый ВинХК	88	20	ТУ 6-08-104—68
Фосфогипс, выпускаемый Каз.ССР	75	32	ТУ 6-35—68 (Каз.ССР)

Ассортимент кормовых средств

Кормовое средство	Содержание, %				ГОСТ или ТУ
	N	P ₂ O ₅	F, не более	влага, не более	
	не менее				
Диаммонийфосфат кормовой	19	52±1	0,1	—	ГОСТ 19651—74
Диатрийфосфат безводный					ТУ 6-08-273—73
кормовой					
со знаком качества . . .	—	48	0,03	2	
кристаллический . . .	—	48	0,2	2	
Моноаммонийфосфат кормовой . . .	12±1	52±1	0,2	—	ТУ 6-08-302—74
Монокальцийфосфат кормовой					ГОСТ 18660—73
высший сорт	—	55	0,3	4	
I сорт	—	50	0,3	4	
Преципитат кормовой (дикальцийфосфат обесфторенный)	—	47±1	0,2	—	ТУ 6-08-271—73
Фосфат обесфторенный из подмосковного фосф. кормовой	—	32±2	0,2	—	ТУ 6-08-301—74
Фосфаты кальция кормовые	—	41	0,18	—	ГОСТ 10516—75
Фосфаты кормовые из фосф. Каратау обесфторенные	—	30±2	0,2	—	ТУ 7-08-260—72
Карбамид (мочевина) для сельск. хоз.	46,1	—	—	0,3	ГОСТ 2081—75

Министров союзных республик по производству в 1976—1980 годах карбамидного концентрата для выработки белково-витаминных добавок и комбикормов для жвачных животных.

Ассортимент химических кормовых средств приведен в табл. П.14.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химизация сельского хозяйства. Научно-технический словарь-справочник. Под ред. Л. Л. Балашова и С. И. Вольфковича. М., «Наука», 1968. 356 с.
2. Унянец Т. П. Словарь-справочник по удобрениям. М., Россельхозиздат, 1972. 216 с.
3. Артюшин А. М., Державин Л. М. Краткий справочник по удобрениям. М., «Кодос», 1971. 288 с.
4. Дукаревич Б. И. Справочник по минеральным удобрениям. М., «Московский рабочий», 1976. 191 с.
5. ЦИНАО. Результаты полевых опытов с удобрениями Государственной агрохимической службы. Выпуск 5, часть II. М., ЦИНАО, 1976. 666 с.

ПРИМЕНЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ И ИХ АГРОХИМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

СПОСОБЫ И СРОКИ ВНЕСЕНИЯ УДОБРЕНИЙ

Сроки и способы внесения минеральных удобрений определяются физико-химическими свойствами того или иного вида удобрений, почвенно-климатическими условиями и биологическими особенностями возделываемых культур. Способы внесения удобрений различны [1—3].

Допосевное внесение, или основное внесение, как правило, включает наибольшую часть (70—80%) минеральных удобрений. Органические удобрения в этот период вносят полностью — всю готовую норму. Удобрения, внесенные до посева, заделывают под вспашку в более глубокие увлажненные слои почвы для обеспечения растений питанием на протяжении почти всего периода вегетации.

Припосевное или припосадочное внесение производится одновременно с посевом (посадкой) на глубину 2—3 см ниже семян (клубней) в рядки или гнезда (рядковое или гнездовое внесение удобрений).

Удобрения в рядки при посеве вносят комбинированной сеялкой, в которой семена и удобрения смешиваются. Например, гранулированный суперфосфат можно заделывать вместе с семенами, смешивая их перед посевом. Удобрения вносят также и при посадке картофеля или рассады овощных и других культур.

Рядковое или гнездовое удобрение рассчитано в основном на обеспечение растений действующими веществами в начале их развития. Припосевное удобрение производят в малых дозах, так как растения используют их в первые 2—3 недели жизни.

Послепосевное внесение предназначается для корневой и внекорневой подкормки растений в отдельные критические периоды их развития.

Удобрения, внесенные лентой, по опытным данным, обеспечивают прибавку урожая в 1,5—2 раза больше по сравнению с разбросным внесением. Более эффективно локальное применение удобрений под зерновые, овощные и другие культуры.

Такие удобрения, как аммиачная селитра, карбамид, сульфат аммония, жидкие азотные удобрения, суперфосфат, калийные удобрения, содержащие питательные вещества в легкорастворимой форме, в районах достаточного увлажнения вносятся под яровые культуры в полной норме, обычно весной при предпосевной обработке почвы. Под озимые зерновые культуры фосфорные и калийные удобрения целесообразно вносить с осени под вспашку в полной норме, а азотные удобрения — при бороновании почвы в половинной норме, с тем чтобы вторую половину нормы азота внести ранней весной в подкормку озимых. Фосфоритную муку и фосфатшлаки, содержащие действующие вещества в малорастворимой форме, целесообразно вносить под вспашку для озимых и под зяблевую вспашку для яровых культур.

В лесостепных и степных районах с меньшим количеством осадков минеральные удобрения, особенно фосфорные и калийные, целесообразно вносить с осени не только под озимые, но и под яровые культуры, так как в этом случае обеспечивается заделка удобрения в более глубокий и менее подверженный иссушению слой почвы.

Для многих сельскохозяйственных культур кроме основного внесения применяется внесение сравнительно небольших доз удобрений в рядки, в гнезда или в лунки одновременно с посевом. Такой прием широко применяется в свекловичных хозяйствах, где одновременно с посевом свеклы комбинированной сеялкой вносятся минеральные удобрения: 0,5—0,75 ц суперфосфата, 0,3 ц аммиачной селитры и 0,2 ц калийной соли на 1 га.

Внесение в рядки 0,5 ц гранулированного двойного суперфосфата одновременно с посевом зерновых почти во всех районах СССР является весьма эффективным приемом использования этого удобрения, обеспечивающим получение на каждый центнер гранулированного суперфосфата около 4 ц зерна.

Минеральные удобрения вносятся также и в подкормку пропашных культур во время вегетации. Внесение удобрений в вегетационные подкормки широко применяется в орошаемом земледелии под хлопчатник. Внесение удобрений в подкормку пропашных культур без полива целесообразно только в районах, достаточно обеспеченных влагой, в сухих же районах внесение удобрений в подкормку мало эффективно.

Минеральные удобрения вносятся с помощью специальных туковых сеялок или комбинированных сеялок. Жидкие азотные удобрения вносятся с помощью машины типа «культиватора — растениепитателя» с соответствующим приспособлением.

В районах достаточного увлажнения и во всех поливных районах при внесении полной нормы минеральных удобрений и при правильном их использовании по данным сельскохозяйственных научно-исследовательских учреждений и практики передовиков сельского хозяйства получают высокие прибавки урожая.

Внесенные азотные удобрения при хороших погодных условиях (достаточное количество осадков) используются в основном в первый год и дают слабое последствие, калийные удобрения дают заметное последствие на 2-й год. Наиболее сильное последствие оказывают фосфорные удобрения, которые (при достаточной норме их внесения) на 2-й год часто действуют только несколько слабее, чем в первый год, и оказывают дальнейшее последствие в течение 3—4 лет. Поэтому при систематическом внесении фосфорных удобрений по мере нарастания длительности их применения дозы (на одном и том же поле) могут в той или иной мере снижаться без ущерба для урожая.

Под зерновые культуры, в частности под пшеницу, применение повышенных доз азотных удобрений ограничивается из-за риска полегания пшеницы. Для борьбы с полеганием рекомендуется применять препарат хлорхолинхлорид, известный под названием ТУР. Обработка зерновых культур указанным средством повышает их устойчивость к полеганию. Наряду с этим не отпадает необходимость путем селекции выводить неполегающие сорта зерновых.

ДОЗЫ ВНЕСЕНИЯ УДОБРЕНИЙ И ИХ АГРОХИМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

При внесении удобрений для поднятия плодородия почв в первую очередь должны быть учтены коэффициенты использования растениями питательных элементов из удобрений в первый год, которые определяются в следующих размерах: 40—50% азота, 20—25% фосфора, 70—80% калия.

Следует отметить, что опытами, проведенными в СССР и за рубежом с так называемым тяжелым азотом (^{15}N), установлено, что коэффициент использования растениями азота не превышает 40—50%, вместо 70—80%, как считалось раньше [4].

Эффективность минеральных удобрений определена на основе полевых опытов, проведенных (в 1965—1970 гг.) зональными агрохимическими лабораториями ЦИНАО (табл. III.1).

Средняя прибавка урожая в ц/га (I) и кг/кг (II) действующего вещества удобрений для основных культур изменяется в следующих пределах (усредненные данные табл. III.1).

Культура	I	II
Озимая пшеница	5,0—10,2	4,1—7,5
Озимая рожь	5,9—9,6	3,0—5,9
Яровая пшеница	2,1—7,8	2,8—5,5
Яровой ячмень	6,4—11,9	4,0—7,1
Овес	1,9—9,5	2,0—7,6
Кукуруза на зерно	6,2—21,0	4,2—12,9
Сахарная свекла	35—190	22,3—59,4
Картофель	50—100	18,6—36,0
Хлопчатник	8,4—19,2	3,1—5,6
Лен	5,7—16,5	5,0—10,3

Эффективность минеральных удобрений

Республика, природно-экономический район	Почвы	Число опытов	Средняя норма удобрений, кг/га				Средняя прибавка урожая	
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O	ΣNPK	ц/га	кг/кг удобрений*
О з и м а я п ш е н н и ц а								
РСФСР								
Центральный район	Дерново-подзолистые суглинистые	35	60	60	40	160	10,2	6,4
Центрально-черноземный	Черноземы выщелоченные и оподзоленные	52	40	50	50	140	6,7	4,8
	Черноземы выщелоченные	101	60	70	40	170	7,5	4,4
Поволжский	Серые лесные и черноземы выщелоченные	41	40	60	30	130	5,6	4,3
Волго-Вятский	Серые лесные и черноземы оподзоленные	17	60	80	40	180	7,3	4,1
Северо-Кавказский	Черноземы выщелоченные	74	75	70	40	185	9,0	4,9
	Черноземы карбонатные и темно-каштановые	57	45	50	0	95	5,3	5,6
	Черноземы мощные выщелоченные	103	70	60	40	170	8,4	4,9
Украинская ССР								
Лесостепная зона (западная часть)	Серые и темно-серые лесные	124	50	60	45	155	7,1	4,6
	Черноземы выщелоченные и оподзоленные	152	45	65	50	160	7,3	4,6
Лесостепная зона (центральная и юго-восточная часть)	Черноземы обыкновенные	82	40	55	45	140	6,5	4,6
	Черноземы мощные	154	45	55	45	145	7,1	4,9
Юго-западный район	Черноземы выщелоченные	82	40	60	40	140	7,1	5,1
Степная зона	Черноземы обыкновенные	190	40	45	40	125	5,8	4,6
	Черноземы южные, карбонатные	140	40	50	30	120	6,4	5,3
	Темно-каштановые	65	50	60	30	140	5,3	3,8
Донецко-Приднепровский	Черноземы мощные выщелоченные	105	40	60	40	140	7,1	5,1
	Черноземы обыкновенные	325	40	60	40	140	6,1	4,4
Молдавская ССР	Серо-лесные почвы	38	70	60	50	180	7,3	4,1
	Серо-лесные и черноземы оподзоленные	33	40	25	20	85	5,2	6,1
	Черноземы обыкновенные и карбонатные	165	45	50	25	120	5,0	4,2
Литовская ССР	Дерново-карбонатные выщелоченные и дерново-подзолистые	15	60	40	50	150	8,7	5,8

* «Оплата» 1 кг удобрений (N+P₂O₅+K₂O) урожаем (в кг).

Республика, природно-экономический район	Почвы	Число опытов	Средняя норма удобрений, кг/га				Средняя прибавка урожая	
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Σ NPK	ц/га	кг/кг удобрения
Казахская ССР (южные области)	Каштановые (без орошения)	68	35	45	0	80	6,0	7,5
	То же	71	40	50	0	90	9,1	5,1
Армянская ССР	Черноземы горные, каштановые и горно-коричневые (без орошения)	87	75	60	45	180	9,2	5,1
Азербайджанская ССР	Каштановые и сероземы (при недостаточном орошении)	72	75	70	30	175	8,9	5,1
Киргизская ССР	Сероземы (при недостаточном орошении)	20	55	55	40	150	7,7	5,1

Озимая рожь

РСФСР								
Северо-Западный	Дерново-подзолистые суглинистые и суглинисто-песчаные	21	60	50	60	170	7,1	4,2
Центральный	Дерново-подзолистые суглинистые	28	60	60	40	160	8,2	5,1
	Дерново-подзолистые супесчаные и песчаные	24	60	60	60	180	7,2	4,0
Волго-Вятский	Дерново-подзолистые суглинистые	49	60	40	40	140	8,3	5,9
	То же	90	60	70	40	170	6,3	3,7
Уральский	Серые лесные суглинки	75	60	70	40	170	6,7	3,8
	Дерново-подзолистые суглинистые	20	60	60	40	160	6,5	4,1
	Дерново-подзолистые супесчаные (по чистому пару)	16	60	60	60	180	5,9	3,3
Латвийская ССР	Дерново-подзолистые суглинистые	9	80	80	80	240	9,6	4,0
	Дерново-подзолистые супесчаные и песчаные	20	80	40	40	160	7,7	4,8
Литовская ССР	Дерново-подзолистые суглинистые	9	60	60	60	180	7,3	4,1
	Дерново-подзолистые супесчаные и песчаные	25	60	60	60	180	9,6	5,3
Белорусская ССР	То же	19	80	60	40	180	9,5	5,3
	Дерново-подзолистые суглинистые	85	60	60	80	200	7,8	3,9
	Дерново-подзолистые супесчаные и песчаные	85	60	60	80	200	7,1	3,6
Украинская ССР (Полесская зона)	То же	96	65	70	65	200	8,7	4,4
	» »	71	60	40	80	180	6,0	3,3
	» »	93	60	60	60	180	7,0	3,0

Республика, природно-экономический район	Почвы	Число опытов	Средняя норма удобрений, кг/га				Средняя прибавка урожая	
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Σ NPK	ц/га	кг/кг удобрений
Яровая пшеница								
РСФСР								
Поволжский	Серые лесные черноземы оподзоленные	126	50	50	30	130	5,8	4,5
	Серые лесные и черноземы выщелоченные	186	50	55	30	135	5,5	4,1
	Черноземы обыкновенные и типичные	64	40	50	30	120	5,5	4,6
	Черноземы южные и карбонатные	53	40	40	0	80	3,6	4,5
	Темно-каштановые и каштановые	73	30	40	0	70	2,1	3,1
Уральский	Черноземы выщелоченные	29	40	40	30	110	6,0	5,5
Западно-Сибирский	Серые лесные и черноземы выщелоченные	187	40	45	30	115	5,1	4,4
	Черноземы обыкновенные и типичные	29	35	45	30	110	4,9	4,5
	Черноземы выщелоченные	154	40	60	40	140	4,6	3,3
Восточно-Сибирский	Серые и темно-серые Дерново-подзолистые	37	60	60	40	160	5,4	3,7
	Серые лесные	43	45	45	45	135	6,0	4,4
	Серые лесные и черноземы оподзоленные	83	50	60	40	150	5,7	3,8
	Серые лесные и черноземы оподзоленные	65	35	45	30	110	4,4	4,0
	Дерново-карбонатные	38	40	60	0	100	3,6	3,6
	Черноземы выщелоченные	26	40	60	30	130	6,1	4,7
Дальневосточный	То же	48	45	45	0	90	4,9	5,4
	Черноземы обыкновенные и южные	29	30	40	0	70	2,2	3,1
	Бурые лесные и лугово-черноземовидные	31	50	70	50	170	9,0	5,3
Приморский и Хабаровский края	Бурые лесные и бурые лесные глеевые, оподзоленные	22	60	60	40	160	7,4	5,3
	Лугово-алювиальные	12	60	60	40	160	7,2	5,1
	Буро-лесные и буро-подзолистые	11	45	60	40	145	7,8	5,4
Казахская ССР	Лугово-бурые и лугово-глеевые почвы	25	45	60	40	145	6,6	4,6
	Черноземы типичные	45	45	60	40	145	6,6	4,6
Восточно-Казахстанская и Северо-Казахстанская области	Черноземы обыкновенные	137	40	60	40	140	3,9	2,8

Республика, природно-экономический район	Почвы	Число опытов	Средняя норма удобрений, кг/га				Средняя прибавка урожая	
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Σ NPK	ц/га	кг/кг удобрений
Северные, центральные и восточные области Алма-Атинская область	Каштановые и темно-каштановые почвы	181	40	40	0	80	2,5	3,1
	Каштановые почвы без орошения	10	30	40	30	100	5,8	5,8
	Черноземы южные, карбонатные, солонцеватые	67	40	60	0	100	3,3	3,3

Яровой ячмень

РСФСР								
Северо-Западный	Дерново-подзолистые суглинистые	15	60	60	40	160	11,2	7,0
	То же	34	60	60	40	160	10,8	6,7
Центральный	» »	76	40	60	40	140	6,8	4,9
	» »	48	40	60	40	140	6,4	4,6
Волго-Вятский	» »	54	60	40	40	140	10,0	7,1
	» »	64	60	60	40	160	10,0	6,2
Центральный	Дерново-подзолистые суглинки	76	40	60	40	140	6,8	4,9
	То же	48	40	60	40	140	6,4	4,6
Волго-Вятский	Серые лесные	42	50	60	60	170	9,0	5,3
	Дерново-подзолистые суглинки	64	60	60	40	160	10,0	6,2
Украинская ССР	То же	54	60	40	40	140	10,0	7,1
Юго-Западный район	Светло-серые оподзоленные и дерново-оподзоленные суглинистые	22	60	60	50	170	9,2	5,4
	Темно-серые лесные и черноземы оподзоленные	23	50	70	50	170	9,4	5,5
Донецко-Приднепровский	Темно-серые лесные и черноземы оподзоленные	29	50	60	50	160	6,4	4,0
Полесская зона Белорусская ССР	Дерново-подзолистые суглинистые	21	60	80	60	200	10,3	5,2
	Дерново-подзолистые суглинистые	51	60	80	40	180	8,7	4,8
Прибалтийский	Дерново-подзолистые супесчаные	82	45	60	50	155	9,9	6,4
	Дерново-подзолистые суглинистые и супесчаные	131	60	60	50	170	11,9	7,0
	Дерново-глеевые и дерново-карбонатные	33	60	60	40	160	8,4	5,2
	Дерново-карбонатные выщелоченные и дерново-подзолистые глеевые	71	60	60	50	170	8,2	4,8

Республика, природно-экономический район	Почвы	Число опытов	Средняя норма удобрений, кг/га				Средняя прибавка урожая	
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Σ NPK	ц/га	кг/кг удобрений

О в е с

РСФСР								
Северо-Западный	Дерново-подзолистые суглинистые	9	45	45	40	130	7,7	5,9
	Дерново-подзолистые супесчаные	7	50	50	45	145	6,8	4,7
Центральный	Дерново-подзолистые суглинистые	14	35	40	40	115	5,3	4,6
	Дерново-подзолистые супесчаные и песчаные	4	60	40	50	150	3,6	2,4
	Серые лесные и черноземы выщелоченные	10	40	50	45	135	6,2	4,6
Волго-Вятский	Серые лесные	7	60	50	40	150	6,4	4,3
	Лугово-аллювиальные	8	30	45	20	95	1,9	2,0
	Серые лесные и черноземы выщелоченные	6	40	55	20	115	7,9	6,9
Восточно-Сибирский	Черноземы карбонатные, солончаковые и каштановые почвы	8	40	30	0	70	4,6	6,6
	Темно-серые лесные и черноземы некарбонатные	7	25	45	10	80	6,1	7,6
Прибалтийский	Дерново-подзолистые суглинистые	7	55	60	55	170	6,2	3,6
	Дерново-подзолистые супесчаные	19	70	55	65	190	9,5	5,0
	Дерново-глеетые	6	60	10	40	110	3,6	3,3
	Дерново-подзолистые суглинистые	7	54	61	54	166	9,2	3,7
	Дерново-подзолистые супесчаные	19	68	56	63	187	9,5	5,1

К у к у р у з а н а з е р н о

РСФСР (Северо-Кавказский)	Черноземы выщелоченные (без орошения)	20	40	35	20	95	12,3	12,9
Украинская ССР	Чернозем выщелоченный	18	40	40	30	110	9,5	8,6
	Черноземы обыкновенные	56	50	60	30	140	6,2	4,4
Лесостепная зона	Серые лесные, черноземы оподзоленные, выщелоченные	63	60	65	60	185	9,4	5,1
Юго-Западный	Черноземы оподзоленные и выщелоченные	19	60	60	60	180	8,4	4,7
Днепропетровский	Черноземы мощные, глубокие	75	60	60	60	180	7,5	4,2
	Черноземы обыкновенные	103	43	60	30	133	6,4	4,7

Республика, природно-экономический район	Почвы	Число опытов	Средняя норма удобрений, кг/га				Средняя прибавка урожая	
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Σ NPK	ц/га	кг/кг удобрений
Молдавская ССР	Черноземы обыкновенные, карбонатные	151	60	60	40	160	10,2	6,4
	Серые лесные	19	90	60	60	210	11,0	5,2
	Черноземы выщелоченные	24	60	60	60	180	11,7	6,5
	Черноземы типичные, мощные	19	60	60	40	160	10,0	6,2
Грузинская ССР	Каштановые (при орошении)	10	110	100	55	265	10,6	4,0
Азербайджанская ССР	То же	3	90	90	60	240	9,7	4,0
Казахская ССР	» »	9	80	70	50	200	16,8	8,4
Киргизская ССР	Серозем (при орошении)	5	100	120	70	290	21,0	7,2

Сахарная свекла

РСФСР								
Центрально-черноземный	Черноземы выщелоченные, типичные и обыкновенные	141	60	75	65	200	61	30,5
	Чернозем выщелоченный	111	120	120	120	360	88	24,4
	Чернозем обыкновенный	37	120	120	60	300	67	22,3
	Чернозем типичный	101	120	120	80	320	72	22,5
Северо-Кавказский	Черноземы выщелоченные и слабокарбонатные	70	45	60	50	155	67	43,2
	Украинская ССР							
Юго-Западный	Серая и светло-серая лесная	43	120	120	90	330	85	25,8
	Темно-серая лесная и чернозем оподзоленный	130	120	120	120	360	146	40,7
Донецко-Приднепровский	Чернозем выщелоченный	113	90	120	120	330	121	36,6
	Темно-серая лесная и чернозем оподзоленный	28	120	90	120	330	83	25,1
	Чернозем глубокий	50	120	90	90	300	68	22,7
	Чернозем мощный	87	120	120	90	330	74	22,4
Южный	Чернозем обыкновенный	194	90	90	60	240	60	25,0
	Чернозем обыкновенный	16	90	60	60	210	55	26,2
	Черноземы выщелоченные, мощные, обыкновенные и карбонатные	87	70	65	60	195	105	53,8
Молдавская ССР								
Казахская ССР (Алма-Атинская обл.)	Каштановые (при орошении)	34	120	90	70	280	117	41,8
Киргизская ССР	Каштановые и сероземы (при орошении)	9	120	120	80	320	190	59,4

Республика, природно-экономический район	Почвы	Число опытов	Средняя норма удобрений, кг/га				Средняя прибавка урожая	
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Σ NPK	ц/га	кг/кг удобрений

Картофель

РСФСР Северо-Западный	Дерново-подзолистые суглинистые	63	80	60	60	200	51	25,5
	Дерново-подзолистые супесчаные	44	90	60	110	260	57	21,9
Центральный	Дерново-подзолистые суглинистые	47	120	120	90	330	72	21,8
	Дерново-подзолистые суглинистые	158	90	60	60	210	54	25,7
	Дерново-подзолистые супесчаные	71	60	60	80	200	67	33,5
	Дерново-подзолистая Светло-серая и серая лесная	36	120	90	120	330	82	24,8
Волго-Вятский	Дерново-подзолистая Светло-серая и серая лесная	44	120	90	120	330	79	23,9
	Дерново-подзолистые суглинистые	98	60	60	60	180	50	27,8
	Дерново-подзолистая Светло-серая и серая лесная	79	120	90	120	330	85	23,8
Уральский	Светло-серая и серая лесная	29	90	60	120	270	62	23,0
	Дерново-подзолистые суглинистые	51	60	80	60	200	58	31,1
	Дерново-подзолистая, светло-серая и серо-лесная	69	120	120	120	360	82	22,8
Украинская ССР Полесская зона	Темно-серая и чернозем оподзоленный	33	120	120	120	360	67	18,6
	Дерново-подзолистая	116	120	120	90	330	82	24,8
	Дерново-подзолистые суглинистые	33	70	65	60	195	53	27,2
Белорусская ССР	Дерново-подзолистые супесчаные	137	110	60	80	250	73	29,2
	Дерново-подзолистая суглинистая	96	60	80	80	220	59	26,8
	То же, (на фоне 20—30 т/га навоза)	56	120	120	120	360	90	40,0
	Дерново-подзолистые супесчаные	114	60	85	85	230	73	31,3
Латвийская ССР	То же, (на фоне 20—30 т/га навоза)	67	120	120	120	360	100	36,0
	Дерново-подзолистые суглинистые	25	80	80	120	280	69	24,0

Хлопчатник

Узбекская ССР	Сероземы, сероземы луговые и др. почвы	85	183	124	47	354	11,5	3,3
Таджикская ССР	Сероземы, сероземы светлые, темные и др.	83	182	118	29	329	15,3	4,7
Туркменская ССР	Сероземно-луговые, луговые и др.	153	180	112	46	338	19,2	5,6

Республика, природно-экономический район	Почвы	Число опытов	Средняя норма удобрений, кг/га				Средняя прибавка урожая	
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Σ NPK	ц/га	кг/кг удобрений
Киргизская ССР (за 1970—1972 гг.)	Сероземы	21	157	112	63	332	7,5	2,3
Казахская ССР	Каштановые	40	170	106	22	298	11,9	4,1
Азербайджанская ССР	Сероземы, луговые и др. почвы	152	120	110	45	275	8,4	3,1

Лен-долгунец (солома)

РСФСР								
Северо-Западный	Дерново-подзолистая	65	40	60	60	160	10,3	6,4
	Дерново-подзолистые суглинистые	36	45	80	80	205	11,9	5,8
	Дерново-подзолистые супесчаные	11	40	55	65	160	16,5	10,3
Центральный	Дерново-подзолистые суглинистые	80	30	55	75	160	5,7	3,6
	Дерново-подзолистые супесчаные	20	45	60	60	165	15,7	9,5
Волго-Вятский	Дерново-подзолистые	102	35	55	60	150	9,2	5,9
	Дерново-подзолистые суглинистые	11	40	55	45	140	10,6	7,6
	Дерново-подзолистые супесчаные	6	45	80	65	190	6,0	3,2
Уральский	Дерново-подзолистые	15	40	70	60	170	9,4	5,5
	Дерново-подзолистые суглинистые	32	60	80	60	200	9,3	4,6
Украинская ССР (Полесская зона)	Дерново-подзолистые	32	40	50	60	150	8,9	5,9
	Дерново-подзолистые суглинистые	45	25	75	90	190	9,6	5,0
	Дерново-подзолистые супесчаные	20	40	60	70	170	12,0	7,0
Белорусская ССР	Дерново-подзолистые	91	35	65	65	165	10,0	6,1
	Дерново-подзолистые суглинистые	54	55	55	75	185	10,8	5,8
	Дерново-подзолистые	76	40	60	65	165	11,8	7,2

Подсолнечник (семена)

РСФСР								
Поволжский	Черноземы обыкновенные	18	30	60	30	120	2,8	2,3
	Черноземы выщелоченные	6	55	65	70	190	3,1	1,6
	Черноземы обыкновенные и типичные	12	60	70	60	190	3,2	1,7
Северо-Кавказский	Черноземы выщелоченные и мощные	25	60	55	40	155	3,1	2,0
	Черноземы южные карбонатные	36	30	60	0	90	2,5	2,0
	Черноземы долинные	9	30	80	75	185	3,2	1,7
	Каштановые	11	30	45	0	75	2,8	3,7

Республика, природно-экономический район	Почвы	Число опытов	Средняя норма удобрений, кг/га				Средняя прибавка урожая	
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Σ NPK	ц/га	кг/кг удобрений
Украинская ССР	Черноземы обыкновенные	19	45	55	40	140	3,9	2,8
	Черноземы южные	9	45	50	50	145	2,9	2,0
	Темно-каштановые	3	45	50	0	95	1,0	1,0
Молдавская ССР	Темно-серые лесные и черноземы выщелоченные	12	45	65	50	160	5,9	3,8
	Черноземы обыкновенные и типичные	42	50	60	50	160	5,4	3,4
Казахская ССР	Черноземы карбонатные	15	55	80	60	195	5,0	2,6
	Черноземы типичные и обыкновенные	5	50	50	55	155	4,0	2,6
	Темно-каштановые	8	40	65	55	160	4,4	2,8

Капуста

РСФСР	Центральный Уральский	Дерновые, пойменные	7	90	80	150	320	215	67,2
		Дерново-подзолистые, серые лесные, черноземы выщелоченные	16	100	70	70	240	112	46,7
Западно-Сибирский	Дальневосточный	Черноземы выщелоченные, пойменные	10	50	55	45	150	100	66,7
		Пойменные	14	95	115	55	265	169	63,8
Казахская ССР		Черноземы типичные	16	75	85	80	240	110	45,8
Грузинская ССР и Азербайджанская ССР		Коричнево-лесные	13	95	80	30	205	93	45,4

Помидоры

РСФСР (Поволжский)	Пойменные	17	85	130	50	265	104	39,3
Казахская ССР	Черноземы типичные, пойменные	6	60	60	90	210	69	32,9
Грузинская и Азербайджанская ССР	Коричнево-лесные	6	100	115	0	215	69	32,1

Огурцы

Казахская ССР	Пойменные	5	70	110	90	270	84	31,1
---------------	-----------	---	----	-----	----	-----	----	------

Морковь

РСФСР (Центральный)	Пойменные	5	50	55	115	220	118	53,6
---------------------	-----------	---	----	----	-----	-----	-----	------

Арбузы

РСФСР (Поволжский)	Светло-бурые	8	125	165	50	340	91	26,8
--------------------	--------------	---	-----	-----	----	-----	----	------

Республика, природно-экономический район	Почвы	Число опытов	Средняя норма удобрений, кг/га				Средняя прибавка урожая	
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Σ _{NPК}	ц/га	кг/кг удобрений
Кукуруза на силос (урожай и прибавка зеленой массы)								
РСФСР								
Центрально-Черноземный Поволжский	Черноземы выщелоченные	45	70	60	60	190	33	29,7
	Черноземы обыкновенные	18	55	60	45	160	29	18,1
	Черноземы оподзоленные и выщелоченные	41	70	60	50	180	72	40
	Черноземы обыкновенные и южные	35	50	60	50	160	47	29
	То же	14	45	45	0	90	67	74
	Каштановые	8	40	40	0	80	58	73
Северо-Кавказский	»	6	40	0	0	40	27	68
	»	5	0	40	0	40	28	70
	Черноземы предкавказские	7	65	50	90	205	67	33
	Черноземы выщелоченные	10	75	70	35	180	31	17,2
	Каштановые	11	50	60	40	150	51	34
	Чернозем выщелоченный	13	40	30	25	95	43	45,3
Уральский Западно-Сибирский	Темно-серые	10	60	50	40	150	125	83
	Черноземы оподзоленные	7	60	55	85	200	119	60
	Черноземы выщелоченные	50	55	60	45	160	66	41,3
	Черноземы обыкновенные	26	50	50	30	130	69	53
Восточно-Сибирский	Лугово-черноземная	8	100	110	0	210	74,8	13,4
	Черноземы выщелоченные	4	80	60	55	195	85	44
	Дерново-карбонатные коричневые	3	90	90	80	260	68	26
	Темно-серая почва, чернозем выщелоченный	14	75	60	55	190	105	58,3
Дальневосточный	Светло-бурые	8	50	45	50	145	100	69
Украинская ССР								
Лесостепная зона	Серые лесные оподзоленные	10	60	60	60	180	71	39
	Черноземы мощные	12	60	60	60	180	89	49
Степная зона	Черноземы южные и обыкновенные	19	45	55	35	135	32	24
	Каштановые	5	40	50	30	120	37	31
	Чернозем оподзолистый	29	60	60	65	185	123	66,5
Донецко-Приднепровский	Чернозем выщелоченный	26	60	65	60	185	116	62,7
	Чернозем мощный	13	65	65	60	185	75	39,5
	Темно-каштановый без орошения	8	35	50	30	115	23	20
Южный район	То же, при орошении	6	110	75	50	235	113	48,1
Азербайджанская ССР	Лугово-сероземные и аллювиально-луговые (без орошения)	15	100	90	80	270	22	8

Республика, природно-экономический район	Почвы	Число опы- тов	Средняя норма удобрений, кг/га				Средняя прибавка урожая	
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O	ΣNPK	ц/га	кг/кг удоб- рений
Армянская ССР	Каштановые (без орошения)	44	120	100	50	270	34	13
	При орошении	21	110	90	0	200	70	35,0
	То же	11	125	80	65	270	156	57,8
Казахская ССР	Черноземы типичные (без орошения)	7	70	80	70	220	58	26
	Каштановые (при недостаточном орошении)	10	65	70	50	185	85	46
	Сероземы (при недостаточном орошении)	9	100	100	90	290	110	38
	Сероземы при орошении	11	120	120	0	240	181	75,4
Многолетние травы (сено)								
РСФСР								
Северо-Западный	Дерново-подзолистый	13	40	35	35	110	7,0	6,4
Центральный	То же	14	70	55	55	180	14,0	7,7
Естественные сенокосы и пастбища								
РСФСР								
Северо-Западный	Дерново-подзолистые	18	45	50	40	135	14,0	10,4
	То же	87	45	50	60	155	15,9	10,2
	» »	24	80	70	70	220	22,3	10,1
Центральный	Дерново-луговые и дерново-подзолистые	27	90	50	50	190	30,0	15,8
Волго-Вятский	Серые лесные	18	60	40	60	160	31,1	8,2
	Пойменные	7	60	50	60	170	19,4	11,2
Уральский	Дерново-подзолистые и светло-серые лесные	12	60	60	60	180	11,4	6,3
Западно-Сибирский	Черноземы обыкновенные	15	35	40	55	130	13,0	8,7
	Черноземы обыкновенные и выщелоченные	29	50	45	35	130	10,7	7,7
	Торфяно-болотные	16	40	50	70	160	15,4	9,6
Восточно-Сибирский	Мерзлотно-таежные	43	70	70	60	200	6,9	3,4
	Мерзлотно-таежные и мерзлотно-луговые	53	60	40	30	130	6,0	4,6
Украинская ССР	Дерново-буро-зеленые и буро-зеленые лесные	70	80	50	70	200	19,1	9,6
	Дерново-подзолистые суглинистые	37	80	60	70	210	25,2	12,0
	Дерново-подзолистые супесчаные	10	80	50	70	200	28,3	14,2
Белорусская ССР	Торфяно-болотные и дерново-глеевые	11	80	80	130	290	41,3	14,4
Литовская ССР	Дерново-глеевые супесчаные	7	90	90	110	290	26,5	9,0

Примечание. Опытные данные по хлопчатнику приведены лишь за последние годы, так как они считаются наиболее надежными и реальными для хлопководства.

Данные по ряду стран (табл. III.2) свидетельствуют о том, что уровень урожайности находится в непосредственной зависимости от уровня применения минеральных удобрений.

Таблица III.2

Потребление минеральных удобрений и урожайность сельскохозяйственных культур в 1975 г. в зарубежных странах [6, 7, 9]

Страна	Потребление удобрений (NPK), кг/га	Урожайность, ц/га			Страна	Потребление удобрений (NPK), кг/га	Урожайность, ц/га		
		пшеница	картофель	сахарная свекла			пшеница	картофель	сахарная свекла
Голландия	756,5	49,4	331,0	402,3	Англия	257,0	43,8	221,3	275,0
ФРГ	402,2	44,6	261,5	402,3	Франция	245,9	38,9	232,4	397,6
Япония	379,4	26,9	214,3	450,2	ПНР	236,0	28,0	180,0	306
ГДР	370,0	39,7	134	241	БНР	106,0	33,8	105,0	230,0
ЧССР	305,0	35,5	142,0	354	США	76,7	20,6	281,5	432,9
ВНР	276	32,0	126,0	322					

Перспективные дозы. По перспективному плану развития сельского хозяйства СССР намечается значительное повышение урожаев сельскохозяйственных культур. ВИУА на основе многочисленных опытов и практики применения минеральных удобрений рекомендует повышенные нормы удобрений, которые в ближайшее время позволят обогатить бедные почвы недостающими в них питательными элементами и более широко использовать минеральные удобрения для основных сельскохозяйственных районов с целью получения высоких урожаев.

Рекомендуемые перспективные нормы минеральных удобрений для важнейших сельскохозяйственных культур (в кг/га) приведены ниже [8]:

Культура	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Озимая пшеница	40—80	40—80	50—100
Озимая рожь	30—60	40—80	50—100
Озимый ячмень	40—70	40—80	50—100
Яровая пшеница	40—80	40—80	50—100
Овес, яровая рожь	40—60	40—80	50—80
Кукуруза на зерно	60—80	60—80	80—110
Кукуруза на силос, подсолнечник	80—160	50—90	80—120
Бобовые культуры и их смеси	20—30	60—90	80—120
Картофель	60—90	60—90	100—160
Кормовая свекла, брюква	80—160	90—120	140—200
Сахарная свекла	100—160	90—120	160—200
Лен	20—40	30—60	60—120
Конопля	80—120	60—80	120—160
Овощные, плодовые	60—120	60—120	120—180
Клевер красный, люцерна	0—20	60—90	80—120
Клеверо-злаковая смесь	40—60	60—90	80—120
Культурные пастбища	90—160	90—120	120—160

ЛИТЕРАТУРА

1. Артюшин А. М., Державин Л. М. Краткий справочник по удобрениям. М., «Колос», 1971. 288 с.
2. Авдонин Н. С. Научные основы применения удобрений. М., «Колос», 1972. 319 с.
3. Забазный П. А., Мальченко В. М. Краткий справочник агронома. М., «Колос», 1972. 312 с.
4. Смирнов П. М., Педишюс Р. К. Газообразные потери азота удобрений из почвы при различных условиях — «Доклады ТСХА». Сер. Агрохимия, физиология растений, почвоведение, 1974, вып. 203, с. 5—14.
5. Коренков Д. А. Минеральные удобрения и их рациональное применение. М., «Колос», 1973. 176 с.
6. Annual fertilizer review, 1975. Rome, FAO, 1976. 205 p.
7. Production Yearbook, 1975. v. 29. Rome, FAO, 1976. 555 p.
8. Панников В. Д. Культура земледелия и урожай. М., «Колос», 1974. 368 с.

СВОЙСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Стандартный химический состав минеральных удобрений приведен в гл. II (см. с. 24—37). Для характеристики удобрений важное значение имеют следующие основные физико-химические, механические и товарные свойства, влияющие на условия их производства, складского хранения, транспортирования и непосредственного применения в сельском хозяйстве: гигроскопичность, слеживаемость, гранулометрический (фракционный) состав, средний размер частиц, прочность гранул, углы естественного откоса (покоя), влагоемкость, плотность, насыпная плотность, однородность состава тукосмесей и расслаиваемость (сегрегация), рассеиваемость. Показатели этих свойств удобрений взаимосвязаны.

Для выбора и расчета внутривозового транспортного оборудования и хранилищ, а также для конструирования туковысевающих аппаратов, помимо таких свойств, как плотность, насыпная плотность, гранулометрический состав, углы покоя, требуется определение и механических показателей, суммарно характеризующих сыпучесть удобрений, например, коэффициенты внутреннего и внешнего трения, сопротивление сдвигу и прочие характеристики сцепления, коэффициенты парусности и скорости витания, многочисленные параметры пневматического перемещения и другие.

В настоящей главе приведены количественные характеристики некоторых, преимущественно товарных свойств удобрений, связанных с общей оценкой их пригодности для использования в сельском хозяйстве, т. е. с оценкой качества удобрений. Кроме того, в табл. IV.14 представлены значения термодинамических величин, важных для характеристики соединений, входящих в состав сырья, удобрений и побочных продуктов их производства.

Сведения о других физико-химических свойствах отдельных удобрений (например, солевой состав, кристаллическая структура, растворимость, давление паров, термодинамические величины), а также показатели некоторых физико-механических свойств, предусмотренных ГОСТ и ТУ (гранулометрический состав, прочность гранул и т. д.) приведены в соответствующих разделах глав V—IX.

ГИГРОСКОПИЧНОСТЬ

Гигроскопичность характеризует способность веществ поглощать влагу из воздуха. При большой гигроскопичности удобрения сильно слеживаются, ухудшается их сыпучесть и рассеиваемость, гранулы теряют свою прочность.

Распространенная оценка гигроскопичности — определение гигроскопической точки, которая выражается в % [1]. Для водорастворимых солей гигроскопические точки (h) определяются отношением парциального давления паров воды над насыщенным раствором соли (P_a) при данной температуре к давлению паров воды в момент насыщения ими воздуха (P) при той же температуре:

$$h = \frac{P_a}{P} \cdot 100$$

Гигроскопическая точка соответствует относительной влажности воздуха (h_a), при которой вещество не поглощает и не теряет влагу (равновесная относительная влажность). Следовательно, вещество поглощает влагу из воздуха, если $h_a > h$ и наоборот, вещество подсыхает, если $h > h_a$.

Условие хранения удобрений без герметичной тары. При предельно допустимом содержании влаги удобрение должно иметь гигроскопическую точку не выше, чем среднегодовая относительная влажность воздуха в данной местности.

Скорость поглощения влаги удобрениями

$$Q = K(h_a - h)$$

где Q — масса влаги, поглощенной единицей поверхности вещества в единицу времени; K — коэффициент скорости поглощения влаги, выраженный в $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ на один процент разности ($h_a - h$).

Данные для оценки гигроскопичности удобрений и условий их хранения приведены в табл. IV.1—IV.7.

Таблица IV.1

Относительная влажность воздуха (h_a) для различных местностей СССР

Город	Относительная влажность, %			Город	Относительная влажность, %		
	среднемесячная минимальная	среднемесячная максимальная	среднегодовая		среднемесячная минимальная	среднемесячная максимальная	среднегодовая
Архангельск . . .	68,3	89,7	81,7	Харьков . . .	59,0	86,7	74,4
Минск	70,0	90,0	81,5	Свердловск . . .	60,3	85,0	73,9
Смоленск	68,0	90,0	80,8	Ростов-на-Дону	61,7	88,1	73,3
Горький	61,7	89,3	77,4	Феодосия	59,3	83,7	72,9
Ленинград	63,0	87,3	77,0	Алма-Ата	55,0	83,0	69,0
Курск	62,7	86,3	75,7	Туркестан	37,0	85,0	60,0
Москва	60,3	85,0	75,7	Кзыл-Орда	43,0	82,0	60,0
Киев	61,7	88,7	72,2	Ташкент	46,0	74,0	60,0
Ульяновск	61,0	90,3	74,4				

Шкала гигроскопичности удобрений и данные для ее применения [1]

Баллы	Гигроскопические точки h, %	Качественная оценка гигроскопичности	Местности СССР, где в среднем за период всего года удобрение поглощает влагу	Необходимая тара при хранении
10—9	40—45 (и менее)	Очень сильно гигроскопичны	Везде	Совершенно герметичная (полиэтиленовые мешки)
9—8	45—50	То же	То же	То же
8—7	50—55	Сильно гигроскопичны	» »	» »
7—6	55—60	То же	» »	» »
6—5	60—65	Гигроскопичны	Повсюду, кроме большинства районов Средней Азии	Герметичная (бумажные, пропитанные битумом или полиэтиленовые мешки)
5—4	65—70	То же	То же	То же
4—3	70—75	Несколько гигроскопичны	Везде, кроме Средней Азии	То же, для Европейской части СССР. Для Средней Азии (бумажные, непропитанные мешки)
3—2	75—80	Слабо гигроскопичны	В Северо-западных районах	Допустимо бестарное хранение (кроме сев. зап. районов)
2—1	80—85	Почти не гигроскопичны	Нигде	Допустимо бестарное хранение
1—0	85—90 (и более)	Практически не гигроскопичны	То же	То же

Давление паров насыщенных растворов и гигроскопические точки чистых

Соль	Давление пара (кПа) при различной температуре (°C)						
	10	15	20	25	30	40	50
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	0,82	1,30	1,60	2,04	2,63	—
NH_4NO_3	0,92	1,19	1,56	2,00	2,52	3,88	5,96
NaNO_3	0,95	1,31	1,80	2,36	3,08	5,17	8,29
NH_4Cl	0,97	1,35	1,85	2,42	3,28	5,44	8,79
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,97	1,35	1,89	2,00	3,36	5,77	9,59
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	1,00	1,36	1,87	2,41	3,08	5,02	7,70
KCl	1,08	1,47	2,00	2,65	3,57	6,00	9,86
KNO_3	1,18	1,63	2,16	2,92	3,84	6,49	10,47
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	1,19	1,66	2,25	3,03	3,68	6,86	11,41
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,19	1,69	2,20	3,05	3,98	6,98	11,66
KH_2PO_4	1,19	1,68	2,25	3,03	3,94	6,86	11,41
K_2SO_4	1,21	1,70	2,31	3,14	4,09	7,07	11,8
H_2O	1,23	1,70	2,34	3,17	4,24	7,37	12,33

Гигроскопическую точку, выражающую отношение давления водяных паров над насыщенным раствором вещества к давлению паров воды в окружающем воздухе находят (по Н. Е. Пестову) ста-

Гигроскопичность минеральных удобрений при 25 °С [1,6—24,44]

Удобрение	Влажность, %	Гигроскопическая точка, %	Балл по шкале гигроскопичности
Азотные удобрения			
Сульфат аммония кристаллический	0,76	57,5	6,5
То же	2,0	79,0	2,2
Хлорид аммония технический	2,0	71,0—76,9	3,8—2,6
Аммиачная селитра гранулированная	0,1	43,5	9,3
То же	0,25	65,0	5
Натриевая селитра	2,0	73,7	3,3
Кальциевая селитра техническая	2,0	42,7—48,0	9,5—8,4
Карбамид			
гранулированный	0,3	72,0	3,6
кристаллический	2,0	65,5	4,7
Фосфорные удобрения			
Суперфосфат простой, из. ап. конц. (своб. кисл. 5,1—5,8% P_2O_5) — порошкообразный	10,0	64,5	5,1
То же	8,2	60,5	5,9
Суперфосфат простой из ап. конц. (своб. кисл. 1,5% P_2O_5) гранулированный	11,2—12,2	71,5—69,5	3,7—4,1
Суперфосфат простой из фосф. Каратау (своб. кисл. 5,5% P_2O_5) порошкообразный	15,0	62,5—65,0	5,5—5
То же	9—12	50,0—55,0	8—7
Суперфосфат нейтрализованный известняком (своб. кисл. 0,4—0,6% P_2O_5)	10—11,4	72,0—75,5	3,6—2,9
Суперфосфат двойной гранулированный поточный способ	8,5—10	62,5—66,5	5,5—4,7
камерный способ	6,8—8,0	68,0—69,0	4,4—4,2
Преципитат	7,5	84,0	1,2
Калийные удобрения			
Хлорид калия крупнокристаллический	0,3	68,0	4,4
Хлорид калия мелкокристаллический	2,0	72,0—74,0	3,6—3,2
Сульфат калия технический	2,0	89,0—91,7	0,2—0
Сильвинит соликамский	2,0	71,5	3,7
Соль калийная смешанная (40%-ная)	2,0	79,0	3,4
Комплексные удобрения			
Аммофос на основе ап. конц.	0,3	68,0	4,4
Аммофос на основе фосф. Каратау (Ал-малыкский завод)	0,8	63,0	4,2
Диаммонийфосфат технический	—	76,2	2,8
Суперфосфат простой из ап. конц. аммонизированный	8,1	87,0	0,6
Суперфосфат простой из фосф. Каратау аммонизированный	3,5	75,0—80,0	3—2
Суперфосфат двойной из ап. конц. аммонизированный	7,8	85,6	0,9

Удобрение	Влажность, %	Гигроскопическая точка, %	Балл по шкале гигроскопичности
Нитроаммофос из ап. конц.	1,5	56,0	6,8
Нитрофос из фосф. Каратау	2,3—2,7	36,0—39,0	>10
Карбоаммофос (образец)	0,1—0,6	57,0—67,0	6,4—4,4
Калиевая селитра техническая	2,0	68,5	4,3
Калийно-аммиачная селитра	2,0	70,0	4
Натроаммофоска	0,2—0,9	49,6—54,0	8,1—7,2
Нитрофоска (сернокислотная)	1,1—1,4	59,0—62,0	6,2—5,6
Диаммонитрофоска (образец)	1,0—1,3	54,5	7,1
Карбоаммофоска (образец)	0,1—0,2	59,0—60,0	6,2—6
Полисуперфосфат аммонизированный из фосфорита Каратау (образец)	2—5,25	26,8	>10

Тукосмеси

Аммонизированный суперфосфат + аммоселитра + хлорид калия	~1,0	~38	>10
Аммонизированный суперфосфат + карбамид	~1,0	~45	9
Аммофос + амселитра + хлорид калия	~1,0	47,5—53,0	8,3—7,4
Аммофос + карбамид	~1,0	58,5	6,3

ной влажностью ($\varphi_{отн}$) над сухим образцом наступает момент, когда в результате поглощения влаги на поверхности частиц образца образуется пленка насыщенного раствора. Влажность образца в этот момент названа критической (максимальной) влажностью (W_m). Влажность воздуха, соответствующая критической влажности названа критической гигроскопической точкой ($\varphi_{кр}$). Ее величина близка гигроскопической точке по Пестову.

Наиболее полной количественной оценкой гигроскопичности веществ является коэффициент гигроскопичности (γ), определяемый (при данной относительной влажности и температуре) как произведение $K_1 W_m$, где W_m — критическая (максимальная) влажность образца, K_1 — кинетическая константа, которую находят экспериментально.

Шкала гигроскопичности в зависимости от значения коэффициента гигроскопичности $K_{гигр}$ при $\varphi_{отн} = 81\%$ приведена ниже:

$K_{гигр}$, ммоль/(г·ч)	Качественная оценка
1 и менее	Практически не гигроскопичны
1—3	Мало гигроскопичны
3—5	Гигроскопичны
5—10	Сильно гигроскопичны
10 и более	Очень сильно гигроскопичны

Коэффициенты гигроскопичности удобрений представлены в табл. IV.6 и IV.7.

Таблица IV.6

Гигроскопические свойства некоторых удобрений [12, 13]

Удобрение	Начальная влажность, %	Влажность через 6 мес. хранения, %	Коэффициент гигроскопичности (γ) при $\varphi_{\text{отн}} = 81\%$, ммоль/(г·ч)	Критическая влажность ($W_{\text{кр}}$), ммоль/г	Критическая гигроскопическая точка ($\varphi_{\text{кр}}$), %	Гигроскопическая точка по Гестону, %
Суперфосфат простой гранулированный (P_2O_5 своб. = 1,4%)	4,7	3,6	4,0	—	61	63
Суперфосфат простой аммонизированный	2,6	3,2	1,8	—	77	80
Суперфосфат двойной гранулированный (P_2O_5 своб. = 3,4%)	2,7	4,2	2,2	4,5	74	64,5
Аммофос на основе ап. конц.	0,4	0,3	1,2	2,8	80	68
Аммофос на основе фос. Каратау	0,2	0,4	3,5	1,9	69	63
Нитроаммофоска	0,2	2,7	5,8	2,6	58	49,6
Поташ кальцированный*	—	—	33	9,7	42,0	—
Поташ полутораводный*	—	—	25	0,77	42,0	42,5
Бикарбонат калия*	—	—	4,2	1,2	78,0	81

* Размер частиц 0,3—0,44 мм.

Таблица IV.7

Изменение гигроскопичности NPK-удобрений, изготовленных из смеси $NH_4NO_3 + NH_4H_2PO_4 + KCl$ в зависимости от времени хранения [2]

Марка удобрения; отношение N : P_2O_5 : K_2O	Коэффициент гигроскопичности, ммоль/(г·ч)		
	в начальный момент	через 1 месяц	через 2 месяца
1:1:0	9,3	7,5	4,0
1:1:0,5	15,0	13,2	9,0
1:1:1	16,8	13,5	11,2
1:1:1,5	10,0	7,2	6,8
1:1,5:1	12,7	11,7	8,9
1:1,5:1,5	7,6	7,2	4,9
1:0,5:0,5	13,0	11,7	11,0

СЛЕЖИВАЕМОСТЬ [14, 16, 18, 20, 23, 26—31, 44]

Слеживаемость — свойство дисперсного материала образовывать агломераты различной величины и прочности при определенных внешних условиях. Слеживаемость характеризуется прочностью агломератов, полученных при строго стандартных условиях испытаний.

На слеживаемость влияет множество разнообразных взаимосвязанных факторов. К наиболее важным из них относятся: влажность, гигроскопичность, растворимость, химический состав, гранулометрический (фракционный) состав, размер и форма частиц, механическая прочность, давление в слое удобрения, продолжительность и метеорологические условия хранения.

В практических условиях находит применение следующая условная градация слеживаемости удобрений, определяемая по величине сопротивления разрушению цилиндрика слежавшегося удобрения [1, стр. 139—149]:

Степень слеживаемости	Качественная оценка слеживаемости	Сопротивление разрушению, кПа
I	Слегка слеживается	До 98,1
II	Слабо слеживается	98,1—196,2
III	Несколько слеживается	196,2—392,4
IV	Слеживается в средней степени	392,4—686,7
V	Значительно слеживается	686,7—981
VI	Сильно слеживается	981—1471,5
VII	Очень сильно слеживается	>1471,5

Характеристика слеживаемости односторонних удобрений дана в табл. IV.8.

Для комплексных удобрений предложена следующая классификация слеживаемости [44]:

Класс слеживаемости	Разрушающее усилие, кПа	Допустимое содержание влаги, %	Удобрение
Сильно слеживающиеся	>98,1	<0,5	Нитроаммофоска, нитрофос, нитрофоска, диаммофос из термической кислоты, диаммонитрофоска, карбоаммофоска, сложно-смешанные удобрения на основе аммофоса и карбамида, тройные тукосмеси на основе суперфосфатов
Слабо слеживающиеся	9,8—98,1	0,5—1,0	Аммофос порошковидный, полифосфат аммония из термической кислоты, тройные тукосмеси с отношением N : P ₂ O ₅ : K ₂ O = 1 : 1 : 1 на основе гранулированного аммофоса на основе фосф. Каратау с участием аммиачной селитры
Способные к уплотнению	0—9,8	До 1	Аммофос гранулированный на основе фосф. Каратау
Неслеживающиеся	0	1 и более	Фосфорно-калийные тукосмеси на основе гранулированных двойного и простого суперфосфатов

В наибольшей степени слеживаются гигроскопичные порошковидные водорастворимые удобрения, способные образовывать между частицами контакты кристаллизационного типа. Среди

Слеживаемость и рассеиваемость простых удобрений (качественная характеристика) [5, 14—22]

Удобрение	Слеживаемость		Рассеиваемость	
	влажность, %	степень слеживаемости	влажность	оценка в баллах
Сульфат аммония, мелкокристаллический	0,9	III	—	—
Сульфат аммония	0,5	II	0,5	2
То же	—	—	0,3	3,3
» »	—	—	0,2	4
Хлорид аммония	—	II	—	7—6
Аммиачная селитра	0,2—0,6	II—IV	0,15—0,4	11—7,5
Натриевая селитра	—	II	Сухая	7—6
Кальциевая селитра, гранулированная	—	I	—	7—6
Кальциевая селитра, чешуйчатая	—	—	—	3—2
Карбамид				
фракция 1—3 мм	0,3	I—II	Сухой	8—7
фракция 0,2—1 мм	—	VII	Влажный	3—2
Суперфосфат простой из ап. (своб. кисл. 2—6% P ₂ O ₅) порошковидный	—	—	11—12	2
Суперфосфат простой, из ап. конц. и фосф. Каратау (своб. кисл. 1—2,5% P ₂ O ₅) гранулированный	—	—	До 4	>8
Суперфосфат простой из фосф. Каратау (своб. кисл. 5% P ₂ O ₅)				
порошковидный	—	VII	—	—
гранулированный аммонизированный	—	VI	—	—
Суперфосфат двойной, гранулированный	—	—	3—4	9,5—9,4
Преципитат	—	—	8—10	8—7
Фосфоритная мука	—	—	1,5—2,5	1,2—0,8
Хлорид калия				
крупнокристаллический	~1,0	I	—	—
мелкокристаллический	1,0	VI	Сухой	8—7
Сульфат калия	До 2,0	I	До 2,0	8—7
Калимагнезия	До 5,0	I	До 5,0	8—7
Сильвинит	До 2,0	VI	До 2,0	8—7
Соль калийная смешанная (40%-ная)	До 2,0	IV	2,0	2,3
То же	—	—	0,1	11
Хлорид калия — электролит	—	I	—	8—7
Каннит	—	IV	—	7—6

гранулированных наибольшей слеживаемостью обладают удобрения с низкой прочностью гранул.

Ниже перечислены способы уменьшения слеживаемости водорастворимых минеральных удобрений:

- 1) производство удобрений в гранулированном виде с минимальным содержанием влаги;
- 2) получение возможно более прочных гранул;
- 3) охлаждение удобрений перед складированием или затариванием;
- 4) защита удобрений от возможности поглощения влаги из воздуха (герметичность тары, складов и транспортных средств, защитное покрытие гранул).

РАССЕВАЕМОСТЬ [5, 32—34, 44—53]

Под рассеваемостью понимают способность удобрений поступать на дозирующие и разбрасывающие устройства машин для внесения и распределяться по поверхности почвы. Если равномерность поступления на разбрасывающие устройства определяется главным образом сыпучестью (подвижностью) удобрений, то качество распределения удобрений современными машинами при поверхностном внесении во многом зависит от гранулометрического (фракционного) состава туков.

Наиболее полная характеристика рассеваемости удобрений получается в процессе полевых испытаний на специально оборудованных полигонах, так как наряду с равномерностью поступления удобрений на дозирующее устройство удастся определить спектр распределения их по ширине захвата разбрасывателя. Согласно ОСТ.3.8.70 неравномерность распределения удобрений, т. е. отклонение от средней дозы при внесении центробежными разбрасывателями, не должна превышать $\pm 25\%$.

Для ускоренной оценки разработаны метод и шкала рассеваемости удобрений в баллах [1]:

Балл	Качественная оценка	Балл	Качественная оценка
12—8	Очень хорошая	5—4	Недостаточно удовлетворительная
8—7	Хорошая		
7—6	Удовлетворительная	4—3	Мало удовлетворительная
6—5	Почти удовлетворительная	3—2	Плохая
		2—0	Очень плохая

Сведения по рассеваемости некоторых удобрений см. табл. IV.8.

СРЕДНИЙ РАЗМЕР И ПРОЧНОСТЬ ЧАСТИЦ, УГОЛ ЕСТЕСТВЕННОГО ОТКОСА

Определение среднего размера частиц [1]:

I. Частицы имеют близкие размеры:

$$D = \frac{D_1 + D_2}{2}$$

где D — средний диаметр частиц; D_1 — диаметр отверстий сита, через которые проходит вся масса материала; D_2 — диаметр отверстий сита, которое удерживает частицы.

II. Частицы сильно разнятся по размерам:

$$D = 0,8 \frac{(D_1^5 - D_2^5)P_1 + (D_2^5 - D_3^5)P_2 + (D_3^5 - D_4^5)P_3 \dots}{(D_1^4 - D_2^4)P_1 + (D_2^4 - D_3^4)P_2 + (D_3^4 - D_4^4)P_3 \dots}$$

где D_1, D_2, D_3, D_4 — диаметры отверстий сит; P_1, P_2, P_3 — процентное содержание соответствующих фракций.

Прочность гранул. Прочность гранул является одной из важнейших характеристик физических свойств удобрений, так как определяет сохранность гранулометрического состава при транспортировании, хранении и внесении удобрений в почву. Прочность гранул зависит от многих факторов: влажности, размера, формы и плотности упаковки кристаллов, природы контактов срастания и т. д.

Прочность гранул достаточно полно характеризуется тремя показателями: динамической прочностью P_d , прочностью на истирание P_n и статической прочностью P_c [45]. Динамическая прочность характеризуется числом разрушенных гранул о твердую поверхность после их сбрасывания с определенной высоты; прочность гранул на истирание — долей пыли, образующейся в результате их взаимного трения. Статическая прочность характеризуется средним пределом прочности при их одноосном сжатии. Для определения P_c могут быть использованы многие приборы или измерительные устройства, развивающие усилие разрушения от 0 до 981 кПа (10 кгс) с точностью 2,9 кПа (0,03 кгс). Методика определения статической прочности гранул включается в стандарты на минеральные удобрения [45].

В табл. IV.9 приведены данные о прочности гранул разного размера некоторых удобрений при различной их влажности. Характеристика прочности гранул удобрений приведена также при их конкретном рассмотрении (главы V—IX).

Углом естественного откоса (покоя) [1, 34—38] называется угол, образованный горизонтальной плоскостью с плоскостью откоса кучи сыпучего материала. Для зернистых удобрений угол откоса служит косвенным показателем способности рассеиваться туковыми сеялками. Показатель угла естественного откоса используется при проектировании складов (при хранении насыпью), бункеров, транспортных устройств и т. п. (табл. IV.10).

Прочность гранул удобрений [8, 14—16, 18—20, 22, 23, 38—41, 54—58]

Удобрение	Диаметр гранул, мм	Влажность, %	Прочности гранул	
			Н на 1 гранулу (кгс на 1 гранулу)	МПа (кгс/см ²)
Аммиачная селитра (без добавок)	1,5	—	3,3—3,6(0,330—0,360)	1,8—2,0(18,7—20)
То же	2,0	—	6,0(0,600)	1,9(19,1)
» »	2,5	—	3,8(0,385)	0,8(7,8)
Аммиачная селитра с добавками	1—3	0,38	5,1(0,510)	1,6(16,2)
раствора апатита (РАП)				
с добавками сульфата аммония	1—3	0,23	6,1(0,615)	1,9(19,6)
с добавками доломита (ДЛМ)	1—3	0,47	5,0(0,506)	1,5(15)
опытная с добавками нитрата магния	2	—	7,5(0,750)	2,4(23,9)
Карбамид	1	0,30	1,2(0,120)	1,5(15,3)
То же	2	0,30	3,0(0,300)	0,9(9,5)
» »	2	0,20	2,5(0,250)	0,8(8,0)
» »	1,5	—	4,5(0,450)	2,5(25,5)
» »	2,5	—	4,5—4,9(0,455—0,495)	9,0—10,0 (9,3—10,1)
» »	1—2	0,25	2,27(0,227)	1,3(12,8)
» »	1—2	0,20	2,1(0,218)	1,2(12,3)
» »	1—2	0,18	2,9(0,290)	1,6(16,4)
» »	1—2	0,15	3,6(0,363)	2,0(20,5)
Суперфосфат простой (предельные показатели)	Стандартный	—	—	1,0—2,0(10—20)
Суперфосфат простой гранулированный из ап. конц.	1—4	6	—	0,4—0,6(4—6)
Суперфосфат простой гранулированный из ап. конц.	1—4	3—3,5	—	1,2—1,8(12—18)
Суперфосфат простой аммонизированный (предельные показатели)	Стандартный	—	—	3,5—6,0(35—60)
Суперфосфат простой аммонизированный из фосф. Каратау	1—4	3	—	5,5—6,0(55—60)
Суперфосфат двойной (предельные показатели)	Стандартный	—	—	1,5—2,5(15—25)

Удобрение	Диаметр гранул, мм	Влажность, %	Прочности гранул	
			Н на 1 гранулу (кгс на 1 гранулу)	МПа (кгс/см ²)
Суперфосфат двойной — поточный способ (разложение кингисеппского флот. фосф. экстракционной фосфорной кислотой из ап. конц.)	1—4	До 4	—	2,0(20)
Суперфосфат двойной — камерный способ (разложение ап. конц. упаренной экстракционной фосфорной кислотой из ап. конц. в смеси с серной кислотой)	1—4	До 3	—	2,0(20)
Суперфосфат двойной — камерный способ (разложение ап. конц. полугидратной экстракционной фосфорной кислотой из ап. конц.)	1—4	До 2	—	2,0(20)
Суперфосфат двойной — камерно-поточный способ (разложение кингисеппского флот. фосфорита упаренной экстракционной фосфорной кислотой из ап. конц.)	1,4	До 4	—	>2,0(>20)
Аммофос — (предельные показатели)	Стандартный	—	—	3,0—10,0(30—100)
Аммофос на основе ап. конц. (гранулированный окатыванием)	1—3,2	1	—	1,8—2,0(18—20)
Аммофос на основе фосф. Каратау (гранулированный окатыванием)	1—3,2	1	—	До 5,5 (до 55)
Аммофос на основе ап. конц. (гранулированный в аппаратах БГС или РКСГ)	1—3,2	1	—	8,0—10,0(80—100)
Диаммофос (образец)	—	0,2	5,3(0,530)	—
Нитроаммофос (гранулированный в башне)	1	1,5	1,1(0,110)	1,4(14,0)
То же	2	1,5	4,0(0,40)	1,3(12,9)
»	3	1,5	8,8(0,88)	1,2(12,5)
Нитроаммофоска (предельные показатели)	Стандартный	—	—	6,0—8,0(60—80)

Удобрение	Диаметр гранул, мм	Влажность, %	Прочности гранул	
			Н на 1 гранулу (кгс на 1 гранулу)	МПа (кгс/см ²)
Нитроаммофоска				
гранулированная в барабанном грануляторе	1	0,2	8,2(0,82)	10,4(104,5)
То же	2	0,2	35,0(3,50)	11,1(111,5)
» »	3	0,2	77,0(7,70)	10,9(109,0)
» »	2	0,3	32,0(3,20)	10,1(101,8)
» »	3	0,3	65,0(6,50)	9,2(92,0)
» »	2—3	0,5—0,9	—	9,8(98,0)
гранулированная в башне	1—4	0,9—1,7	—	4,5(45,0)
гранулированная прессованием — образец	1—4	0,6—0,8	—	1,0(10,0)
Диаммонитрофоска (образец)	1—4	1,0—1,3	15,1(1,51)	1,6—2,0(16—20)
Нитрофос из фосфорита Каратау	2—3	2,3—2,7	14,7(1,47)	3,0(30,0)
Нитрофоска (предельные показатели)	Стандартный	—	—	6,0—8,0(60—80)
Нитрофоска (сернокислотная из ап. конц.)	1—3	2,0	—	8,0(80,0)
То же	1—3	3,0	—	6,0(60,0)
» »	1—3	3,6	—	5,0(50,0)
Карбоаммофос				
гранулированный в кипящем слое	1	0,3	5,5(0,55)	7,0(70,0)
То же	2	0,3	14,0(1,40)	4,4(44,6)
» »	1	0,4	6,0(0,60)	7,6(76,5)
» »	2	0,4	14,0(1,40)	4,4(44,6)
» »	3	0,4	25,0(2,50)	3,5(35,4)
» »	2	1,7	5,9(0,59)	1,8(18,8)
» »	3	1,7	12,0(1,20)	1,7(17,0)
гранулированный в экструдере	3	0,4	14,0(1,40)	1,9(19,8)
гранулированный в барабанном грануляторе	2	0,6	6,0(0,60)	1,9(19,1)
гранулированный в барабанном грануляторе	3	0,6	13,0(1,30)	1,8(18,4)
гранулированный в тарельчатом грануляторе	2	0,3	13,0(1,30)	4,1(41,5)

Удобрение	Диаметр гранул, мм	Влажность, %	Прочности гранул	
			Н на 1 гранулу (кгс на 1 гранулу)	МПА (кгс/см ²)
Карбоаммофос гранулированный в тарельчатом грану- ляторе	3	0,3	24,0(2,40)	3,4(34,0)
Карбоаммофоска гранулированная в кипящем слое	1	0,1	5,6(0,56)	7,1(71,3)
То же	2	0,1	12,0(1,20)	3,8(38,2)
» »	3	0,1	20,0(2,00)	2,8(28,3)
гранулированная в экструдере	3	0,2	58,0(5,80)	8,2(82,1)
Полисуперфосфат аммо- низированный из фосф. Каратау (опытный)	2	2,0— 5,25	—	9,4(94,5)

ВЛАГОЕМКОСТЬ

Способность удобрений рассеиваться механическими сеялками зависит от их влагоемкости. «Предельная» влагоемкость определяется по рассеиваемости. Она соответствует максимальной влажности, позволяющей удобрению удовлетворительно рассеиваться туковыми сеялками.

Если предельная влагоемкость удобрения, определяемая по рассеиваемости, будет выше его максимальной сорбционной влагоемкости, то такое удобрение сохраняет свою способность к рассеиванию постоянно.

Минимальное требование к удобрению, хранящемуся открыто, состоит в том, чтобы его предельная влагоемкость была не ниже среднегодовой сорбционной влагоемкости.

Сорбционная влагоемкость водонерастворимых веществ определяется максимальным количеством влаги, поглощенной из воздуха при данной его влажности и температуре. Этот показатель соответствует:

а) среднегодовой относительной влажности воздуха местности хранения и определяет оптимальную для этой местности влажность удобрения после его сушки на производстве;

б) максимальной среднемесячной относительной влажности (для Европейской части СССР она в среднем равна 88%, для Средней Азии — 80%). Проверка рассеиваемости должно вестись при влажности удобрений, равной максимальной сорбционной среднемесячной относительной влажности;

в) минимальной среднемесячной относительной влажности (для Европейской части СССР она в среднем равна 63%, для Средней Азии — 46%). Минимальная среднемесячная сорбционная влагоемкость указывает на минимальное содержание влаги в удобрении при его открытом хранении.

«Буферная» влагоемкость определяет количество влаги, которое может быть добавлено к стандартному (по содержанию влаги) удобрению без ухудшения его способности рассеиваться. Такая возможность особенно важна для гигроскопичных удобрений.

Данные о влагоемкости удобрений представлены в табл. IV.11

Углы естественного откоса (покоя) удобрений [1, 34—38]

Удобрение	Размер частиц мм	Влажность, %	Угол откоса
Сульфат аммония	0,1—1,0	0,5	43°
То же	0,1—1,0	0,8	50°
» »	0,1—1,0	1,0	52°15'
Хлорид аммония	0,2—1,0	0,5	50°15'
То же	0,2—1,0	1,0	54°15'
» »	0,2—1,0	3,0	55°45'
Аммиачная селитра, кристаллическая	0,2—3,0	0,2	43°15'
То же	0,2—3,0	0,5	47°37'
» »	0,2—3,0	1,0	48°11'
То же, гранулированная	1,0—3,0	0,14	22,4°
» »	1,0—3,0	0,4	24°—30°
» »	1,0—3,0	1,0	39°
Кальцевая селитра	0,3—2,0	—	50°
Карбамид			
кристаллический	—	—	35°
гранулированный	—	—	37°
Суперфосфат простой из ап. конц. гра- нулированный	1,0—3,0	3,5	34°
То же, кислотн. 3,3% P_2O_5	0,2—3,0	10,0	45°15'
Суперфосфат двойной (кислотн. 3,5% P_2O_5)	0,2—3,0	7,0	42°55'
То же	0,2—3,0	10,0	47°05'
Преципитат	Порошок	7,0	46°47'
То же	То же	9,0	47°52'
Фосфоритная мука			
Егорьевского месторождения	Порошок	1,0	41°15'
То же	То же	3,0	44°22'
Актюбинского месторождения	»	1,0	44°
То же	»	3,0	46°45'
Вятского месторождения	»	1,0	42°18'
То же	»	3,0	46°30'
Апатитовый концентрат	»	1,0	46°
То же	»	5,0	46°52'
Хлорид калия	0,1—0,5	0	47°
То же	0,1—0,5	0,2	52°17'
Сульфат калия	Порошок	0,2	41°
То же	То же	0,5	45°20'
Сильвинит (молотый)	1—5	1	44°30'
То же	1—5	3	51°30'
Суперфосфат аммонизированный	0,1—3	10	47°20'
То же	0,1—3	12	49°30'
Аммофос гранулированный	1—1,5	1	39°07'
То же	1—1,5	2	41°07'
» »	1—1,5	3	42°07'
Нитрофоска	0,5—3	2	40°15'
То же	0,5—3	4	45°15'

Влагодность удобрений [1, 10, 11, 17—19, 23—25]

Удобрение	Размер частиц, мм	Начальное содержание влаги, %	«Предельная» влагостность (влагостность в % при рассеиваемости с баллом 6)	Относительная влагостность воздуха, %	«Буферная» влагостность
Сульфат аммония	До 0,3	2,0	0,7	—	-1,30
Аммиачная селитра кристаллическая	До 1	0,8	0,75	—	-0,05
Суперфосфат простой из ап. конц.	Порошок	15,0	17,4	—	+2,40
То же	1—4	—	3,5—4	—	—
То же, аммонизированный	—	4,3	3,6	61—63	-0,7
Суперфосфат простой из фосф. Каратау	—	10,7	9,4	61—63	-1,3
То же, аммонизированный	—	3,1	3,1	61—63	±0,0
Суперфосфат двойной поточный способ	1—4	—	3,4	50	—
камерный способ	1—4	—	1,5	50	—
Преципитат	Порошок	10,0	1,0	—	-9,00
Фосфоритная мука (егорьевская)	»	2,0	3,7	—	+1,70
Хлорид калия, кристаллический	До 0,5	2,0	0	—	-2,00
Сильвинит	До 5	2,0	1,6	—	-0,40
Соль калийная смешанная (40%-ная)	До 4	2,0	0,1	—	-1,90
Аммофос из фосф. Каратау	2—3	1,25	0,8	61—63	-0,45
Аммофос на основе смеси ап. конц. и фосф. Каратау	2—3	1,4	1,4	61—63	0,0
Нитроаммофоска	—	—	0,35—0,5	—	—
Нитрофоска	—	—	1,0	—	—
Карбоаммофоска	—	—	0,3—0,5	—	—
Нитрофос из фосф. Каратау	2—3	2,7	36,7	55	34,0
Аммонизированный суперфосфат					
+ амселитра + хлорид калия	—	—	11—12	—	—
+ амселитра	—	—	8,2—9,4	—	—
+ карбамид	—	—	9,3—11,3	—	—
Аммофос					
+ амселитра + хлорид калия	—	—	9—10	—	—
+ амселитра	—	—	4,2—7,1	—	—
+ карбамид	—	—	4,8—7,6	—	—

Насыпная плотность и объем единицы массы свободно насыпанного
поверхностного слоя удобрений [1, 11, 14, 15, 19, 23]

Удобрение	Насыпная плотность, т/м ³		Объем единицы массы, м ³ /т	
	сухих	погло- тивших влагу	сухих	погло- тивших влагу
Сульфат аммония	0,75	0,94	1,33	1,06
Хлорид аммония	0,58	—	1,72	—
Аммиачная селитра	0,81	0,83	1,23	1,20
Натриевая селитра	1,00	1,33	1,00	0,72
Кальциевая селитра	0,91	1,13	1,10	0,88
Карбамид	0,63	0,71	1,59	1,41
Суперфосфат из ап. конц. порошковид- ный	1,02	1,08	0,98	0,93
Суперфосфат двойной	0,86	0,88	1,16	1,14
Преципитат	0,86	0,87	1,16	1,15
Шлак фосфатный мартековский	1,90	2,05	0,53	0,49
Фосфоритная мука Егорьевского месторождения	1,62	1,67	0,62	0,60
Вятского месторождения	1,63	1,69	0,61	0,59
Апатитовый концентрат	1,92	1,93	0,52	0,52
Хлорид калия	0,91	0,96	1,10	1,04
Сульфат калия	1,30	—	0,77	—
Сильвинит соликамский	1,07	1,10	0,94	0,91
Каинит	1,00	1,38	1,00	0,72
Аммофос				
на основе фосф. Каратау	0,90	—	1,11	—
на основе смеси ап. конц. и фосф. Каратау	0,80	—	1,25	—
Моноаммонийфосфат	0,87	0,89	1,15	1,12
Диаммонийфосфат	0,59	0,66	1,70	1,51
Диаммофос	0,84	0,86	1,19	1,16
Суперфосфат аммонизированный из ап. конц.	0,97	—	1,03	—
Нитрофос из фосф. Каратау	0,85	—	1,18	—
Нитрофоска	1,16	—	0,86	—
Нитроаммофос	0,97	—	1,03	—
Нитроаммофоска	1,0—1,05	—	1,0—0,95	—
Карбоаммофос (образец)	0,63—0,82	—	1,59—1,22	—
Карбоаммофоска (образец)	0,69—0,89	—	1,45—1,12	—

Насыпная плотность слежавшихся удобрений [1, 38]

Удобрение	Размер частиц, мм	Влажность, %	Насыпная плотность, т/м ³		Высота слоя (с), м
			свободно насыпанного (а)	нижнего слоя (а) при высоте (с)	
Сульфат аммония	0,5—1	2,2	0,71	0,77	11,6
То же	0,5—1,0	2,0	0,83	0,95	11,2
Хлорид аммония	0,3—0,6	2,2	0,72	0,77	11,6
Аммиачная селитра	0,5—3,5	2,7	0,89	0,98	11,4
То же	0,3—1,0	2,1	0,87	1,10	10,7
Натриевая селитра	0,1—0,4	1,5	1,25	1,30	11,8
Кальциевая селитра	1—2	2,0	1,48	2,09	10,2
Карбамид	0,3—0,4	5,7	0,72	0,86	11,0
То же	0,3—0,6	2,0	0,85	0,91	11,6
Суперфосфат из ап. конц.	1,0—3,0	4,6	0,86	0,97	7,3
То же	Порошок	15,5	1,19	1,26	11,7
Суперфосфат двойной из егорьевского (портландского) фосфорита	»	14,9	1,10	1,21	11,4
из флот. конц. вятского фосф.	»	12,3	0,88	0,90	11,9
Хлорид калия	0,05—0,2	1,5	0,87	0,99	11,3
То же	0,05—0,2	2,0	1,03	1,17	11,3
Сульфат калия	0,1—0,2	1,6	1,05	1,14	11,5
Сильвинит соликамский молотый	1,5—5,0	1,7	1,10	1,17	11,6
То же	1,5—5,0	2,0	1,14	1,30	11,3
Смешанная калийная соль (40%-ная)	0,05—5,0	1,6	1,01	1,11	11,4
То же	0,05—4,0	2,0	1,06	1,23	11,2
Аммофос гранулированный на основе вятского фосфорита	0,5—5,0	1,5	0,87	0,92	11,6
Диаммофос	0,5—0,7	1,6	0,89	0,93	11,7
То же	0,5—0,7	2,0	0,99	1,04	11,7

НАСЫПНАЯ ПЛОТНОСТЬ [1, 11, 14, 15, 19, 23]

Насыпная плотность — масса единицы объема сыпучего вещества, определяемая в т/м³. Она является функцией плотности вещества, размера частиц, фракционного состава, влажности и давления вышележащих слоев.

Средняя масса (x) вещества определяется для бункеров и силосов с вертикальными стенками из следующего уравнения:

$$x = \frac{a + b}{2}$$

Для куч, имеющих примерно форму усеченной пирамиды

$$x = \frac{3f(b - a) + 2d(2a + b)}{6d}$$

где a — насыпная плотность свободно насыпанного продукта; b — насыпная плотность нижнего (сдавленного) слоя; F — площадь нижнего основания пирамиды; f — площадь верхнего основания пирамиды; $d = f + F + \sqrt{fF}$.

Термодинамические величины для соединений, встречающихся
в технологических процессах получения минеральных удобрений [42, 43]

Соединения	Стандартная теплота обра- зования (энтальпия) — ΔH_{298}° , кДж/моль	Теплоемкость, Дж/(моль·К)	
		при постоянном давлении, $C_{p,298}^{\circ}$	средняя, для интервала температур 298—500 К
$\alpha\text{-AlF}_3$	1488	75,10	84,10
Al_2O_3 (корунд)	1675	79,0	96,68
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (кр.)	3434	259,3	315,8
B_2O_3 (кр.)	1264	62,97	75,26
H_3BO_3 (кр.)	1089,5	82,1	—
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (кр.)	3290	186,8	—
CO (г)	110,5	29,15	29,74
CO_2 (г)	393,51	37,13	42,05
CaCO_3 (кальцит)	1206	81,85	95,98
CaCl_2 (кр.)	(785,8)	72,61	75,31
$\alpha\text{-CaF}_2$	1214	67,03	73,30
CaO (кр.)	635,1	42,80	46,78
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (кр.)	936,9	149,4	172,7
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2132,7	—	—
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (кр.)	986,2	87,5	97,24
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (кр.)	3114,5	—	—
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3418	259,2	—
CaHPO_4 (кр.)	1820	—	—
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2409	97,1 (293 К)	—
$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	4125	231,6	262,5
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	6764,1	—	—
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	6829,0	—	—
CaSO_4 (ангидрит)	1424	99,66	109,6
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	1576,3	119,7	—
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2022,7	186,3	—
CuO	(165,3)	44,78	46,82
CuSO_4 (кр.)	771,1	100,0	107,2
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2279,6	281,4	—
FeO (кр.)	263,68	48,12	53,18
Fe_2O_3 (кр.)	821,32	103,70	118,03
Fe_3O_4 (кр.)	1117,71	143,40	170,37
FeCO_3 (кр.)	747,68	82,13	93,35

Соединения	Стандартная теплота обра- зования (энтальпия) — ΔH_{298}° , кДж/моль	Теплоемкость, Дж/(моль·К)	
		при постоянном давлении, $C_{p,298}^{\circ}$	средняя, для интервала температур 298—500 К
α -FeS	95,40	50,54	—
FeSO ₄ (кр.)	922,57	100,54	—
FeS ₂ (кр.)	177,40	61,92	68,24
HF (ж)	316,5	29,1	—
HF (г)	268,61	29,16	28,87
HNO ₃ (ж)	173,0	109,87 (300 К)	—
HNO ₃ (г)	133,90	58,58 (300 К)	—
HCl (г)	92,30	29,16	29,12
H ₂ SO ₄ (ж)	811,30	137,57	—
H ₃ PO ₄ (ж)	(1271,94)	106,10	—
H ₃ PO ₄ (кр.)	1283,65	—	—
H ₂ O (г)	241,84	33,56	34,48
H ₂ O (ж)	285,84	75,31	—
H ₂ O (кр.)	291,85	—	—
K ₂ O (кр.)	361,8	—	—
KF (кр.)	562,0	49,1	—
KCl (кр.)	435,89	51,49	52,23
α -KNO ₃	492,71	96,27	—
K ₂ SO ₄ (кр.)	1433,44	129,90	—
K ₂ CO ₃ (кр.)	1146,9	—	—
KH ₂ PO ₄ (кр.)	1569,7	—	—
KAl(SO ₄) ₂ (кр.)	2465	193,0	228,07
MgO (кр.)	601,24	37,41	41,34
Mg(OH) ₂ (кр.)	924,66	76,99	80,17
MgCl ₂ (кр.)	641,83	71,03	75,81
MgF ₂ (кр.)	1103,3	61,6	—
MgSO ₄ (кр.)	1279,1	96,3	—
MgSO ₄ ·6H ₂ O	3083	348,1	—
MgCO ₃ (кр.)	1096,21	75,52	89,41
MnO ₂ (кр.)	519,65	54,02	62,63
MnSO ₄ (кр.)	1064,5	100,2	—
MoO ₃ (кр.)	755,0	73,6	—
NH ₃ (г)	46,19	35,65	38,91

Соединения	Стандартная теплота обра- зования (энтальпия) — ΔH_{298}^0 , кДж/моль	Теплоемкость, Дж/(моль·К)	
		при постоянном давлении, 0 C_{p298}	средняя, для интервала температур 298—500 К
NH_3 (ж)	69,87	80,75	—
NH_4NO_3 (кр.)	365,10	139,3	—
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (кр.)	1179,30	187,07	—
NH_4Cl	315,39	84,10	—
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (кр.)	1451,8	142,4	—
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (кр.)	1574,8	182,1	—
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ (кр.)	1682,3	230,1 (расч.)	—
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2565,8	—	—
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (кр.)	333,1	93,14	—
NO (г)	+90,37	29,83	30,54
NO_2 (г)	+33,89	37,11	41,92
N_2O_4 (г)	+9,37	78,99	89,75
NaCl (кр.)	410,9	50,79	52,45
NaF (кр.)	570,3	46,82	49,06
$\alpha\text{-NaNO}_3$	466,5	93,05	115,85
$\alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4$	1384	130,8	153,16
Na_2HPO_4 (кр.)	1747,7	—	—
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	5297	557	—
Na_3PO_4 (кр.)	1925	—	—
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	5480,8	—	—
$\alpha\text{-Na}_2\text{CO}_3$	1129	110,0	—
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	4077	536	—
Na_2SiF_6 (кр.)	2849,7	—	—
$\alpha\text{-Na}_3\text{AlF}_6$	3283,6	215,9	—
P_4O_{10} (кр.)	3096	204,8	250,38
SO_2 (г)	296,9	39,87	43,78
SO_3 (г)	395,2	50,63	59,28
SiF_4 (г)	1548	73,37	83,56
SiO_2 (кварц.)	859,3	44,48	53,05
ZnO (кр.)	349,0	40,25	44,90
ZnSO_4 (кр.)	978,2	97,35	106,14
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3077,9	392,3	—

Объем единицы массы (y) — величина, обратная насыпной плотности:

$$y = \frac{1}{x}$$

Значения насыпной плотности и объема единицы массы удобрений приведены в табл. IV.12 (слой подвергался утряске, но не уминался) и IV.13.

Насыпная плотность удобрительных и других материалов (t/m^3) приведена ниже:

Костяная мука сырая	0,86
Костяная мука пареная	0,95
Гуано	0,92—1,0
Известняк молотый	0,60
Известковый туф	0,80—0,90
Известь в порошке	1,04
Доломитовая мука	0,67
Гипс	0,75
Зола древесная	0,46—0,63
Зола торфяная	0,43
Торф	0,5—0,6
Песок сухой	1,4—1,5
Песок влажный	1,9—2,0
Земля сухая, тощая	1,3
Земля сырая, глинистая	2,3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Многочисленные химические соединения входят в состав исходных реагентов и образуются в процессах получения удобрений. В табл. IV.14 приведены те из них, для которых определены термодинамические величины, используемые для расчета тепловых эффектов реакций (см. с. 73).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Пестов Н. Е.* Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных продуктов. М. — Л., изд. АН СССР, 1947. 239 с.
2. *Кувшинников И. М. и др.*, Реферат. инф. НИУИФ, 1975, вып. 7, с. 12—15. (Гигроскопичности системы $NH_4NO_3 - NH_4H_2PO_4 - KCl$ в зависимости от химического состава и времени хранения).
3. *Раков В. А., Базурин А. Б.*, «Труды НИУИФ», 1974, вып. 224, с. 3—33. (Физико-механические свойства некоторых видов фосфатного сырья).
4. *Бариллов О. М. и др.* Переработка минеральных удобрений и ядохимикатов на складах и базах «Сельхозтехники». М., «Колос», 1972. 176 с.
5. *Аргюшин А. М., Державин Л. М.* Краткий справочник по удобрениям. М., «Колос», 1971. 288 с.
6. *Hignett T. P.*, Chem. Age of India, 1967, v. 8, № 11, p. 800—809. (Гигроскопические точки солей и бинарных смесей при 30 °C).
7. *Пестов Н. Е., Глазова Т. В.*, Журн. хим. пром., 1939, № 4—5, с. 33—38. (Гигроскопичность удобрений, ее определение и меры устранения).
8. *Хусанходжаев М. Г., Ибрагимов Ю. И., Набиев М. И.*, Узб. хим. журн., 1969, № 6, с. 68—70. (Слеживаемость аммиачной селитры различных образцов).

9. *Пестов Н. Е., Шерешевский А. И., Пауткина Е. И.*, Хим. пром., 1953, № 8, с. 297—299. (Гигроскопичность удобрений, приготовленных из фосфоритов Каратау и апатитового концентрата).
10. *Машикова Н. А., Бурмистрова М. Ф.*, «Химия в сельском хозяйстве», 1968, № 7, с. 506—507. (О физико-химических и механических свойствах двойного суперфосфата с различной свободной кислотностью).
11. *Иванов Р. Н. и др.* В кн.: Удобрения, т. 1. Ташкент, «Фан», 1973, с. 45—47. (Физико-химические свойства алмалыкского аммофоса).
12. *Кувшинников И. М., Тихонович З. А., Фролкина В. А.*, Хим. пром., 1970, № 7, с. 507—509. (Определение гигроскопичности твердых водорастворимых веществ); 1971, № 8, с. 599—600. (Оценка гигроскопичности водорастворимых солей).
13. *Двойнов А. Н. и др.*, Хим. пром., 1973, № 5, с. 367—369. (Гигроскопичность карбонатных солей калия).
14. *Сарбаев А. Н. и др.*, Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1972, т. 15, № 4, с. 571—575. (Некоторые физико-химические свойства гранулированных сложных удобрений).
15. *Иванов Р. Н., Аблязина Р. А., Павлова А. И.* В кн.: Химия и технология минеральных удобрений. Ташкент, «Фан», 1971, с. 111—116. (Исследование физико-химических свойств гранулированного аммофоса).
16. *Набиев М. Н., Вишнякова А. А.* Аммонизированный суперфосфат из фосфоритов Каратау. Ташкент, изд. АН УзССР, 1960. 177 с.
17. *Набиев М. Н., Вишнякова А. А., Адылова М.*, Узб. хим. журн., 1962, № 2, с. 17—24. (Влияние магниевых соединений на состав и физико-химические свойства аммонизированного суперфосфата).
18. *Касимова М. А., Абидова Д., Гулямов Б. Г.*, Узб. хим. журн., 1972, № 5, с. 70—71. (Физико-химические свойства азотно-фосфорного удобрения из фосфоритов Каратау).
19. *Набиев М. Н., Иванов Р. Н., Павлова А. И.* Удобрения, т. 2. Ташкент, «Фан», 1974. 107 с. (Гранулированные удобрения из фосфоритов Каратау).
20. *Галашина М. Л. и др.*, Хим. пром., 1973, № 1, с. 29—30. (Влияние аэроислов на слеживаемость минеральных удобрений).
21. *Geissler P. R.*, J. Agric. а. Food Chem., 1968, v. 16, № 3, p. 378—383. (Гигроскопичность комплексных удобрений).
22. *Набиев М. Н., Беглов Б. М., Эдукос А. Т.* Удобрения, т. 3. Ташкент, «Фан», 1974. 237 с. (Конденсированные фосфаты и удобрения на их основе).
23. *Майзель Ю. А., Коган А. М.*, «Труды НИУИФ», 1970, вып. 212, с. 11—27. (Основные факторы, влияющие на процесс грануляции и определяющие выбор схем регулирования грануляторов).
24. *Чумаков Ф. П., Иванов Р. Н.* В кн.: Химия и технология минеральных удобрений. Ташкент, «Фан», 1971, с. 120—125. (Исследование физико-химических свойств гранулированных комплексных удобрений на основе аммофоса и аммонизированного суперфосфата).
25. *Пестов Н. Е.*, Журн. хим. пром., 1940, № 6, с. 35—39. (Влагодность зернистых продуктов химической промышленности, ее значение и методы определения).
26. *Пестов Н. Е.* Журн. хим. пром., 1940, № 11, с. 33—36. (Слеживаемость зернистых химических продуктов, методы ее предотвращения и определения).
27. *Кучерявый В. И., Лишкин В. Н.*, «Химия в сельском хозяйстве», 1969, т. 7, № 8, с. 24—27. (Исследование слеживаемости карбамида в зависимости от его качества и условий хранения).
28. *Клевке В. А., Поляков Н. Н., Арсеньева Л. З.* Технология азотных удобрений. М., Госхимиздат, 1963. 392 с.
29. *Цетренко Д. С., Стучков Г. С., Нелица О. Г.*, Хим. пром. Украины, 1970, № 1 (49), с. 15—18. (Исследование гигроскопичности, слеживаемости и раскисляемости сульфата аммония).
30. *Курин Н. П.*, Хим. пром., 1953, № 5, с. 129—133. (Процесс слеживания гранулированной аммиачной селитры и возможные пути борьбы со слеживаемостью); № 7, с. 193—199.

31. Дымищ Р. А., Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1962, т. 7, № 5, с. 550—553. (Пути устранения слеживаемости хлористого калия).
32. Пестов Н. Е., Миронова А. Н., Журн. хим. пром., 1939, № 8, с. 33—37. (Рассеваемость удобрений и лабораторный метод ее определения).
33. Пестов Н. Е., Пауткина Е. И. В кн.: Исследования по прикладной химии. М. — Л., изд. АН СССР, 1955, с. 290—297. (Методика определения сыпучести зернистых и порошкообразных продуктов и рассеваемости удобрений).
34. Saxena R. C., Varma S., «Technology», 1973, v. 10, № 1—2, p. 42—45. (Влияние влажности на сыпучесть гранулированных удобрений).
35. Кильман Я. И., Свешишкова В. С., «Химическая технология», (Научно-производственный сборник), 1972, № 4 (64), с. 6—7. (Величина углов естественного откоса гранулированной аммиачной селитры).
36. Зотов А. Т. Мочевина. М., Госхимиздат, 1963. 174 с.
37. Мельников Б. П., Кудрявцева И. А. Производство мочевины. М., «Химия», 1965. 167 с.
38. Гофман И. Л. и др. «Труды НИУИФ», 1955, вып. 157, с. 7—60. (Разработка технологии гранулированного суперфосфата).
39. Кучерявый В. И., Балабанова Э. А., Техн. и эконом. информ. Сер. Методы аналит. контроля в хим. пром., 1968, № 3. (Исследование прочности гранул карбамида различной влажности).
40. Кучерявый В. И., Лебедев В. В. Синтез и применение карбамида. М., «Химия», 1970. 447 с.
41. Буряков А. Т., Ситников А. П., Бармина И. П., «Химия в сельском хозяйстве», 1967, № 12, с. 902—905. (Определение прочности гранул минеральных удобрений).
42. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. Изд. 7-е. М., «Химия», 1974. 200 с.
43. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., «Химия», 1968. 470 с.
44. Малоносков Н. С. Кандидатская диссертация. М., НИУИФ, 1975. (Исследование физических свойств сложных удобрений и тукосмесей на основе гранулированных компонентов).
45. Кувшинников И. М. и др., «Химия в сельском хозяйстве», 1973, № 2, с. 24—28. (Методы определения прочности гранул удобрений).
46. Сендряков И. Ф. и др., «Химия в сельском хозяйстве», 1970, т. 8, № 11, с. 19—22. (Влияние гранулометрического состава удобрений на качество приготовления и разбрасывания тукосмесей).
47. Щербakov А. М. и др., «Агрохимия», 1966, № 6, с. 157—164. (О гранулометрическом составе минеральных удобрений).
48. Якобсон А. Р. Кандидатская диссертация. Каунас, Каунасский политех. ин-т, 1971. (Исследование способов оценки технологического процесса рассева минеральных удобрений).
49. Останин А. И. Кандидатская диссертация. М., НИУИФ, 1975. (Влияние неравномерности распределения гранулированных удобрений и тукосмесей на их эффективность при внесении под зерновые культуры).
50. Бабенко Н. В., «Химия в сельском хозяйстве», 1972, № 7, с. 29—30. (Рассеваемость и эффективность гранулированных удобрений, полученных методом прессования).
51. Малоносков Н. Л. и др., «Химия в сельском хозяйстве», 1973, № 10, с. 28—30. (Смешение азотных удобрений с фосфоритной мукой для улучшения ее рассеваемости).
52. Малоносков Н. Л., «Химия в сельском хозяйстве», 1974, № 8, с. 21—26. (Свойства концентрированных тукосмесей на основе гранулированного аммофоса из фосфоритов Каратау).
53. Снягина И. И. Прогрессивная технология внесения минеральных удобрений. М., «Колос», 1975. 184 с.
54. Кувшинников И. М. и др., «Реферативная информация НИУИФ», 1975, сообщ. I, вып. II, с. 10—14; сообщ. II, вып. 12, с. 10—14 (Исследование физико-механических свойств гранулированных удобрений).

55. *Кувшинников И. М. и др.*, «Реферативный сборник НИУИФ», 1976, сообщ. III, вып. 1, с. 1—5; сообщ. IV, вып. 2, с. 12—14. (Физико-механические свойства минеральных удобрений).
56. *Олевский В. М. и др.*, «Азотная промышленность», (реф. сб. ГИАП), 1974, № 2, с. 6—8. (Результаты производственных испытаний аммиачной селитры на слеживаемость и рассыпчатость).
57. *Кувшинников И. М.* В кн.:—VIII Международный конгресс по минеральным удобрениям. Москва, 1976. Доклады советских участников конгресса. Часть II. М., Внешторгиздат, 1976, с. 140—145. (Методы контроля качества минеральных удобрений).
58. *Цеханская Ю. В. и др.*, Хим. пром., 1976, № 2, с. 123—124. (Влияние нитрата магния на физико-химические свойства аммиачной селитры).

ТЕХНОЛОГИЯ АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ

АММИАЧНАЯ СЕЛИТРА (НИТРАТ АММОНИЯ)

Состав и свойства

Химическая формула — NH_4NO_3 . Чистый продукт содержит 35% азота (по 17,5% в аммиачной и нитратной форме). Аммиачная селитра для сельского хозяйства должна содержать не менее 34,0% азота и не более 0,3% влаги (см. табл. II.1).

Технические условия на аммиачную селитру марки Б (по ГОСТ 2—75) в дополнение к данным табл. II.1 приведены ниже:

Содержание добавок (в сухом веществе)	
фосфатов в пересчете на P_2O_5 , %	
не менее	0,5
нитратов кальция и магния в пересчете на CaO , %	Не менее 0,3
Реакция	Нейтральная, слабощелочная (в пересчете на NH_3 — не более 0,05%) или слабокислая (в пересчете на HNO_3 — не более 0,02%)
Рассыпчатость*, %	Не менее 100
Гранулометрический состав	
гранул 1—3 мм, %, не менее	90
гранул мельче 1 мм, %	Не более 6
Температура селитры при упаковке, °С	Не более 30

Физико-химические свойства аммиачной селитры [1] (дополнения к сведениям гл. IV) приведены ниже:

Масса 1 кмоль, кг/кмоль	80,00
Плотность, кг/м ³	1690—1725
Насыпная плотность гранулированной аммиачной селитры при влажности 1% и 20 °С, кг/м ³	
при плотной упаковке	1164
при неплотной упаковке	826
Теплота плавления, кДж/кг	67,8
Мольная теплоемкость при 20—28 °С, кДж/(кмоль·К)	141,5

* Рассыпчатость определяется однократным сбрасыванием пяти мешков с высоты 1 м с последующим рассевом на сите площадью 1100×700 мм с квадратными ячейками размером 5 мм. Селитра должна полностью пройти через сито.

Удельная теплоемкость кДж/(кг·К)	
при 20—28 °С	1,77
при 100 °С	1,79
Теплопроводность расплава при 175 °С,	
Вт/(м·К)	0,266
Теплопроводность твердой соли,	
Вт/(м·К)	
при 50 °С	0,415
при 100 °С	0,405
при 165 °С	0,384
Динамическая вязкость расплава при	
170 °С, мПа·с	6,65

Кристаллические модификации нитрата аммония и условия их превращений показаны ниже:

Модификации	Температуры существования модификации, °С	Плотность, кг/м ³	Теплота превращения, Дж/г
I. Кубическая	169,6—125,8	—	Расплав \rightleftharpoons I . . . 67,8
II. Тетрагональная	125,8—84,1	1690	I \rightleftharpoons II 55,3
III. Ромбическая или моноклинная	84,1—32,3	1660	II \rightleftharpoons III 16,7
IV. Ромбическая бипирамидальная	От +32,3 до -17	1725	III \rightleftharpoons IV 21,4
V. Тетрагональная	Ниже -17	1725	IV \rightleftharpoons V 5,9

Растворимость NH_4NO_3 в воде (см. также рис. V-4) и характеристика системы HNO_3 — NH_4NO_3 — H_2O приведены в табл. V.1 и V.2 (твердая фаза NH_4NO_3).

Таблица V.1

Растворимость NH_4NO_3 в воде [2]

Температура, °С	Концентрация NH_4NO_3 , %	Твердая фаза	Температура, °С	Концентрация NH_4NO_3 , %	Твердая фаза	Плотность растворов, кг/м ³
-5	15,2	Лед	30	70,5	NH_4NO_3	—
-10	27,4	»	40	74,6	»	1341
-15	40,0	»	50	78,0	»	—
-16	41,2	Лед + NH_4NO_3	60	80,9	»	1352
-15	41,5	NH_4NO_3	80	85,9	»	1394
-10	46,8	»	100	89,5	»	1414
-5	50,1	»	120	91,8	»	1426
0	55,0	»	140	95,9	»	1432
10	59,7	»	160	99,2	»	1436
20	65,2	»	170	100	»	1437

Система $\text{HNO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ [2]

Температура, °С	Концентрация, %		Плотность, кг/м ³	Температура, °С	Концентрация, %	
	HNO_3	NH_4NO_3			HNO_3	NH_4NO_3
-10	0	47,24	—	55	4,76	74,60
	3,38	43,12	—	86	0	86,89
	7,94	38,34	—		4,30	83,78
0	0	54,94	1285	100	10,97	79,08
	2,57	51,40	1289		0	89,41
	6,66	46,37	1293		2,35	88,44
25	0	68,19	1320	130	10,93	82,96
	7,08	60,99	1331		12,63	81,83
35	0	72,21	—	0	95,64	
	10,14	62,16	—	4,45	92,72	
55	0	79,40	—	8,64	90,07	

Теплота растворения 1 моль NH_4NO_3 в воде при 18 °С [2] приведена ниже:

Число молей воды	2,5	3	5	10	20	25	200
Концентрация раствора NH_4NO_3 , %	64,0	59,7	47,1	30,7	18,15	15,05	2,17
Теплота растворения, кДж/моль	-15,6	-17,7	-18,6	-21,2	-23,0	-23,3	-26,5

Температура кипения $t_{\text{кип}}$ водных растворов NH_4NO_3 различной концентрации C [4] приведена ниже:

$t_{\text{кип}}$, °С	9,1	20,0	33,3	42,8	50,0	83,3	91,0	93,7	96,8
C , %	101,0	102,5	104,8	107,1	109,3	132,7	150,6	163,0	188,3

Значения давления паров над растворами NH_4NO_3 и $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{HNO}_3$ и вязкости растворов NH_4NO_3 приведены в табл. V.3—V.5.

Таблица V.3

Давление паров над растворами NH_4NO_3 [3]

Температура, °С	Концентрация NH_4NO_3 , %	Давление паров, кПа	Температура, °С	Концентрация NH_4NO_3 , %	Давление паров, кПа
10	59,5	0,86	70	83,3	11,32
15	62,5	1,11	80	85,3	15,38
20	65,1	1,50	84,2	86,0	17,37
25	68,0	1,96	90	87,8	19,18
30	70,5	2,53	95	89,0	20,86
40	74,5	3,89	100	90,0	22,61
50	77,9	5,73	105	90,8	24,45
60	80,8	8,14			

Термическое разложение аммиачной селитры [5]. Высококонцентрированные растворы («плавы») аммиачной селитры и готовый продукт способны разлагаться при температурах, близких к производственным (180—200 °С) с выделением окислов азота и эле-

Таблица V.4

Давление паров над растворами $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{HNO}_3$ [3]

Температура, °С	Концентрация NH_4NO_3 , %	Давление, кПа		Температура, °С	Концентрация NH_4NO_3 , %	Давление, кПа	
		H_2O	HNO_3			H_2O	HNO_3
0,5% HNO_3				1% HNO_3			
103,6	78,2	46,96	0,05	104,1	79,0	48,67	0,15
117,3	78,9	73,59	0,08	119,4	81,8	74,39	0,21
121,3	88,6	48,72	0,17	128,9	77,4	100,64	0,24
129,6	80,5	99,80	0,09	136,0	83,8	100,84	0,49
132,5	87,5	75,27	0,28	139,9	85,5	75,13	0,51
135,5	87,7	72,58	0,43	140,0	84,7	101,68	0,61
136,5	86,0	98,00	2,45	157,5	91,3	98,55	1,13
138,5	92,4	46,18	0,19	161,0	95,0	45,52	1,67
142,9	86,2	100,55	0,33	165,0	95,0	46,36	1,33
145,8	91,6	72,26	0,76	173,0	86,3	48,73	0,48
150,7	87,2	99,02	0,65	173,2	95,5	67,48	6,33
169,3	95,7	46,46	1,17	176,0	96,5	46,39	2,21
179,0	97,0	47,77	0,88	177,5	95,0	72,20	2,11
182,5	95,5	72,31	1,97	182,0	95,4	95,35	—
189,0	96,9	73,82	—	186,0	96,6	69,95	4,03
207,5	97,4	99,34	2,64	194,5	96,2	97,74	3,20
				195,0	96,7	96,19	5,74

Таблица V.5

Вязкость водных растворов NH_4NO_3 , мПа·с [3]

Температура, °С	Концентрация, %							
	50	60	70	80	85	91,1	97,6	99,2
20	1,45	—	—	—	—	—	—	—
30	1,19	1,65	2,5	—	—	—	—	—
40	1,00	1,30	2,05	—	—	—	—	—
50	0,87	1,15	1,76	—	—	—	—	—
60	0,76	1,02	1,55	2,50	—	—	—	—
70	0,64	0,93	1,40	2,23	2,80	—	—	—
80	0,60	0,85	1,28	2,00	2,55	—	—	—
90	0,54	0,76	1,15	1,80	2,32	—	—	—
100	0,48	0,70	1,06	1,66	2,15	3,87	—	—
110	0,42	0,64	0,78	1,55	2,02	3,45	—	—
120	—	—	—	1,46	1,90	3,10	—	—
130	—	—	—	1,34	1,80	2,81	—	—
140	—	—	—	—	1,71	2,57	—	—
150	—	—	—	—	—	—	4,79	—
160	—	—	—	—	—	—	4,28	—
170	—	—	—	—	—	—	3,98	4,78
180	—	—	—	—	—	—	—	4,26
190	—	—	—	—	—	—	—	3,86

ментарного азота. Под влиянием детонации возможно разложение со взрывом.

Скорость разложения увеличивается в присутствии кислот (азотной, соляной, серной), органических веществ (например, мас-

ла) и порошкообразных металлов (цинка, никеля, меди, свинца и др.). Замедляет разложение ингибитор карбамид (0,1—0,2% от массы NH_4NO_3). Применяемые в производстве для уменьшения слеживаемости аммиачной селитры добавки так называемого азотнокислого раствора апатитового концентрата несколько локализует процесс термического разложения; растворы доломита не влияют на скорость разложения. Потери азота от разложения NH_4NO_3 в производственных условиях составляют 0,15—0,5%.

Ниже приведены нормы предельно допустимого содержания примесей в исходном сырье и продуктах [5]:

Содержание хлоридов (Cl^-), не более	
в исходной HNO_3 (считая на 50%-ную), мг/л	40
в растворе NH_4NO_3 (считая на 75%-ный), мг/л	36
в готовом продукте, мг/кг	48
Содержание масла, не более	
в жидком NH_3 , мг/л	20
в газообразном NH_3 , мг/м ³	24
в растворе NH_4NO_3 (считая на 100%-ный), мг/кг	5,5
в «плаве» и готовом продукте, мг/кг	7,0

Примечания. 1. Добавление к азотной кислоте 0,2% карбамида от массы NH_4NO_3 позволяет увеличить в 2 раза предельные нормы примесей хлоридов и масла.

2. Для обеспечения безопасности производства аммиачной селитры при получении почти безводного «плава» необходимы специальные противопожарные меры.

Основы технологического процесса

Главные стадии процесса:

- 1) получение раствора NH_4NO_3 нейтрализацией 45—58%-ной азотной кислоты газообразным (100%-ным) аммиаком, аммиаксодержащими отходящими газами производства карбамида (систем, работающих в незамкнутом цикле — см. рис. V-3, стр. 87) или продувочными и танковыми газами производства аммиака;
- 2) выпаривание растворов NH_4NO_3 ;
- 3) кристаллизация и гранулирование аммиачной селитры;
- 4) охлаждение и упаковка готового продукта.

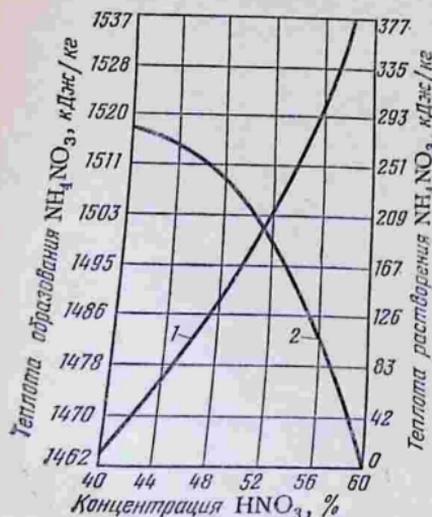


Рис. V-1. Диаграмма для определения суммарного теплового эффекта нейтрализации растворов азотной кислоты газообразным аммиаком при 18°C (суммарный тепловой эффект равен разности значений на кривых 1 и 2):

1 — тепловой эффект реакции получения NH_4NO_3 с учетом теплоты разбавления азотной кислоты водой; 2 — теплота растворения NH_4NO_3 в воде.

Производство аммиачной селитры осуществляется на установках средней мощности (до 700 т продукта в сутки — см. рис. V-2) по старым схемам, и на агрегатах большой мощности (1360 т/сутки — см. рис. V-8) по современным усовершенствованным схемам.

Нейтрализация азотной кислоты. Реакция нейтрализации азотной кислоты аммиаком: NH_3 (газ) + HNO_3 (жидк.) = NH_4NO_3 (тв.) + 145,8 кДж.

Тепловой эффект реакции в производственных условиях показан на рис. V-1 (данные Я. И. Кильмана).

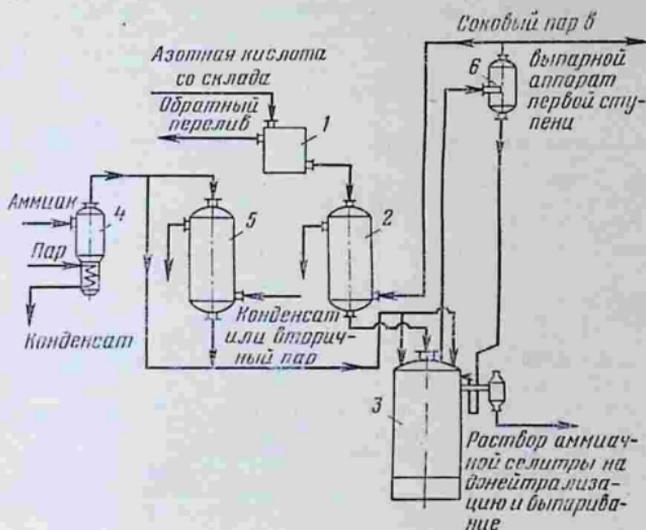


Рис. V-2. Схема нейтрализации азотной кислоты 100%-ным газообразным аммиаком на установках средней мощности:

1 — напорный бак; 2 — подогреватель азотной кислоты; 3 — аппарат ИТН; 4 — испаритель жидкого аммиака; 5 — подогреватель аммиака; 6 — ловушка-сепаратор.

Ниже показана зависимость концентрации растворов NH_4NO_3 и количества выделяемого сокового пара G от концентрации азотной кислоты (при температуре аммиака до 70°C и азотной кислоты — до 60°C) [1]:

C_{HNO_3} , %	45	46	47	48	49	50	52	54	55	56	58
$\text{C}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$, %	61,9	63,5	65,4	67,1	69,1	71,1	75,3	79,6	81,8	84,0	88,3
G , кг/т	346	353	360	367	374	381	397	414	422	427	437

Схема стадии нейтрализации азотной кислоты 100%-ным газообразным аммиаком на установках средней мощности представлена на рис. V-2.

Нейтрализация осуществляется в аппарате типа ИТН (использование тепла нейтрализации — см. рис. V-9). Вместо сепаратора-ловушки 9, показанного на рис. V-9, стали применять более совершенный сепаратор, в котором соковый пар отмывается от аммиака

и от капель раствора аммиачной селитры конденсатом. Образующийся здесь разбавленный раствор NH_4NO_3 добавляется к основной его массе.

Схема нейтрализации азотной кислоты разбавленными аммиакосодержащими газами представлена на рис. V-3. Особенностью процесса является применение скруббера-нейтрализатора и вакуум-испарителя. Технологический режим процесса нейтрализации показан в табл. V.6.

Таблица V.6

Технологический режим процесса нейтрализации азотной кислоты

Показатели	Агрегаты средней мощности. Нейтрализация 100%-ным NH_3 в аппаратах ИТН	Нейтрализация отходящими аммиачными газами в скрубберах
Концентрация азотной кислоты, %	45—55	45—55
Температура на входе в нейтрализатор, °C		
азотной кислоты	50—60	До 60
аммиачных газов	60—80	30—90
Давление, кПа		
аммиачных газов на входе в нейтрализатор ИТН	253—385	—
в нейтрализаторе ИТН	116,5—121,6	—
в вакуум-испарителе	—	26,7—21,3
Концентрация раствора % NH_4NO_3		
после нейтрализации	62—86	60—84
после вакуум-испарителя	—	63—86
Содержание HNO_3 (своб.) в растворе на выходе из нейтрализатора, г/л	До 2,0	20—50
Температура раствора NH_4NO_3 , °C		
на выходе из нейтрализатора	125—135	90—100
на выходе из вакуум-испарителя	—	70—80
Давление сокового пара на выходе из нейтрализатора ИТН, кПа	116,5—121,6	—
Концентрация NH_3 в растворе NH_4NO_3 после донейтрализации, г/л	0,1—0,2	0,1—0,2
Концентрация раствора на выходе из промывателя сокового пара, % NH_4NO_3	15—20	20—30

Выпаривание растворов NH_4NO_3 . На установках средней мощности выпаривание производят в три, две или одну ступень в зависимости от начальной концентрации растворов:

Концентрация исходной HNO_3 , %	45—49	45—49	54—58
Начальная концентрация раствора NH_4NO_3 , %	62—65	62—65	86—88
Концентрация раствора после выпаривания, %			
после 1-й ступени	74—76	82—84	98,2—98,5
после 2-й ступени	89—90	98,2—98,5	Нет
после 3-й ступени	98,2—98,5	Нет	Нет

На диаграмме растворимости NH_4NO_3 в воде (рис. V-4) приведен пример графического анализа процессов двухступенчатого выпаривания растворов и кристаллизации NH_4NO_3 . С увеличе-

нием концентрации температура кипения растворов аммиачной селитры растет (рис. V-5). Во избежание разложения NH_4NO_3 ее растворы выпаривают при разрежении.

По требованию ГОСТ аммиачная селитра должна содержать не более 0,3% влаги. Поэтому концентрированный «плав» селит-

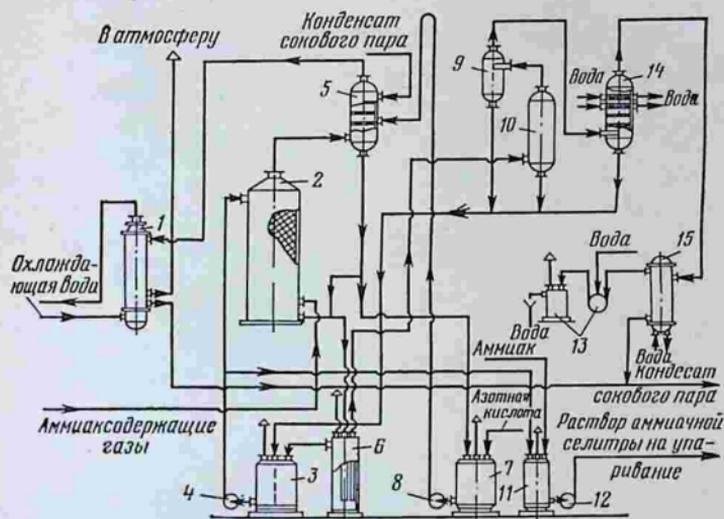


Рис. V-3. Схема нейтрализации азотной кислоты разбавленными аммиаксодержащими газами:

1 — холодильник-конденсатор; 2 — скруббер-нейтрализатор; 3, 7 — сборники; 4, 8, 12 — центробежные насосы; 5 — промыватель газов; 6 — гидрозатвор; 9 — ловушка; 10 — вакуум-испаритель; 11 — бак-донейтрализатор; 13 — вакуум-насос; 14 — промыватель сокового пара; 15 — поверхностный конденсатор.

ры доупаривают до концентрации 99,6—99,8% в аппарате с падающей пленкой, в нижнюю часть которого вводится горячий воздух. Схема стадии двухступенчатого выпаривания растворов NH_4NO_3 представлена на рис. V-6. Параметры технологического режима стадии выпаривания растворов NH_4NO_3 сведены в табл. V.7.

Таблица V.7

Режим выпаривания растворов

Показатели	Стадии выпаривания		
	1 степень	2 степень	доупарочный аппарат
Давление греющего пара, кПа	116,5—131,7	911,7—1317	1317
Температура греющего пара, °С	103—107	175—191	191
Давление в выпарных аппаратах, кПа	24—21,3	28	—
Температура воздуха и «плава» на выходе из аппарата, °С	—	—	175

Кристаллизация, гранулирование и охлаждение аммиачной селитры. Вследствие значительного уменьшения растворимости NH_4NO_3 в воде при снижении температуры (см. табл. V.1) концентрированный раствор («плав») аммиачной селитры затвердевает при небольшом охлаждении (см. положение точки L на рис. V.4).

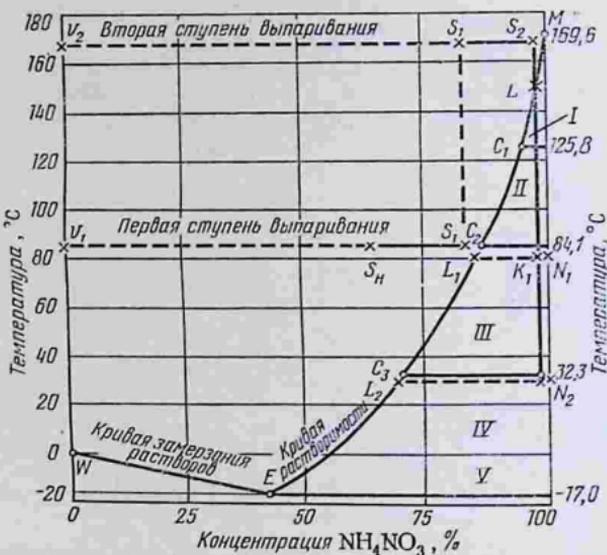


Рис. V.4. Графический анализ процессов выпаривания растворов и кристаллизации NH_4NO_3 .

Значения точек: W — температура замерзания воды; E — эвтектическая (состав раствора, насыщенного NH_4NO_3 , в равновесии с твердыми фазами NH_4NO_3 +лед); M — температура плавления NH_4NO_3 ; C_1 , C_2 , C_3 — температуры превращений кристаллических модификаций NH_4NO_3 ; S_H — состав раствора NH_4NO_3 на выходе из аппарата ИТН; S_1 — состав раствора NH_4NO_3 после I ступени выпаривания при 84°C и в начале II ступени выпаривания при 166°C; S_2 — состав раствора («плава») после II ступени выпаривания; L — состав жидкой фазы в момент начала кристаллизации NH_4NO_3 при охлаждении «плава» до 148°C; L_1 — состав жидкой фазы после охлаждения «плава» до 80°C; L_2 — то же, после охлаждения до 30°C; I, II, III, IV, V — области существования кристаллических модификаций NH_4NO_3 (см. стр. 81). Значения отношений длины отрезков: $S_H S_1 : V_1 S_1$ — относительное количество испаряемой воды в I ступени выпаривания; $S_1 S_2 : V_2 S_2$ — то же, во II ступени; $K_1 N_1 : L_1 N_1$ — относительное содержание жидкой фазы в комплексе после охлаждения «плава» до 80°C; $K_2 N_2 : L_2 N_2$ — то же, после охлаждения «плава» до 30°C.

Теплота кристаллизации NH_4NO_3 из растворов различной концентрации приведена ниже:

Концентрация, %	51	60	64	88	98,4
Теплота кристаллизации, кДж/кг	232,2	232,8	195,1	153,2	113,5

Наиболее распространенный и перспективный способ гранулирования аммиачной селитры — в грануляционной башне (процесс называют также «приллированием»): высококонцентрированный раствор («плав») селитры (99,6—99,8 NH_4NO_3) при 174—176°C разбрызгивается в верхней части полой башни, капли «плава» ох-

лаждаются встречным потоком воздуха, подаваемого со скоростью 0,3—0,5 м/с. Во время падения с высоты около 30 м капли затвердевают, образуя гранулы сферической формы (стандартного размера) с температурой 80—90 °С. Расход воздуха 200—300 тыс.м³/ч на грануляционную башню диаметром 16 мм при ее нагрузке от 25 до 37,5 т/ч продукта (см. рис. V-7).

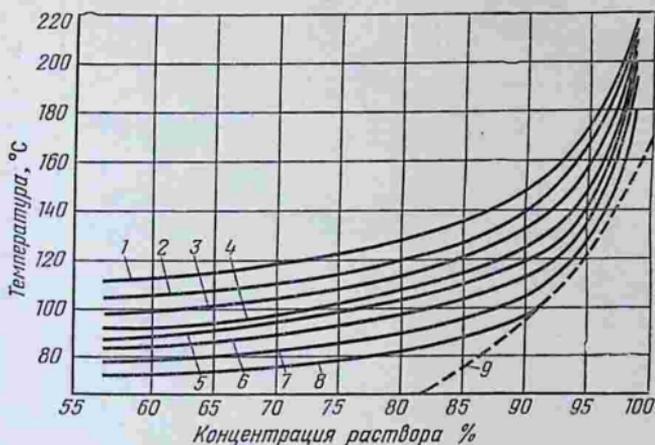


Рис. V-5. Зависимость температуры кипения растворов аммиачной селитры от их концентрации при различном давлении (кПа):

1 — атмосферное (101,3); 2 — 74,1; 3 — 61,3; 4 — 48,0; 5 — 41,3; 6 — 34,7; 7 — 28,0; 8 — 21,3; 9 — кривая растворимости.

Гранулы перед затариванием охлаждают в аппаратах кипящего слоя до 45—55 °С при скорости воздуха 1,0—1,5 м/с. Высота кипящего слоя 50—100 мм [8].

Чистый нитрат аммония обладает высокой гигроскопичностью (см. табл. IV.3) и способностью слеживаться при хранении вследствие значительного изменения его растворимости (см. рис. V-4) и модификационных превращений при температурных перепадах [9]. Одновременно уменьшается и прочность гранул.

Для улучшения физических свойств аммиачной селитры—удобрения разработано много разнообразных методов, применяемых обычно комплексно. Из них наибольшее значение имеет уменьшение влажности «плава» селитры до 0,3% и ниже.

Известно, что наиболее прочные гранулы получаются, если при охлаждении не происходит существенной деформации кристаллов нитрата аммония. Превращения кристаллических модификаций протекают с минимальными объемными и структурными изменениями, если перекристаллизация нитрата аммония протекает не последовательно через образование модификаций II→III→IV, а модификация II превращается непосредственно в модификацию IV (см. стр. 81). Такой характер превращений для чистого нитрата аммония возможен при содержании влаги не выше 0,1%. Введение

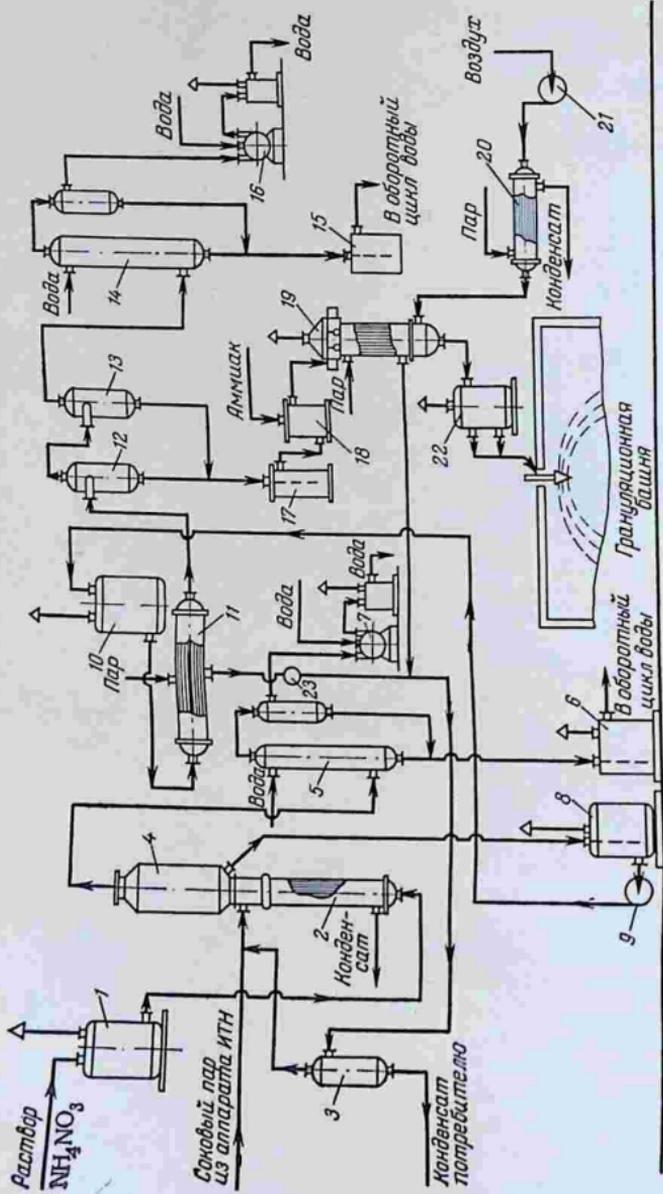


Рис. V-6. Схема двухступенчатой выпарки растворов NH_4NO_3 с доупарочным выпарным аппаратом: 1 — напорный бак; 2 — выпарной аппарат 1-й ступени; 3 — расширитель конденсата; 4 — сепаратор; 5, 14 — барометрические конденсаторы; 6, 15 — барометрические ящики; 7, 16 — вакуум-насосы; 8 — сборник-гидрозапор; 9 — центробежный насос; 10 — напорный бак; 11 — выпарной аппарат 2-й ступени; 12 — сепаратор 1-й ступени; 13 — сепаратор 2-й ступени; 17 — гидрозатвор; 18 — доцентрализатор; 19 — доупарочный аппарат с падающей пленкой; 20 — подогреватель; 21 — вентилятор; 22 — напорный бак; 23 — конденсационный горшок.

кондиционирующих добавок расширяет предел содержания влаги, при котором в процессе охлаждения не образуется промежуточная модификация III [26].

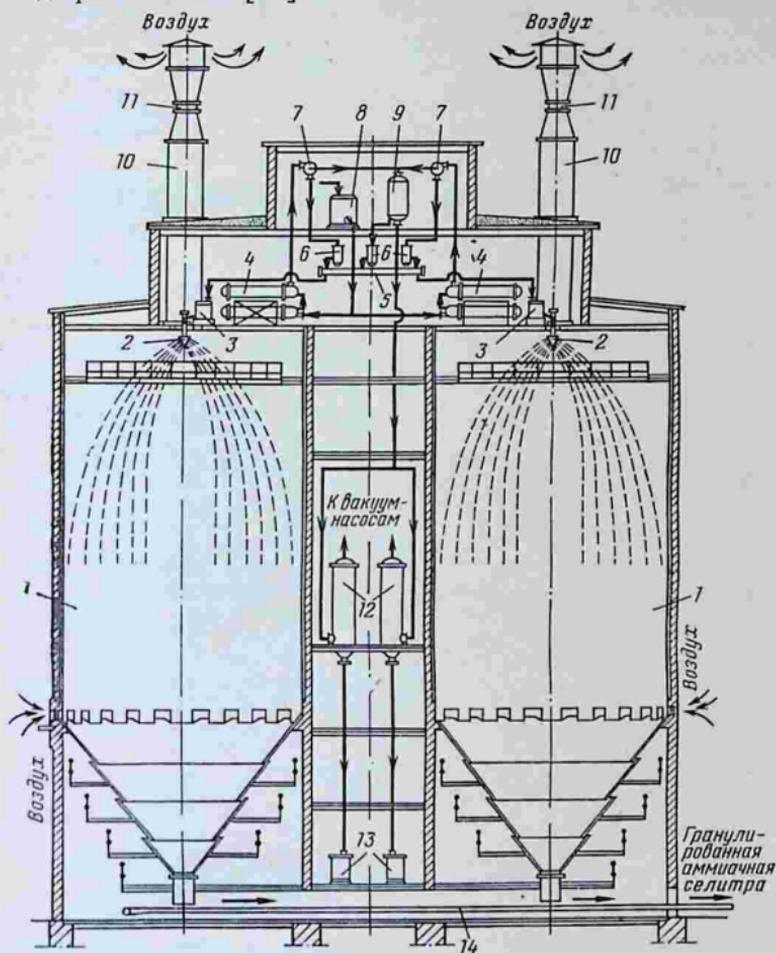


Рис. V-7. Схема расположения грануляционных башен и выпарных аппаратов 2-й ступени:

1 — грануляционные башни; 2 — разбрызгиватели плава; 3 — баки для плава; 4 — выпарные аппараты; 5 — желоб; 6 — баки (гидравлические затворы); 7, 9 — сепараторы; 8 — напорный бак раствора аммиачной селитры; 10 — вытяжные трубы; 11 — осевые вентиляторы; 12 — барометрические конденсаторы; 13 — барометрические ящики; 14 — транспортер.

В качестве кондиционирующих неорганических водорастворимых добавок нашли применение нитраты кальция и магния, азотнокислые растворы апатита (РАП) и фосфоритной муки (РФМ), доломита (ДЛМ), сульфата и фосфата аммония [1, 11, 12, 25]. Наиболее эффективными добавками являются: нитрат магния

(0,3% MgO), сульфат аммония (0,2—0,8%), смесь сульфата аммония (0,2%) с моноаммонийфосфатом (0,3% P₂O₅) [26]. Важным результатом введения неорганических добавок, а также применения высококонцентрированного «плава» является сохранение проч-

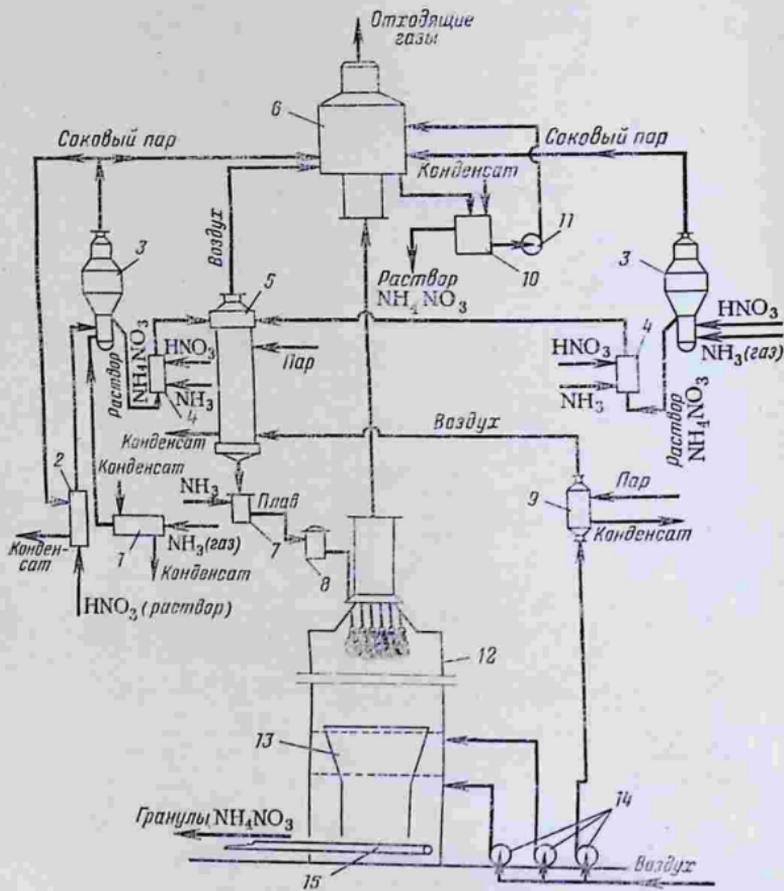


Рис. V-8. Схема производства аммиачной селитры на установке большой мощности:

1 — подогреватель аммиака; 2 — подогреватель азотной кислоты; 3 — нейтрализатор; 4 — до-нейтрализатор; 5 — выпарной аппарат; 6 — промывной скруббер; 7 — гидрозатор плава аммиачной селитры; 8 — фильтр; 9 — подогреватель воздуха; 10 — бак циркулирующего раствора; 11 — центробежный насос; 12 — грануляционная башня; 13 — аппарат для охлаждения гранул в кипящем слое; 14 — вентиляторы; 15 — транспортер.

ности гранул аммиачной селитры (не менее 15 кгс/см²) и 100%-ной рассыпчатости при многомесячном хранении в герметичных условиях [1, 13].

Испытаны с положительными результатами гидрофобные добавки (например, НФ—динафтилметан). Припудривание гранул глинами, известняковой пылью, кизельгуром, фосфоритной мукой

и т. п. (2—4% от массы продукта) тоже способствует замедлению процессов, приводящих к слеживанию [1, 14].

При использовании отходящих аммиаксодержащих газов производства карбамида механическая прочность гранул аммиачной селитры уменьшается главным образом из-за присутствия в газах примеси карбонатных соединений (до 0,02—0,05% от массы селитры). Предложены меры [10] для устранения этого отрицательного влияния карбонатов.

Схема производства аммиачной селитры на установке большой мощности

Агрегат АС-67 (рис. V-8). Газообразный аммиак подогревается паровым конденсатом, азотная кислота — соковым паром нейтрализатора 3 в подогревателях 1 и 2. Нейтрализация в аппарате 3 проводится в слабокислой среде. Сюда же вводится добавка, улучшающая физические свойства продукта. Образовавшийся раствор аммиачной селитры проходит донейтрализатор 4 (предусмотрена возможность ввода как аммиака, так и азотной кислоты) и поступает в выпарной аппарат 5. Соковый пар отмывается в верхней сепарирующей части нейтрализатора от примеси NH_3 и капель раствора NH_4NO_3 , затем распределяется между подогревателем азотной кислоты 2 и первой тарелкой промывного скруббера 6, где он насыщает отработанный воздух выпарного аппарата 5 и грануляционной башни 12. На вторую тарелку скруббера 6 из бака 10 насосом 11 подается разбавленный раствор NH_4NO_3 . По мере повышения концентрации он отводится и добавляется к основному потоку раствора NH_4NO_3 . Основной раствор селитры нагревается в трубах выпарного аппарата 5 горячим воздухом, нагреваемым паром в подогревателе 9, а также паром, поступающим в межтрубное пространство. Концентрированный «сплав» проходит гидрозатор 7, очищается от механических примесей в фильтре 8 и попадает в обогреваемый кольцевой коллектор грануляционной башни 12, из которого направляется в разбрызгиватели лещного типа. Охлаждающий воздух вентиляторами 14 нагнетается в аппарат кипящего слоя 13, расположенный в нижней части грануляционной башни. Охлажденные гранулы готового продукта подаются транспортером 15 на упаковку и складирование.

Технологический режим работы агрегатов большой мощности АС-67 представлен ниже:

Концентрация азотной кислоты, %, не менее	56
Температура на входе в нейтрализатор, °С:	
азотной кислоты	75—80
газообразного аммиака	120—125
Давление газообразного аммиака на входе в нейтрализатор, кПа	122—304
Давление (абс.) в нейтрализаторе, кПа	106
Концентрация раствора после нейтрализатора, % NH_4NO_3	94—96
Реакция раствора после нейтрализатора	Слабокислая
Температура раствора после нейтрализатора, °С	160—170
Давление греющего пара выпарного аппарата, МПа	1,3—1,5
Температура, °С:	
греющего пара	191—197

Температура, °С	
воздуха, подаваемого в выпарной аппарат	до 200
раствора («плава») после выпаривания	до 190
Концентрация раствора («плава») после выпаривания, % NH_4NO_3	99,6—99,8
Температура гранул, °С	125—130
в конце полета в гранбашне	45—55
после охлаждения в кипящем слое	

Агрегат АС-72. Вводятся новые агрегаты АС-72 мощностью 1360 т/сутки аммиачной селитры, отличающиеся расположением аппаратуры для нейтрализации азотной кислоты и упарки раствора аммиачной селитры на нулевой отметке (а не над грануляционной башней). Плава аммиачной селитры перекачивается на верх

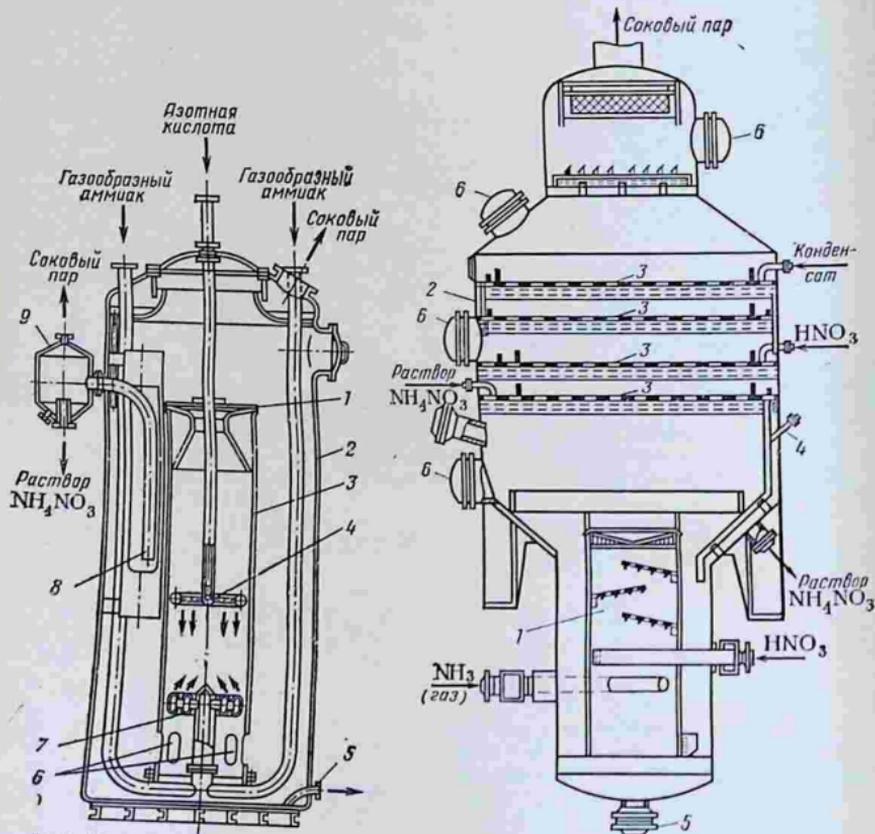


Рис. V-9. Нейтрализатор типа ИТН:

1 — завихритель; 2 — внешний сосуд (резервуар); 3 — нейтрализационная часть — внутренний цилиндр; 4 — устройство для распределения азотной кислоты; 5 — штуцер для слива растворов (при осмотре и ремонте); 6 — окна; 7 — устройство для распределения аммиака; 8 — гидрозатвор; 9 — сепаратор-ловушка.

Рис. V-10. Нейтрализатор ИТН-68 установки большой мощности:

1 — реакционная часть аппарата; 2 — сепарирующая часть аппарата; 3 — ситчатые тарелки; 4 — штуцер для ввода регулятора нейтрализации; 5 — дренажный штуцер; 6 — люки.

башни специальными насосами. Кроме того, установлены металлические грануляционные башни нового типа — прямоугольного сечения, с распылением плава статическими грануляторами, обеспечивающими получение более прочных гранул, пригодных по размерам для производства смешанных удобрений.

В качестве кондиционирующих добавок на стадии нейтрализации вводится фосфорная и серная кислоты. Охлаждение гранул проводится в выносном аппарате кипящего слоя.

Новая схема с агрегатом АС-72 позволяет снизить производственные потери исходных реагентов и аммиачной селитры. Предусматривается организация хранения аммиачной селитры в складах емкостью 10 тыс. т навалом и отгрузка готового продукта потребителям без тары (насыпью) в специальных вагонах типа цементовозов.

Основная реакционная аппаратура

На рис. V-9 представлена одна из конструкций нейтрализационного аппарата ИТН с естественной циркуляцией растворов, применяемого на установках средней мощности (до 700 т/сутки).

Схема нейтрализационного аппарата типа ИТН-68, используемого на установках большой мощности (1360 т/сутки) показана на рис. V-10. Аппарат выполнен из стали X18H10T и углеродистой стали, а некоторые детали — из титана.

Расходные нормы на 1 т 100%-ной аммиачной селитры приведены ниже:

Показатели	Установки средней мощности		Установки большой мощности	
	с добавкой доломита	с добавкой раствора апатита	АС-67	АС-72
Аммиак (100% NH ₃), т	0,213	0,2143	0,214	0,214
Азотная кислота (100% HNO ₃), т	0,80	0,7956	0,7902	0,786
Фосфорная кислота (100% H ₃ PO ₄), т	—	—	—	0,0046
Серная кислота (100% H ₂ SO ₄), кг	—	—	3,0	0,75
Доломит, кг	11,0	—	—	—
Апатитовый концентрат, кг	—	18,7	—	—
Диспергатор «НФ» (100%), кг	—	—	0,44	0,44
Электроэнергия, МДж	75,6	75,6	281,4	175,8
Пар, ГДж	1,256	1,256	1,202	0,879
Вода оборотная, м ³	30,0	30,0	0,5	—
Отходы производства				
Конденсат сокового пара, т	0,6	0,6	—	—
Паровой конденсат, т	0,4	0,4	—	—
Выход азота, %	99	99	—	—

КАРБАМИД

Состав и свойства

Химическая формула — CO(NH₂)₂. Чистый продукт содержит 46,6% азота. Карбамид для сельского хозяйства должен содержать не менее 46% азота, не более 0,9% биурета (примесь) и не более

0,25% влаги. Он выпускается с содержанием не менее 93% гранул размером от 1 до 4 мм, в том числе не менее 50% гранул размером от 2 до 3 мм; содержание гранул менее 1 мм должно быть не более 5% при отсутствии остатка на сите 5 мм. Механическая прочность на раздавливание — не менее 300 г на 1 гранулу, (ГОСТ 2081—75).

Физико-химические свойства карбамида [6, 16—18] (дополнения к сведениям гл. IV) показаны ниже:

Масса 1 кмоль, кг/кмоль	60,06
Плотность, кг/м ³ :	
кристаллического при 25 °С	1330
расплава при 132,7 °С	1227
Насыпная плотность, кг/м ³ :	
кристаллического при влажности	
0,5%	640
гранулированного при влажности	
0,5—1,7%	682—736
Теплота плавления, кДж/моль	14,5
Температура плавления, °С:	
при 101,3 кПа (1 кгс/см ²)	132,7
при 30,4 МПа (300 кгс/см ²)	150
Мольная теплоемкость при 25 °С,	
кДж/(кмоль·К)	93
Удельная теплоемкость при 20 °С,	
кДж/(кг·К)	1,34
Теплопроводность расплава при	
140 °С, Вт/(м·К)	0,413
Динамическая вязкость расплава при	
132,7 °С мПа·с	2,58
Теплота испарения из водных раство-	
ров (при 3,33—60,0 кПа), кДж/моль	77,5
Теплота растворения в воде,	
кДж/кг	242
Кристаллическая структура	Тетрагональная
Внешняя форма кристаллов	Белые иглы или ромбиче- ские призмы

Растворимость в системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$, % [3, 16—18] представлена ниже (твердая фаза — карбамид):

t , °С	20	40	60	80	100	120
$C_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$, %	51,14	62,3	71,1	79,61	87,89	95,0

Плотность ρ насыщенных водных растворов $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [17] концентрации C при температурах — 11,5—132,6 °С приведена ниже:

t , °С	$C_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$, %	ρ , кг/м ³	t , °С	$C_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$, %	ρ , кг/м ³
—11,5	32,5	1103	78	80	1193
0	40	1122	91,5	85	1202
17	50	1141	104	90	1210
35	60	1157	119	95	1220
56	70	1176	132,6	100	1227

Удельная теплоемкость и температура кипения водных растворов $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ приведены в табл. V.8 и V.8а.

Таблица V.8

Удельная теплоемкость водных растворов $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, кДж/(кг·К) [17]

Концентрация $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, %	Температура, °С					
	2	5	10	20	30	40
0,6	4,17	4,17	4,17	4,17	4,17	4,17
1,0	4,15	4,16	4,16	4,16	—	—
1,8	4,12	4,13	4,13	4,14	4,14	4,14
2,9	4,09	4,09	4,10	4,10	4,10	4,11
4,4	4,04	4,04	4,05	4,07	4,07	4,08
5,9	3,98	4,00	4,01	4,03	4,04	—
10,6	3,86	3,87	3,89	3,91	3,92	—
12,2	3,82	3,84	3,85	3,87	3,89	3,89
17,3	3,68	3,70	3,72	3,74	3,76	—
22,3	3,56	3,58	3,60	3,63	3,65	3,66
27,9	3,44	3,45	3,48	3,50	3,53	—
32,6	3,33	3,35	3,37	3,40	3,43	—
38,7	—	3,23	3,25	3,28	3,31	3,33
44,8	—	—	—	3,16	3,19	—
51,3	—	—	—	—	3,08	3,09

Таблица V.8а

Температура кипения водных растворов $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, °С [17]

Концентрация $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, %	Давление, кПа							
	13,3	26,7	40,0	53,3	66,6	80,0	93,3	101,3
5	52,0	66,6	76,4	83,5	89,0	93,8	98,0	100,4
10	52,3	66,8	76,8	83,8	89,6	94,3	98,5	100,8
20	52,9	67,9	77,7	85,0	90,8	95,6	99,8	102,2
30	54,0	68,6	78,9	86,1	92,1	96,9	101,2	103,7
40	55,3	70,2	80,3	87,7	93,6	98,7	103,0	105,4
50	57,2	72,5	82,4	89,8	95,8	101,0	105,4	107,7
60	60,1	75,5	85,0	92,8	98,7	104,0	108,3	110,8
70	64,9	79,8	89,5	97,2	103,3	108,5	112,7	115,2
75	—	83,0	92,6	100,5	106,5	111,6	115,7	118,0
80	—	86,6	96,9	104,5	110,6	115,4	119,4	121,5
85	—	91,6	102,5	109,9	115,7	120,4	124,2	126,0
90	—	—	110,6	117,4	122,9	127,3	130,7	132,5
95	—	—	121,3	127,7	132,4	136,3	139,6	141,2

Давление паров p над насыщенными растворами $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [3, 17, 18] при температурах 10—50°С приведено ниже:

t , °С	10	15	20	25	30	40	50
p , кПа	1,00	1,36	1,87	2,41	3,08	5,02	7,70

Вязкость и теплопроводность водных растворов $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ приведены в табл. V.9 и V.10.

Вязкость водных растворов $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, мПа·с [17]

Концентрация $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, %	Температура, °C														
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140
0	1,79	1,31	1,00	0,80	0,65	0,55	0,47	0,41	0,35	0,32	0,28	—	—	—	—
10	1,83	1,39	1,08	0,88	0,72	0,61	0,53	0,46	0,40	0,36	0,32	—	—	—	—
20	1,97	1,51	1,18	0,96	0,80	0,69	0,60	0,51	0,45	0,41	0,36	—	—	—	—
30	2,18	1,70	1,32	1,08	0,90	0,78	0,67	0,59	0,52	0,47	0,42	—	—	—	—
40	2,52	1,98	1,57	1,28	1,06	0,91	0,78	0,68	0,62	0,55	0,50	—	—	—	—
50	—	—	1,93	1,55	1,29	1,09	0,94	0,83	0,74	0,67	0,60	—	—	—	—
60	—	—	—	—	1,64	1,39	1,18	1,04	0,92	0,83	0,74	0,65	—	—	—
70	—	—	—	—	—	—	1,62	1,38	1,20	1,06	0,95	0,86	—	—	—
80	—	—	—	—	—	—	—	—	1,78	1,49	1,32	1,20	1,09	—	—
85	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,68	1,48	1,34	—	—
90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,10	1,80	1,60	—
95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,58	2,14	1,82
100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,33

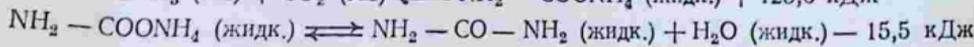
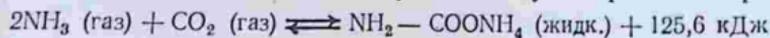
Таблица V.10

Теплопроводность водных растворов $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Вт/(м·К) [17]

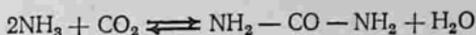
Температура, °C	Концентрация $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, %							
	0	20	40	60	80	90	95	100
20	0,599	0,558	0,523	—	—	—	—	—
30	0,614	0,572	0,536	—	—	—	—	—
40	0,627	0,586	0,548	0,518	—	—	—	—
50	0,640	0,598	0,557	0,523	—	—	—	—
60	0,651	0,606	0,566	0,529	—	—	—	—
70	0,601	0,612	0,573	0,535	—	—	—	—
80	0,669	0,622	0,580	0,541	0,504	—	—	—
90	0,676	0,629	0,587	0,545	0,504	—	—	—
100	0,682	0,636	0,595	0,550	0,502	—	—	—
105	—	—	0,599	0,554	0,501	0,484	—	—
110	—	—	—	0,555	0,499	0,480	—	—
115	—	—	—	—	0,497	0,477	—	—
120	—	—	—	—	0,493	0,471	0,457	—
125	—	—	—	—	—	0,466	0,451	—
130	—	—	—	—	—	0,459	0,443	—
135	—	—	—	—	—	—	0,435	0,421
140	—	—	—	—	—	—	0,428	0,413

Основы технологического процесса

Все современные промышленные способы производства карбамида основаны на применении следующих двух обратимых реакций:



Суммарная реакция образования карбамида:



Равновесие и скорость этих реакций зависят от температуры, давления, соотношения исходных реагентов NH_3 и CO_2 и содержания в реакционной смеси H_2O .

В 1-ой стадии реакция образования карбамата аммония в промышленных условиях протекает практически полностью и с высокой скоростью. Во 2-ой стадии степень превращения CO_2 в карбамид не превышает 70—75%. Поэтому в результате синтеза образуется раствор («плав»), содержащий карбамид и воду, а также не прореагировавшие карбамат аммония и избыточный свободный аммиак. В связи с этим технологический процесс включает кроме собственно синтеза карбамида также операции дистилляции — выделения компонентов (NH_3 и CO_2), не превращенных в карбамид, которые могут использоваться в других производствах (старые схемы), либо возвращаться в цикл (современные схемы).

Применение высоких температур (не менее 160—170 °С) и давлений (18,2—40,5 МПа) в 1-й стадии процесса ускоряет образование карбамата аммония. Одновременно повышенное давление препятствует разложению карбамата, т. е. смещает вправо равновесие реакции.

На 2-й стадии образования карбамида увеличение температуры смещает равновесие реакции вправо, а выделение воды препятствует образованию карбамида.

Аммиак связывает воду, удаляя ее из сферы реакции и тем самым способствуя повышению выхода карбамида. С этой целью применяют большой избыток NH_3 по отношению к стехиометрическому его расходу. Степень превращения в карбамид CO_2 при этом увеличивается, но уменьшается выход карбамида по NH_3 . С увеличением температуры возрастает также скорость процесса дегидратации карбамата.

Вторая реакция наиболее интенсивно идет в жидкой фазе. Температура плавления карбамида и карбамата аммония в присутствии свободного аммиака в реакционной смеси снижается, что способствует образованию жидкой фазы и интенсифицирует процесс образования карбамида. Выделение воды приводит к тому же эффекту.

Так как реакция образования карбамида идет преимущественно в жидкой фазе, следует стремиться к максимально возможной степени заполнения реактора (колонны синтеза) реагентами.

Рис. V-11 позволяет определять влияние отношения $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ на степень конверсии CO_2 в карбамид. Например, при отношении $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = 4$, добавке 1,55 моль воды и температуре 180 °С — выход карбамида по CO_2 составляет 50%; при тех же соотношениях $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ и температуре, но без добавки воды, выход карбамида увеличивается до 73%.

Главные стадии производства карбамида:

- 1) синтез карбамида из NH_3 и CO_2 (свежих и возвратных);
- 2) постадийная дистилляция растворов, полученных в реакторе, с выделением не вступивших в реакцию NH_3 и CO_2 в виде чистого NH_3 и углеаммонийных солей;
- 3) абсорбция NH_3 и CO_2 из отходящих производственных газов и их десорбция из растворов, полученных в абсорбере;

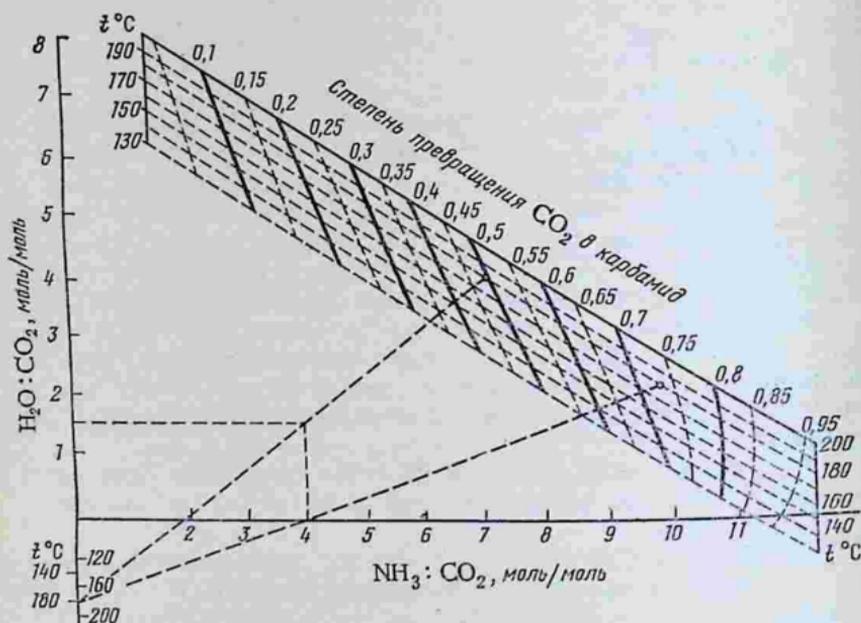


Рис. V-11. Влияние соотношения $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ и $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2$ на степень конверсии CO_2 в карбамид.

- 4) выпаривание растворов карбамида;
- 5) кристаллизация и гранулирование карбамида;
- 6) кондиционирование и упаковка готового продукта.

Синтез карбамида, дистилляция растворов, абсорбция-десорбция аммиака и двуокси углерода

Основное различие технологических схем в производстве карбамида определяется методами использования непрореагировавших в колонне синтеза NH_3 и CO_2 . В СССР наибольшее распространение получили схемы с полузамкнутым циклом и с полным жидкостным рециклом.

Принципиальная технологическая схема процесса с полузамкнутым циклом показана на рис. V-12. Эта схема характеризуется двухступенчатым дросселированием и дистилляцией «плава», получаемого в колонне синтеза карбамида. В 1-й ступени дистилляции поддерживается избыточное давление от 1,57 до 1,96 МПа

Показатели технологического режима производства карбамида приведены ниже:

Процесс синтеза карбамида

(схемы с полузамкнутым циклом и полным жидкостным рециклом)

Давление аммиака, МПа	
жидкого, поступающего со склада	1,18—1,57
жидкого после компримирования газобразного, подаваемого в колонну синтеза	1,67—1,96
Температура, °С	19,6
аммиака, подаваемого в колонну синтеза	До 90
двуокиси углерода на выходе из газгольдера	15—35
Добавка кислорода (по отношению к двуокиси углерода), %	0,5—0,8
Давление двуокиси углерода, подаваемой в колонну синтеза, МПа	19,62
Влажность двуокиси углерода после осушки, г/м ³ , не более	1
Мольное отношение реагентов в колонне синтеза NH ₃ : CO ₂ : H ₂ O	(3,8—4):1:(0,5—0,8)
Давление в колонне синтеза, МПа	17,66—19,62
Температура в колонне синтеза, °С	185—195
Продолжительность процесса синтеза, мин.	30—40
Давление плава на выходе из колонны после дросселирования, МПа	1,57—1,96
Температура плава после дросселирования, °С	120

Процесс дистилляции (схема с полузамкнутым циклом)

Дистилляционная колонна 1-й ступени: давление (изб.), МПа	1,57—1,96
температура паро-жидкостной смеси в подогревателе, °С	110—140
Колонна фракционирования: температура паров аммиака на выходе из сепаратора колонны, °С	45—65
Дистилляционная колонна 2-й ступени: давление (изб.), кПа	19,6—49,0
Температура, °С:	
паро-жидкостной смеси в подогревателе	100—120
в верхней части колонны	До 80
в нижней части колонны	До 110
концентрация раствора карбамида на выходе из колонны, %	60—80

Процессы дистилляции, абсорбции и десорбции (схема с полным жидкостным рециклом)

	1-я ступень	2-я ступень
Ректификационная колонна		
давление (изб.), МПа	1,57—1,72	0,20—0,29
температура в верхней части колонны, °С	110—120	110—120

Температура жидкой фазы на выходе из колонны, °С	135—140	130
Подогреватель:	1,57—1,72	0,20—0,29
давление (изб.), МПа в трубах пара в межтрубном пространстве	До 0,88	До 0,88
температура паро-жидкостной смеси на выходе, °С	156—160	135—143
Сепаратор:	1,57—1,72	0,20—0,29
давление (изб.), МПа	До 160	До 143
Промывная колонна		
давление аммиачной воды и конденсата сокового пара, вводимых на орошение колонны, МПа . . .	1,96—2,45	
температура, °С:		
в верхней части колонны	45	
в нижней части колонны	95	
чистого газообразного аммиака на выходе из колонны	45—50	
раствора углеаммонийных солей на выходе из колонны	98—100	
содержание CO ₂ на выходе из колонны, % (об.), не более	0,01	
Конденсатор аммиака:		
температура газовой фазы, °С, не ниже	37	
давление (изб.) газовой фазы, МПа	1,67	
Вакуум-испаритель:		
остаточное давление, кПа	40	
концентрация раствора карбамида на выходе из вакуум-испарителя, %	74	
температура раствора карбамида, °С	95	
Абсорбционная колонна:		
давление, кПа	101	
температура в колонне, °С	40	
Десорбционная колонна:		
давление (изб.), кПа	294	
температура в колонне, °С	130—140	

Развитие технологии карбамида на основе синтеза его из NH₃ и CO₂ протекало по многим направлениям. Теперь большая часть карбамида производится по схемам с полным рециклом NH₃ и CO₂ (жидкостным и газовым).

В табл. V.11 приведены основные характеристики способов синтеза карбамида, получивших за рубежом наибольшее распространение.

Предложен ряд усовершенствований систем с жидкостным рециклом, направленных главным образом к снижению отношения H₂O : CO₂. К ним относятся [15]:

- 1) охлаждение растворов, поступающих в верхнюю часть ректификационных колонн 1-ой и 2-ой ступени;
- 2) снижение потребления воды извне в процессах конденсации газов стадии дистилляции (получение суспензии углеаммонийных

Процессы синтеза карбамида с полным рециклом NH_3 и CO_2 , наиболее распространенные за рубежом [15, 16, 18—20]

Название фирмы	Характеристика способа	Показатели режима в колонне синтеза					
		температура, °C	давление, МПа	мольное отношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$	мольное отношение $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2$	расход NH_3 (от стехиометрического), %	степень конверсии CO_2 , %
Процессы с жидкостным рециклом							
«Монтэдиссон»	Рецикл NH_3 и CO_2 в виде водного раствора углеаммонийных солей	180—190	19,62	5,0	0,54	250	68
«Стамкарбон»	То же	До 190	19,62	4—4,5	0,6—0,8	200—225	62
То же	То же — отпарный процесс	170—190	11,77—14,72	2,4—2,8	—	120—140	50—60
«Миунг-Тоангу»	Рецикл NH_3 и CO_2 в виде водного раствора углеаммонийных солей	Низ—155, верх—175—180	26,49—29,43	4,5—4,7	0,43	225—235	67
То же	То же, улучшенный вариант	180—190	21,58—22,56	3,7—4,0	0,40	185—200	58
Процессы с газовым рециклом							
«Хемико»	Раздельный рецикл газобразных NH_3 и CO_2 с избирательной абсорбцией CO_2	180	29,430	6,0	—	300	76—78

солей в аммиаке с помощью сепарации «плава», получения раствора углеаммонийных солей при высоких температурах и давлении);

3) повышение степени конденсации и абсорбции газов стадии дистилляции в результате применения специальных холодильников;

4) уменьшение содержания воды в растворе, возвращаемом со стадии дистилляции 2-й ступени с помощью ректификации различными способами, в том числе под высоким давлением;

5) снижение содержания паров воды в смеси с NH_3 и CO_2 , десорбируемых при очистке производственных газовых выбросов.

Предложены и многие другие пути совершенствования действующих производств карбамида [28].

Одной из важных задач производства является получение карбамида с минимальным содержанием биурета — вредной для растений примеси. Биурет является продуктом термического разложения карбамида, поэтому на всех стадиях технологического процесса поддерживают минимально допустимую температуру. Для снижения содержания биурета в продукте «плав» продувают аммиаком под давлением, обрабатывают аммиаком растворы или расплав карбамида, возвращают маточные растворы после кристаллизации карбамида в реактор или на дистилляцию 1-й ступени.

Выпаривание раствора карбамида и его гранулирование

Карбамид для сельского хозяйства выпускают в гранулированном виде. Для этого выпаривают растворы карбамида в две ступени. Режим выпаривания обеспечивает минимальное разложение карбамида с образованием биурета и выделением аммиака.

Параметры технологического режима стадии выпаривания раствора карбамида [16, 18] приведены ниже:

	1-я ступень	2-я ступень
Концентрация раствора после выпаривания, %	92—93	99,5—99,8
Содержание в конденсате вторичного пара, г/л:		
аммиака	До 3	4—6
карбамида	До 1	0,5—1
Температура раствора, °С:		
в выпарном аппарате	118—120	135—140
Температура воды, °С:		
на входе в барометрический конденсатор	28	20—25
на выходе из барометрического конденсатора	40	40—45
Давление, кПа:		
греющего пара	589—785	785—981
в выпарном аппарате	26,7—21,3	2,67—3,33
воды на входе в барометрический конденсатор	343,3	—

Карбамид гранулируют в башнях (см. рис. V.7). Крупные гранулы отделяются на сите, растворяются в воде, раствор выпаривается. Гранулы, соответствующие требованиям ГОСТ 2081—75, охлаждаются в аппаратах кипящего слоя.

Показатели процесса гранулирования и охлаждения карбамида [16, 18] приведены ниже:

Температура «плава», поступающего на фильтрование, °С, не менее	130
Частота вращения корзины гранулятора, с ⁻¹ (об/мин)	6,2—6,7 (370—400)
Расход воздуха, подаваемого в башню, тыс. м ³ /т карбамида	8—10
Унос карбамида воздухом, кг/т, не более	2—3
Температура гранул на выходе из башни, °С,	50—75
Расход воздуха на охлаждение, тыс. м ³ /т карбамида	1,5—2
Температура гранул после охлаждения, °С	50—40

Перед складированием гранулы обеспыливаются. Слеживаемость гранул предупреждают обработкой их жирными кислотами или эфирами, формальдегидом, минеральными маслами с примесью парафина, альдегидов и кетонов, полимеризованными смолами, серой. Применяется также опудривание гранул тонко измельченной глиной, тальком, добавляются поверхностно-активные вещества. Состав добавок к карбамиду, применяемому в качестве белковой подкормки для жвачных сельскохозяйственных животных, должен быть согласован с Институтом животноводства.

Комбинирование производств синтетического аммиака и карбамида [15, 16]

Кооперирование производств аммиака и карбамида позволяет снизить энергетические затраты и упростить технологические схемы обоих производств. Эти возможности могут быть использованы различными путями, например абсорбцией NH₃ из газа, получаемого в производстве аммиака, растворами углеаммонийных солей или карбамида и использование образовавшегося раствора на синтез карбамида, а также для выделения CO₂ в производстве азото-водородной смеси.

В производстве карбамида возможно использование азото-водородной смеси в качестве отпарочного агента. Для разложения карбамата аммония в дистилляционной аппаратуре можно использовать тепло азото-водородной смеси после конверсии метана. Имеются и другие предложения по комбинированию этих производств. Считают, что такое кооперирование экономически эффективно при мощности агрегата свыше 1500 т/сутки.

Основная реакционная аппаратура

Применяются колонны синтеза карбамида двух типов (рис. V-14). Футерованная колонна объемом 31 м³, диаметром 1,5 м и высотой 24 м изготовляется из углеродистой низколегированной стали; внутренние ее поверхности защищены от коррозии листовой хромоникельмолибденовой сталью. Применяется такая колонна

в производстве с полным жидкостным рециклом на агрегатах мощностью 250 т/сут.

На установках с частичным рециклом в СССР применяются колонны синтеза с защитными стаканами из стали марки Х17Н13М3Т или ОХ17Н16М3Т. Реакционный объем 11,8 м³, диаметр 1,2 м, высота 14 м, производительность 100—150 т/сутки.

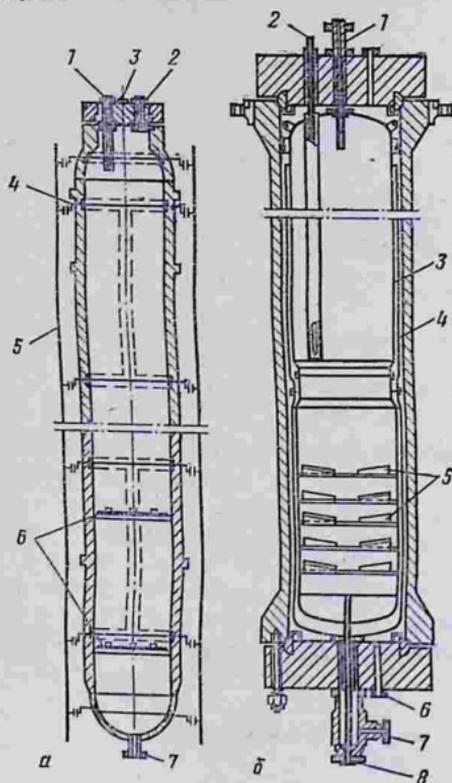


Рис. V-14. Колонны синтеза карбамида:

а — футерованная колонна; 1 — штуцер для вывода плава; 2 — штуцер для термопары; 3 — штуцер для ввода пара и азота; 4 — контрольное отверстие для проверки состояния футеровки; 5 — коллектор; 6 — перегородки (решетки); 7 — штуцер для ввода газо-жидкостной смеси; б — колонна со стаканами; 1 — штуцер для вывода плава; 2 — штуцер для термопары; 3 — внутренний стакан; 4 — наружный стакан; 5 — перегородки с прорезями; 6 — штуцер для ввода свежего аммиака; 7 — штуцер для ввода возвратного аммиака; 8 — штуцер для ввода двуокиси углерода.

Для очистки аммиака от CO₂ и воды основным аппаратом на установках с частичным рециклом применяется колонна фракционирования (рис. V-15), а для агрегатов с полным жидкостным рециклом — промывная колонна (рис. V-16). Колонна фракционирования изготавливается из хромоникелевой стали, состоит из трех царг, общей высотой 8 м, в колонне имеется два слоя насадки из фарфоровых колец 50×50×5 мм, высотой 2 и 2,4 м.

Промывная колонна изготовлена из хромоникелевой или хромоникельмолибденовой стали. В нижней части колонны диаметром 1,4 м и высотой 7 м смонтированы барботер и паровой подогреватель, верхняя ее часть заполнена кольцами из нержавеющей стали.

Расходные нормы на 1 т карбамида (46% N) [16] для схемы с полным жидкостным рециклом приведены ниже:

Аммиак, т	0,58
Двуокись углерода, т	0,75
Мешки, шт	22
Электроэнергия, МДж	569
Пар, ГДж	7,9
Вода (оборотная), м ³	239
Конденсат (отход производства), м ³	1,85

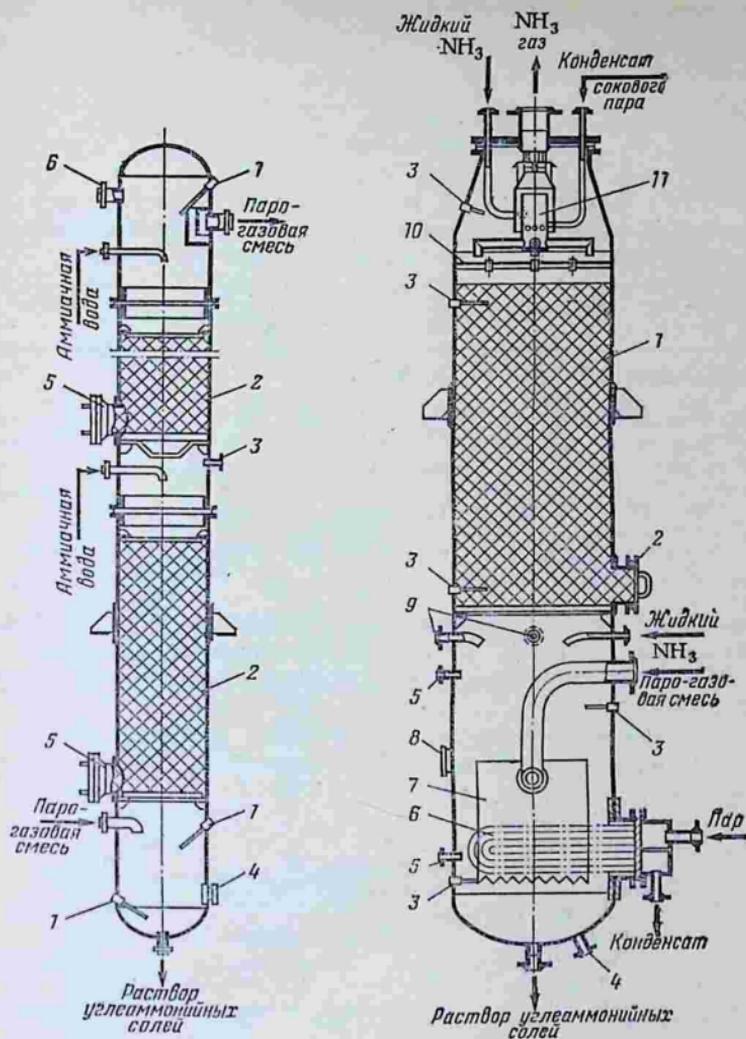


Рис. V-15. Колонна фракционирования:

1 — штуцеры для термомпар; 2 — насадка; 3 — штуцер для манометра; 4 — стекло уровнемера; 5 — люки; 6 — штуцер для предохранительного клапана.

Рис. V-16. Промывная колонна:

1 — насадка; 2 — люк; 3 — штуцеры для термометров; 4 — дренажный штуцер; 5 — штуцеры для регуляторов уровня; 6 — подогреватель; 7 — барботер (распределитель газа); 8 — стекло уровнемера; 9 — штуцеры для ввода раствора углеаммонийных солей; 10 — распределительная решетка (тарелка); 11 — смеситель.

СУЛЬФАТ АММОНИЯ

Состав и свойства

Химическая формула — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Чистый продукт содержит 21,2% азота. Сульфат аммония — удобрение должен содержать не менее 20,8% азота при влажности кристаллического продукта не более 0,3% и гранулированного — не более 0,6% (см. табл. II.1).

В дополнение к данным табл. II.1 ниже приведены технические условия на сульфат аммония (по ГОСТ 9097-74):

Показатели	Высший сорт	1-й сорт	2-й сорт
Содержание свободной H_2SO_4 , %, не более	0,025	0,050	0,050
Гранулометрический состав:			
для гранулированного продукта — содержание фракции 1—4 мм, %, не менее	90	—	—
для кристаллического продукта, содержание частиц более 0,25 мм, %, не менее	95	70	—
Остаток на сите 6 мм		Отсутствие	

Температура продукта перед затариванием в бумажные мешки не должна быть выше 40 °С, в полиэтиленовые, бумажные со слоями из бумаги, ламинированной полиэтиленом, и прорезиненные — не выше 50 °С.

В дополнение к сведениям гл. IV ниже приведены показатели физико-химических свойств сульфата аммония [6,22]:

Масса 1 кмоль, кг/кмоль	132,14
Плотность, кг/м^3	1769
Насыпная плотность, кг/м^3	827—889
Температура начала разложения, °С	100
Температура полного разложения (на NH_3 , H_2SO_4 , SO_3 , H_2O), °С	513
Давление паров NH_3 над твердым $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Па:	
при 205 °С	66,6
при 300 °С	6772
Мольная теплоемкость при 10 °С, кДж/(кмоль·К)	268
Теплота растворения при 19,6 °С (1 г-экв. соли в 1 л воды), кДж/кг	—63,5
Теплота кристаллизации из водного раствора, кДж/моль	10,9

Характеристика растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ дана в табл. V.12—V.16.

Температура кипения $t_{\text{кип}}$ водных растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ различной концентрации C при атмосферном давлении [6] приведена ниже:

C , %	23,0	30,6	36,7	41,8	46,0	49,5	52,9	53,7
$t_{\text{кип}}$, °С	102	103	104	105	106	107	108	108,2

Растворимость $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в воде [6]

Температура, °C	Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, %	Твердые фазы	Температура, °C	Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, %	Твердые фазы
-5	17,0	Лед	15	42,45	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
-10	28,0	»	20	42,85	»
-15	36,0	»	25	43,30	»
-19	39,8	Лед + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	30	43,75	»
-10	40,5	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	40	44,70	»
0	41,4	»	50	45,8	»
5	41,6	»	60	47,0	»
10	42,0	»	100	50,8	»

Таблица V.13

Состав растворов, насыщенных $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в системе $\text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ [23]

Температура, °C	Содержание в водном растворе, %		Температура, °C	Содержание в водном растворе, %	
	H_2SO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		H_2SO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
10	6,2	41,2	70	11,8	48,3
30	10,7	43,8	70	8,9	47,8
30	6,3	43,4	70	5,9	47,6
50	15,2	47,8	90	19,8	53,5
50	12,2	46,4	90	19,6	53,0
50	9,8	45,4	90	18,2	52,3
50	5,2	45,2	90	16,0	51,4
60	18,5	47,2	90	13,0	49,8
60	11,0	47,3	90	9,1	49,0
70	17,5	50,4	100	18,7	52,8
70	15,4	49,5	100	9,2	51,2

Таблица V.14

Плотность водных растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, кг/м³ [6]

Концентрация раствора, %	Температура, °C							
	10	20	30	40	50	60	80	100
1	1006	1004	1001	998	994	989	978	964
10	1060	1057	1054	1050	1046	1041	1030	1019
20	1119	1115	1112	1077	1103	1099	1083	1077
30	1176	1172	1168	1164	1160	1155	1145	1135
35	1204	1200	1196	1192	1188	1183	1173	1163
40	1231	1228	1224	1220	1215	1211	1201	1191
45	—	—	—	—	1243	1238	1229	1219
50	—	—	—	—	—	—	1257	1247

Удельная теплоемкость s водных растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ различной концентрации C при 19—51 °C [6] представлена ниже:

C , %	3,5	12,8	32,8
s , кДж/(кг·К)	4,033	3,680	3,092

Давление паров над растворами $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, кПа [6]

Температура, °С	Концентрация раствора, %									
	9,1	16,7	23,0	28,6	33,4	37,5	41,2	44,5	47,4	50,0
0	0,60	0,59	0,56	0,55	0,53	0,52	0,51	—	—	—
10	1,20	1,16	1,13	1,11	1,07	1,04	1,01	—	—	—
20	2,28	2,23	2,16	2,09	2,04	1,97	1,92	—	—	—
30	4,15	4,04	3,92	3,81	3,69	3,59	3,49	—	—	—
40	7,21	7,01	6,81	6,61	6,42	6,24	6,07	5,89	—	—
50	12,05	11,72	11,40	11,06	10,74	10,44	10,14	9,85	—	—
60	19,46	18,93	18,39	17,88	17,06	16,86	16,30	15,92	—	—
70	30,45	29,62	28,78	27,85	27,15	25,57	25,22	24,89	—	—
80	46,28	45,03	43,76	42,51	41,28	40,10	38,95	37,75	36,79	—
90	68,49	66,64	64,76	64,22	61,08	59,32	57,63	56,00	54,43	—
100	98,95	96,30	93,56	90,87	88,26	85,80	83,27	80,91	78,65	76,47
110	139,96	136,10	132,27	128,47	124,78	121,17	117,70	114,37	111,17	108,11

Таблица V.16

Вязкость водных растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, мПа·с [6]

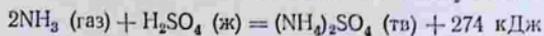
Температура, °С	Концентрация, %					
	5,45	6,2	10,4	12,8	18,8	31,6
20	1,088	—	1,196	—	1,455	2,394
25	0,942*	0,983	—	1,080	1,44**	—
40	0,713	0,725	0,766	0,807	0,994	1,644
60	0,512	—	0,551	—	0,730	1,203
80	0,395	—	0,424	—	0,571	0,927

* При концентрации раствора 3,2%.

** При концентрации раствора 20,9%.

Основы технологического процесса

Получение сульфата аммония основано на следующей реакции:



Тепло реакции используется для испарения большей части воды, вводимой в процесс с реагентами.

Полупрямой способ получения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ из аммиака коксового газа. Этот способ наиболее распространен. Коксовый газ содержит 55—60% водорода, 24—28% метана и другие газы, в том числе 7—12 г/м³ аммиака, пары смолы и бензольных углеводородов.

Стадии процесса очистки коксового газа:

1) охлаждение коксового газа в газовых холодильниках до 25—30 °С;

2) конденсация надсмольной воды (верхний слой), содержащей часть NH_3 коксового газа, и смолы (нижний слой);

3) выделение из надсмольной воды паро-аммиачной смеси при нагревании.

4) выделение туманообразной смолы в электрофильтрах из охлажденного коксового газа со значительным содержанием NH_3 .

В системе $\text{NH}_3\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ в зависимости от соотношения $\text{H}_2\text{SO}_4 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в жидкой фазе в твердую фазу могут выпадать кислые соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ и другие.

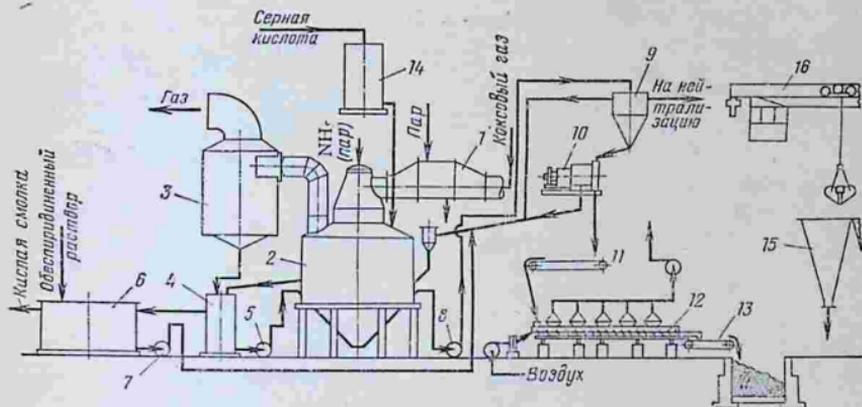


Рис. V-17. Технологическая схема полупрямого способа производства сульфата аммония:

1 — подогреватель газа; 2 — сатуратор; 3 — ловушка; 4 — циркуляционный бак; 5 — циркуляционный насос; 6 — сборник маточного раствора; 7, 8 — насосы; 9 — кристаллоприемник; 10 — центрифуга; 11, 13 — транспортеры; 12 — сушилка; 14 — напорный бак серной кислоты; 15 — бункера для сухой соли; 16 — грейферный кран.

Нейтральная соль $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ кристаллизуется при ограниченном содержании свободной серной кислоты в жидкой фазе (см. табл. V.13). Наличие свободной H_2SO_4 в растворе предотвращает выпадение из раствора гидроксидов железа и алюминия, которые в щелочной среде образуют илистые осадки, затрудняющие отделение и промывку кристаллов сульфата аммония на центрифуге.

Технологическая схема производства сульфата аммония полупрямым способом представлена на рис. V-17. Для нейтрализации серной кислоты применяется паро-аммиачная смесь и очищенный от смолы коксовый газ. Особенность этой схемы — применение сатуратора (рис. V-18).

В сатураторе, наряду с сульфатом аммония, образуются продукты реакции серной кислоты с пиридиновыми основаниями ($\text{C}_n\text{H}_{2n-5}\text{N}$), содержащимися в коксовом газе (используются в производстве медицинских препаратов, витаминов и др.). Часть кислого маточного раствора передается на пиридиновую установку. После выделения пиридиновых оснований маточный раствор возвращается в цикл производства сульфата аммония.

В современном производстве внедряется сушка сульфата аммония в кипящем слое взамен вибрационных и барабанных сушилок.

Ниже приведена техническая характеристика барботажного сатуратора:

Диаметр, мм	6250
Общая высота, мм	9473
Диаметр барботажного зонта, мм	3000
Глубина погружения барботажного зонта, мм	220
Производительность по газу, тыс. м ³ /ч	40—45

Недостатки применения сатураторов — большое гидравлическое сопротивление, необходимость систематической промывки, получение мелких кристаллов сульфата аммония с влажностью 2—3% после центрифуги, образующих при сушке большое количество пыли.

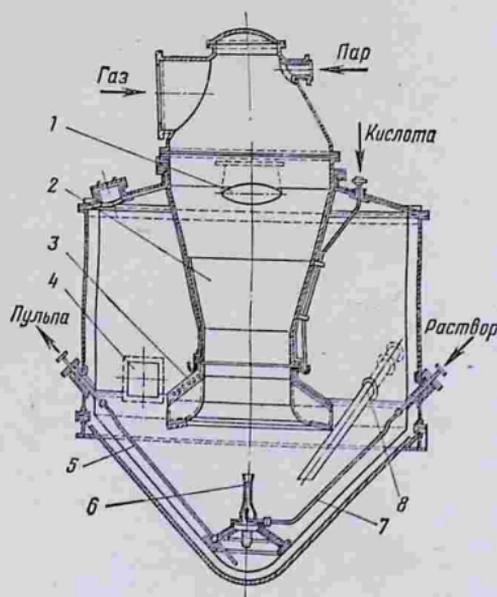


Рис. V-18. Сатуратор с центральной барботажной трубой и выносной кислотной ловушкой:

1 — штуцер для вывода газа из сатуратора; 2 — центральная барботажная труба; 3 — барботажный зонт; 4 — штуцер для перетока маточного раствора в циркуляционный бак; 5 — труба для вывода пульпы; 6 — перемешивающее сопло; 7 — труба для подачи маточного раствора в сопло; 8 — труба для вывода отфугованного маточного раствора.

Применяют и бессатураторный процесс: нейтрализацию растворов серной кислоты проводят в полых или насадочных абсорберах, а выделение $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ из раствора — в кристаллизаторах (при обычном давлении из пересыщенных растворов, а при выпаривании в вакууме — из ненасыщенных растворов).

Мелкокристаллический сульфат аммония (с размерами кристаллов менее 0,5 мм) обладает мало удовлетворительной рассеиваемостью и склонностью к слеживаемости (см. табл. IV.8). Для улучшения физических свойств сульфат аммония начали подвергать гранулированию для получения не менее 90% частиц с размерами 1—4 мм [22].

Распространенный метод гранулирования сульфата аммония — прессование. Мелкие кристаллы после центрифугирования прокатывают между стальными вальцами диаметром 450—600 мм и длиной 400—600 м, сжимаемыми гидравлическим поршнем. Полоса прессованной соли толщиной около 3 мм, выходящая после вальцов, высушивается до содержания влаги 0,1—0,2%, измельчается зубчатыми стальными вальцами, затем продукт сортируется по крупности на ситах: крупные (более 4 мм) частицы возвращаются на измельчение, а мелкие (менее 1 мм) снова поступают на прессующие вальцы. Для гранулирования этим способом соли с низкой (0,3—0,8%) влажностью применяют связующие вещества (например, 5—10% карбамида); при влажности около 8% мелкие кристаллы сульфата аммония можно прессовать и без добавки связующих веществ (пресс описан на стр. 225).

Изучен также метод гранулирования сульфата аммония непосредственно из насыщенного или ненасыщенного раствора в аппарате кипящего слоя, в котором распыленный подогретым до 80—150 °С воздухом раствор смешивается с топочными газами при температуре около 800 °С; раствор обезвоживается и образуются гранулы соли влажностью 0,1—0,3%.

Показатели технологического режима производства сульфата аммония из аммиака коксового газа (полупрямым способом) [6, 7, 22] приведены ниже:

Концентрация исходной серной кислоты, %	75—78
Сопротивление барботажного сатуратора по газу, кПа	4,91—5,89
Свободная кислотность раствора, % H ₂ SO ₄	4—5
Температура раствора в сатураторе, °С	55—60
Содержание NH ₃ в коксовом газе на выходе из сатуратора, г/м ³ , не более	0,03

Расходные нормы на 1 т (NH₄)₂SO₄, полученного из аммиака коксового газа [6], приведены ниже:

Серная кислота (100% H ₂ SO ₄), т	0,732—0,750
Электроэнергия, МДж	До 108
Пар, т	2,7—6
Вода, м ³	8

При производстве капролактама на стадиях оксимирования и нейтрализации образуются растворы, содержащие около 34% (NH₄)₂SO₄ и 1,3% NH₄NO₃ с примесью 0,3—0,5% органических веществ. Эти растворы выпаривают и кристаллизуют из них (NH₄)₂SO₄. Отфугованные кристаллы высушивают.

Расходные нормы на 1 т (NH₄)₂SO₄, получаемого из отходов производства капролактама [6], приведены ниже:

Раствор, содержащий (NH ₄) ₂ SO ₄ , т	34%	2,97
Пар (1,08 МПа), т		0,131

Пар (0,79 МПа), т	1,024
Электроэнергия, МДж	87,1
Вода, м ³	55,5
Щелочь (100% NaOH) для нейтрализации кислотности сокового пара, кг	2

Конверсия гипса (природного или осажденного в производстве экстракционной фосфорной кислоты и нитрофоски — см. стр. 152 и 303) протекает по уравнению [6]



Измельченный (природный) гипс взаимодействует с 32—33%-ным раствором карбоната аммония при 50—55 °С. Отфильтрованный от осадка CaCO_3 41%-ный раствор сульфата аммония выпаривается до образования пульпы, содержащей 55% кристаллов и 45% насыщенного раствора. После отделения кристаллической соли на центрифуге маточный раствор возвращается на выпаривание, а влажный (1,5—2,0% влаги) сульфат аммония высушивается.

На 1 т сульфата аммония получается 760 кг карбоната кальция, который может применяться для известкования кислых почв и для других потребностей.

Расходные нормы на 1 т $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, получаемого из гипса, приведены ниже [6]:

Гипс, т	1,13
Карбонат аммония [100% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$], т	0,741
Электроэнергия, МДж	234
Пар (196—245 кПа), т	1,109
Пар* (1,570 кПа), т	0,174
Вода, м ³	25
Топливо газообразное, м ³	50,4

* На нагревание воздуха, используемого для подсушки и перемещения гипсовой муки.

ЖИДКИЕ АЗОТНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Жидкий аммиак

Состав и свойства. Химическая формула — NH_3 . Чистый продукт содержит 82,3% N. Жидкий аммиак — удобрение должен содержать не менее 82% N и не более 0,4% влаги (см. табл. II.1).

Предельное содержание примесей в жидком аммиаке (в мг/л) в соответствии с ГОСТ 6221—75 (дополнение к данным табл. II.1) показано ниже:

Примесь	Высший сорт	1-й сорт	2-й сорт
Масло	2,0	8,0	20,0
Железо	2,0	2,0	Не нормируется

Физико-химические свойства жидкого аммиака представлены ниже:

Масса, 1 кмоль, кг/кмоль	17,03
Плотность при $-33,5^{\circ}\text{C}$, кг/м^3	0,6814
Температура, $^{\circ}\text{C}$:	
сжижения (при атмосферном давлении)	$-33,5$
затвердевания	$-77,8$
критическая	132,4
Критическое давление, МПа	11,28
Мольная теплоемкость, $\text{кДж}/(\text{кмоль}\cdot\text{K})$:	
при постоянном объеме (25°C)	28,2
при постоянном давлении	37,3

Основные свойства аммиака представлены в табл. V.17.

Таблица V.17

Основные свойства аммиака [6]

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Давление насыщенного пара, кПа	Плотность, кг/м^3		Энтальпия, кДж/кг		Теплота парообразования, кДж/кг
		жидкости	пара	жидкости	пара	
40	1606	579,5	12,0	609,3	1709,8	1100,5
30	1205	595,2	9,0	560,4	1705,9	1145,5
20	885	610,3	6,7	512,4	1699,6	1187,2
10	635	624,7	4,9	465,2	1691,3	1226,1
0	444	638,6	3,5	418,7	1681,2	1262,5
-10	303	652,0	2,4	372,8	1669,2	1296,4
-20	197	665,0	1,6	327,3	1655,8	1328,5
-30	123	677,7	1,0	282,3	1640,9	1358,6
-40	74	690,0	0,6	237,8	1625,0	1391,2
-50	42	702,0	0,4	193,4	1608,2	1414,8

Жидкий аммиак получают как конечный продукт его синтеза из азото-водородной смеси.

Перевозку и хранение жидкого аммиака производят в следующих условиях:

1) в неизолированных стальных цистернах, рассчитанных на давление 1,77—1,96 МПа (рекомендуются для глубинных складов в колхозах и совхозах);

2) в цистернах с тепловой изоляцией при давлении 0,29—0,59 МПа;

3) при атмосферном давлении в резервуарах, укомплектованных аммиачно-холодильной установкой (могут быть рекомендованы только для заводских и пристанционных хранилищ).

Аммиачная вода

Состав и свойства. Аммиачная вода техническая (аммиак водный)—раствор NH_3 (25% NH_3 , или 20,5% N). В аммиачной воде марки Б (ГОСТ 9—77), предназначенной для сельского хозяйства, не допускается более 8 г/л CO_2 и 0,01 г/л меди.

Аммиачная вода каменноугольная (ГОСТ 647—67) отвечает следующим требованиям:

Показатели	1-й сорт	2-й сорт	3-й сорт
Содержание NH_3 , % не менее	25,0	18,5	18,0
Содержание примесей, не более:			
H_2S , г/л	Отсутствие	80	Не нормируется
CO_2 , г/л	То же	100	То же
Нерастворимый остаток, %	0,1	Не нормируется	»

Физико-химические свойства аммиачной воды представлены ниже:

Плотность при концентрации 25% NH_3 и температуре 20 °С, кг/м ³	907
Температура замерзания, °С:	
при концентрации 25% NH_3	—50
при концентрации 22% NH_3	—33
Теплота растворения NH_3 (газ) в 200 моль воды, кДж/моль	35,4

Растворимость аммиака в воде и давление его паров над водными растворами представлены в табл. V.18 и V.19.

Таблица V.18

Растворимость аммиака в воде, % [24]

Давление, кПа	Температура, °С										
	—30	—20	—10	0	10	20	30	40	60	80	100
20,2	43,1	36,4	30,6	25,3	20,2	15,5	11,0	6,8	—	—	—
50,5	56,7	47,5	40,6	34,7	29,4	22,4	19,7	15,2	7,1	—	—
101,0	85,6	61,5	51,2	43,8	37,8	32,5	22,5	22,8	14,0	6,2	—
142,1	—	81,3	59,9	50,3	43,3	38,4	33,2	28,6	19,8	16,6	3,3
202,1	—	—	70,1	56,6	48,3	41,8	36,3	31,4	22,5	—	6,7
253,1	—	—	86,8	62,7	52,6	45,4	39,6	34,5	25,5	17,0	9,1
304,1	—	—	—	70,2	56,8	48,7	42,4	37,1	28,0	19,5	11,5
402,2	—	—	—	93,0	65,6	54,7	47,3	41,4	31,8	23,4	15,4
506,2	—	—	—	—	79,0	61,1	52,0	45,9	35,0	26,5	18,6
1010,4	—	—	—	—	—	—	82,4	63,0	47,3	37,2	29,0

Технологическая схема получения аммиачной воды. Аммиак поглощается водой в колонне с колпачковыми тарелками (см. рис. V-19). Тепло растворения аммиака в воде отводится охлаждающей водой, циркулирующей в змеевиках, расположенных на тарелках.

Применяется химически очищенная вода, не содержащая растворенного кислорода, поскольку неочищенная вода вызывает выпадение осадка.

Давление паров аммиака над водными растворами NH_3 , кПа [24]

Концентрация, %	Температура, °С						
	0	10	20	30	40	50	60
5	1,95	3,61	6,90	10,80	17,57	27,66	42,19
10	3,84	6,85	11,70	19,18	30,33	46,39	68,94
15	6,51	11,46	19,05	30,49	47,12	70,68	102,97
20	10,90	18,50	29,95	46,87	72,38	104,97	149,76
25	17,00	27,93	44,72	68,69	102,23	147,83	208,75

дение солей жесткости, засоряющих абсорбционную колонну. Аммиачная вода, приготовленная на неочищенной воде, оказывает корродирующее действие на стальные (из углеродистой стали) хранилища и детали машин для внесения жидкого удобрения, а

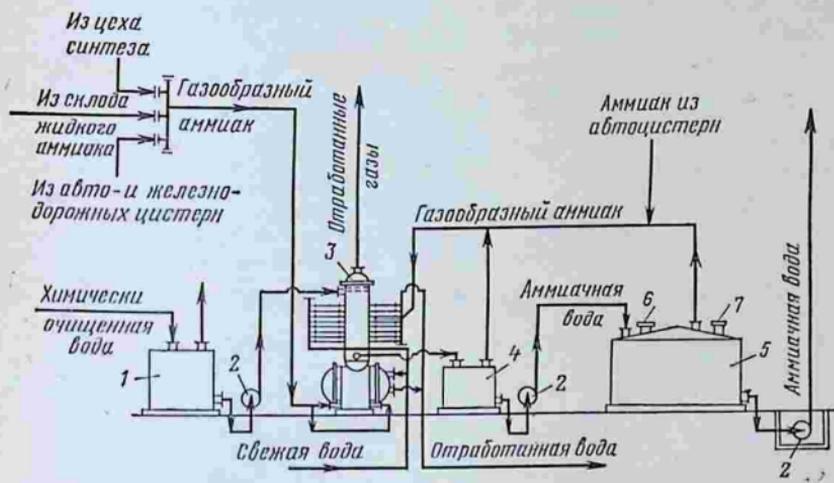


Рис. V-19. Технологическая схема получения аммиачной воды:

1 — сборник химически очищенной воды; 2 — центробежные насосы; 3 — колонна для получения аммиачной воды; 4 — промежуточный сборник; 5 — хранилище; 6 — дыхательный клапан с огнепреградителем; 7 — предохранительный клапан.

также на детали из меди и ее сплавов (запорные приспособления и др.).

Расходные нормы в производстве аммиачной воды на 1 т NH_3 (100%-ного) приведены ниже:

Вода химически очищенная, м ³	3
Вода оборотная, м ³	200
Электроэнергия, МДж	28,8

Аммиакаты

Аммиакаты — растворы азотсодержащих солей в аммиачной воде. Давление паров аммиака над аммиакатами значительно ниже давления паров над жидким аммиаком.

Ниже приведены основные данные о аммиакатах, выпускаемых в СССР.

Удобрение жидкое азотное «Плав» (ТУ 6-03-277—70) — раствор NH_4NO_3 и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (применяется в качестве сезонного удобрения в период с 1 марта по 1 ноября).

Технические требования:

Содержание, %:	
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	35,5—40,0
NH_4NO_3	36,0—43,0
N, не менее	30
Плотность, кг/м^3	1260—1330
Щелочность, в пересчете на NH_3 , %	1,0—1,5
Температура кристаллизации, °С, не выше	3

Удобрение аммонийное (жидкое) — (ТУ 6-03-320—72).

Технические требования:

Содержание, %:	
азота, не менее	20,5
карбамида, не менее	20,0
сульфата аммония (в пересчете на SO_4), не более	8,5
хлористого аммония (в пересчете на хлор-ион), не более	2,0
дихлорэтана, не более	0,1
цинка, не более	3,0

Углеаммиакат — аммиачно-водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (ТУ 6-03-374—74).

Технические требования:

Содержание, %:	
NH_3	20—25
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	19—28
CO_2	7—12
N, не менее	29
Температура кристаллизации, °С	10

ЛИТЕРАТУРА

1. Минцович М. А. Производство аммиачной селитры. М., «Химия», 1974. 239 с.
2. Проценко П. Н. и др. Справочник по растворимости нитритных и нитратных солевых систем. М., «Химия», 1971. 272 с.
3. Клевке В. А., Поляков Н. Н., Арсеньева Л. З. Технология азотных удобрений. М., Госхимиздат, 1963. 392 с.
4. Справочник химика. Т. 3. Изд. 2-е. М., «Химия», 1964. 1005 с.
5. Кильман Я. И., Похожаева Ю. Н., Свешникова В. С., «Труды ГИАП», 1971, вып. 7, с. 334. (Исследование влияния примесей хлоридов и масла на термическое разложение аммиачной селитры).
6. Справочник азотчика. Т. 1, 2. М., «Химия», 1967—1969.

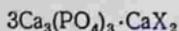
7. Соколовский А. А., Яшке Е. В. Технология минеральных удобрений и кислот. М., «Химия», 1971. 456 с.
8. Казакова Е. А. Гранулирование и охлаждение в аппаратах с кипящим слоем. М., «Химия», 1973. 151 с.
9. Клевке В. А., «Труды ГИАП», 1971, вып. 7, с. 5—25. (Слеживаемость нитрата аммония).
10. Кильман Я. И., Свешникова В. С., Азотная пром., 1971, № 7, с. 23—28. (К вопросу о причинах, вызывающих уменьшение прочности гранул аммиачной селитры).
11. Новикова О. С. и др., Азотная пром., 1974, № 1, с. 10—15. (Влияние добавки сульфата аммония на структурные характеристики и модификационные переходы нитрата аммония).
12. Цеханская Ю. В., Азотная пром., 1974, № 3, с. 23—28. (Зависимость температуры кристаллизации высококонцентрированных плавов аммиачной селитры с сульфатной добавкой от концентрации влаги).
13. Олевский В. М., Поляков Н. Н., Кабанов Ю. М., Азотная пром., 1974, № 2, с. 6—8. (Результаты производственных испытаний аммиачной селитры на слеживаемость и рассыпчатость).
14. Поляков Н. Н. и др., Азотная пром., 1974, № 2, с. 8—10. (Способы применения диспергатора НФ для повышения качества гранулированной аммиачной селитры).
15. Караваев М. М. В кн.: Химия — производству (Основные направления в развитии промышленности минеральных удобрений), вып. 1, М., «Знание», 1974, с. 31—38. (Производство мочевины).
16. Кучерявый В. И., Лебедев В. В. Синтез и применение карбамида. М., «Химия», 1970. 447 с.
17. Зотов Л. Т., Мочевина. М., Госхимиздат, 1963. 174 с.
18. Мельников Б. П., Кудряцева И. А. Производство мочевины. М., «Химия», 1965. 167 с.
19. Ромацкова Н. Н., Морозова А. С., Хим. пром. за рубежом, 1971, № 7 (103), с. 32—49. (Технико-экономический прогресс в производстве мочевины в капиталистических и развивающихся странах).
20. Горловский Д. М., Кучерявый В. И. Хим. пром., 1973, № 4, с. 273—278. (Современные тенденции в технологии производства карбамида).
21. Петренко Д. С. Производство сульфата аммония. М., «Металлургия», 1966. 144 с.
22. Лазорин С. Н., Стеценко Е. Я. Сульфат аммония. М., «Металлургия», 1973. 287 с.
23. Справочник по растворимости. Т. 3, кн. 1. М., «Наука», 1969. 943 с.
24. Клевке В. А. и др. Жидкие азотные удобрения. М., «Химия», 1973. 141 с.
25. Цеханская Ю. В. и др. Хим. пром., 1976, № 2, с. 123—124. (Влияние нитрата магния на физико-химические свойства аммиачной селитры).
26. Цеханская Ю. В. В кн.: VIII Международный конгресс по минеральным удобрениям. Москва, 1976. Тезисы докладов советских участников конгресса. М., Внешторгиздат, 1976, с. 358—359. (Методы улучшения физических свойств минеральных удобрений).
27. Быков В. П. и др. Хим. пром., 1975, № 12, с. 904—906. (Источники и характер потерь нитрата аммония в производстве гранулированной аммиачной селитры).
28. Харлампович Г. Д. и др. Хим. пром., 1976, № 3, с. 210—213. (Пути совершенствования действующих производств карбамида).

ТЕХНОЛОГИЯ ФОСФОРНЫХ КИСЛОТ И УДОБРЕНИЙ. КОРМОВЫЕ ФОСФАТЫ

В состав исходного фосфатного сырья, фосфорных удобрений, кормовых фосфатов и промежуточных продуктов производства входят фосфаты кальция и натрия, фосфорная кислота, пятиокись фосфора, элементарный фосфор. Химический состав этих соединений приведен в табл. VI.1.

ФОСФАТНОЕ СЫРЬЕ

Источником фосфора в производстве фосфорных удобрений служат апатитовые и фосфоритные руды. Основным полезным соединением фосфатных руд является трикальцийфосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, входящий в состав минералов апатитовой группы общей формулы



где X может быть F^- , Cl^- или группа OH^- .

В природе наиболее распространены:

фторапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, или $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ и

гидроксилapatит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, или $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Фосфатное вещество апатитовых и фосфоритных руд состоит из минералов апатитовой группы с включением в кристаллическую решетку других ионов. Природные фосфатные руды содержат также примеси посторонних минералов. При химической переработке фосфатов наиболее вредны примеси MgO , Fe_2O_3 и Al_2O_3 , находящиеся в кислоторастворимых минералах (нефелин, глаукоцит, лимонит, каолинит, доломит и др.).

На минеральные удобрения по флотационной схеме получают концентраты первичного и вторичного (чаще флотационного) обогащения апатитовых и фосфоритных руд.

Первичное обогащение состоит в грохотах (сухое или мокрое грохочение) для удаления частиц размером больше P_2O_5 и, следовательно, меньше P_2O_5 .

Флотационное обогащение минеральной руды производится с помощью флотационной машины, в которой руда смачивается водой. Руду предварительно измельчают.

Через пульпу пропускают воздух, который образует мелкие пузырьки. Гидрофобные (несмачивающиеся) частицы прилипают к пузырькам воздуха и поднимаются на поверхность.

Концентраты по крупности кусков на грохотах обычно содержат

частицы различной способности их смачивать в воде. Гидрофобные частицы прилипают к пузырькам воздуха и поднимаются на поверхность.

Химический состав фосфатов

Соединение	Молекулярная масса	Массовое содержание СаО·P ₂ O ₅ (Na ₂ O:P ₂ O ₅)	Содержание, %						
			P ₂ O ₅	H ₃ PO ₄	P	СаО (Na ₂ O)	Са (Na)	H ₂ O общ.	
Фторапатит*									
Са ₅ (РО ₄) ₃ F . . .	504,32	1,32	42,22	58,26	18,42	55,59	39,75	0	
Трикальцийфосфат									
Са ₃ (РО ₄) ₂ . . .	310,18	1,18	45,76	63,19	19,97	54,24	38,76	0	
Дикальцийфосфат									
безводный									
СаНРО ₄ . . .	136,06	0,79	52,16	72,02	22,77	41,22	29,46	6,62	
дигидрат									
СаНРО ₄ ·									
·2Н ₂ О . . .	172,09	0,79	41,24	56,94	18,00	32,59	23,29	26,17	
Монокальцийфосфат									
безводный									
Са(Н ₂ РО ₄) ₂	234,06	0,40	60,65	83,74	26,47	23,96	17,12	15,39	
моногидрат									
Са(Н ₂ РО ₄) ₂ ·									
Н ₂ О . . .	252,07	0,40	56,31	77,75	24,58	22,25	15,90	21,44	
Кальцийпирофосфат									
безводный									
Са ₂ Р ₂ О ₇ . . .	254,10	0,79	55,86	77,13	24,38	44,14	31,55	0	
пентагидрат									
Са ₂ Р ₂ О ₇ ·									
·5Н ₂ О . . .	344,18	0,79	41,24	56,94	18,00	32,59	23,29	26,17	
Кальцийметафосфат Са(РО ₃) ₂	198,02	0,40	71,68	98,97	31,28	28,32	20,24	0	
Фосфора пятиокись Р ₂ О ₅ . . .	141,94	—	100	138,07	43,64	—	—	0	
Фосфорная кислота Н ₃ РО ₄ . . .	98,00	—	72,42	100	31,61	—	—	27,58	
Фосфор Р . . .	30,97	—	229,14	316,38	100	—	—	0	
Тринатрийфосфат									
безводный									
Na ₃ PO ₄ . . .	163,94	(1,31)	43,33	59,76	18,89	(56,71)	(42,07)	0	
двенадцативодный									
Na ₃ PO ₄ ·									
·12Н ₂ О . . .	380,13	(1,31)	18,68	25,78	8,16	(24,46)	(18,15)	56,84	
Динатрийфосфат									
безводный									
Na ₂ HPO ₄ . . .	141,96	(0,87)	50,00	69,03	21,82	(43,66)	(32,40)	6,34	
двенадцативодный									
Na ₂ HPO ₄ ·									
·12Н ₂ О . . .	358,14	(0,87)	19,82	27,36	8,65	(17,30)	(6,42)	60,31	
Мононатрийфосфат									
безводный									
NaH ₂ PO ₄ . . .	119,97	(0,44)	59,17	81,67	25,83	(25,83)	(19,17)	15,00	
двуводный									
NaH ₂ PO ₄ ·2Н ₂ О	156,01	(0,44)	45,51	62,82	19,87	(19,87)	(14,78)	2 ³ ,08	

* Содержание фтора 3,77%.

к пузырькам воздуха и выносятся на поверхность пульпы в виде пены, которая непрерывно удаляется. Частицы фосфата отделяют от воды фильтрованием, затем влажный продукт высушивают. Гидрофильные минералы, хорошо смачиваемые водой (нефелин, глауконит и другие примеси, составляющие пустую породу), остаются в пульпе и выводятся из флотационной машины через сливное отверстие.

Для усиления или уменьшения способности минералов смачиваться водой в пульпу вводят различные поверхностно-активные вещества (флотореагенты). Применяются также специальные реагенты — вспениватели, способствующие образованию устойчивой пены.

Для кислотных способов производства удобрений и для гидротермического получения обесфторенных фосфатов (кормовых и удобрительных) применяются концентраты хибинских апатито-нефелиновых, ковдорских апатит-франколитовых и фосфоритных руд Каратау и кингисеппских. Технические требования на эти концентраты приведены в табл. VI.2 [6].

Таблица VI.2

Технические требования на концентраты фосфатных руд

Показатели	Апатитовые концентраты		Фосфоритные концентраты		Фосфориты Каратау		
	хибинский (ГОСТ 5.1188-72)	ковдорский (ТУ 6-12-83-75)	каратауский тонкого помола для кислотной переработки (ТУ 6-25-9-73)	кингисеппский (МРТУ 6-12-18-75)	для обесфторенных кормовых фосфатов (ТУ 6-25-8-74)	для кислотной переработки (ТУ 6-25-20-75)	фосфоритная мука (ТУ 6-25-16-75)
Содержание, %							
P ₂ O ₅ , не менее	39,4*	34,0	28,0*	28	26,7	26,0	24,5
R ₂ O ₃ , не более	3,0*	2,2	—	3	—	—	—
MgO, не более	—	2,5	2,2*	2,5**	—	3,5	3,5
CO ₂ , не более	—	—	6,0*	6±0,5	—	8,0	8,0
H ₂ O, не более	1,0±0,5	1,5	1	1,0	1,0	1,0	1,0
Нерастворимый остаток, н. о.	—	—	—	—	15—18	—	—
Остаток на сите, %, не более							
0,15 мм	—	—	14	—	—	—	—
0,16 мм	11,5	—	—	—	—	—	—
0,18 мм	—	—	—	10	14	14	14
0,071 мм	—	50,0	—	—	—	—	—

* Содержание P₂O₅, R₂O₃, MgO и CO₂ в пересчете на сухое вещество.
 ** Намечается снижение содержания MgO до 2,2%.

В табл. VI.3 приведен химический состав фосфатного сырья основных месторождений СССР, пригодного для химической (кислотной, электротермической и гидротермической) и механической (измельчение) переработки в фосфорсодержащие удобрения [1—6].

В табл. VI.4 показаны соотношения важнейших компонентов типичного фосфатного сырья и P₂O₅, которые в основном определяют технологические показатели его кислотной переработки. В

Химический состав фосфатного сырья

Месторождение	Тип сырья	Содержание, %								
		P ₂ O ₅	CaO	MgO	CO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	F	Sr	н.о. (SiO ₂)
Апатитовые руды										
Хибинские: Кунгисумчорр, Юкспор, Рас- вумчорр, Коаш- ва (Мурман- ская обл.)	Апатитовый флотацион- ный концен- трат	39,4	52,0	0,1—0,2	—	0,1—0,3	0,5—0,9	2,8—3,1	2,5	0,2—1,5
Ковдорское (Мурманская обл.)	Фосфатный концентрат апатито-фра- кцита	35,3	53,5	2,5	7,0	0,7	—	1,1	—	—
Ошурковское (Бурятская АССР)	Апатитовый концентрат	37,6	50,2	0,5	2,9	1,8	—	2,8	—	—
Белозиминское (Иркутская обл.)	Апатитовый концентрат из хвостов обогащения	35—36	—	—	—	—	—	—	—	—
Фосфоритные руды										
а) пластовые										
Каратау (Джамбулская обл.) Чулакту, Джанатас и др.	Фосфоритная мука сухого помола («Бо- гатая»)	28,2	43,8	2,0	5,4	0,9	0,9	2,6	—	11,3

Месторождение	Тип сырья	Содержание, %									
		P ₂ O ₅	CaO	MgO	CO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	F	Sr	н.о.(SiO ₂)	
Чулактау Джанатаг, Кокджон, Коксу	Флотационный концентрат	28,4	42,3	2,2	5,6	2,7		2,7	—	13,0	
	Усредненная шихта из вы- сококачест- венных и ря- довых руд («бедная»)	24,5—25,5	40—41,5	2,7—3,4	7,0—8,0	1,0	1,0—1,3	2,2—2,4	0,14	15—16	
Аксай, Джанатаг	Средний состав балансовых руд	23,5	42,0	3,5	8,0	2,5	1,5	2,2	—	(15)	
	Усредненная шихта из ба- лансовых и забалансовых руд	21,0	35,8	3,2	—	—	2,1	—	—	(25,1)	
б) желваковые											
Вятско-Камские (Кировская обл.)	Флотационный концентрат	28,0—28,2	43,9—45,1	—	5,7—6,8	3,1—3,4	0,5—1,1	2,2—3,2	—	4,3—6,4	
	Первичный кон- центрат	21,0—24,0	34,0—38,1	1,8—2,3	4,7—5,4	3,7—4,8	3,3—4,7	2,5—3,0	0,17	13—18	

Характеристика состава и свойств типичного фосфатного сырья

Таблица VI.4

Фосфатное сырье	Массовое отношение, %							Физические свойства		
	$\frac{\text{CaO}}{\text{P}_2\text{O}_5}$	$\frac{\text{MgO}}{\text{P}_2\text{O}_5}$	$\frac{\text{CO}_2}{\text{P}_2\text{O}_5}$	$\frac{\text{R}_2\text{O}_3}{\text{P}_2\text{O}_5}$	$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{P}_2\text{O}_5}$	$\frac{\text{F}}{\text{P}_2\text{O}_5}$	Растворимость P_2O_5 в 2%-ной лимонной кислоте, % (для стандартного помола)	плотность, кг/м ³	для класса 100—150 мкм	
									испещенный плотность, т/м ³	общая удельная поверхность*, м ² /г
Апатитовый флотационный концентрат	132	0,4—1	—	2,5—4,5	1,1—1,3	8—9	9,00	3270	1,89	0,5—0,6
Флотационный концентрат										
фосфоритов Каратау	140—160	6—9	14—23	6—14	5—8	8—11	17,4—18,8	2880—2940	1,65	5,4
кингисепских фосфоритов	149—152	6—11	12—30	3—10	3—7	8—11	28,5	2960—3040	1,66	5,4
фосфоритов Маарду	141—147	1—5	9—14	5—12	3—9	8—10	30,0	2920—3030	1,62	4,0—5,2
Первичный концентрат										
верхнекамских фосфоритов	157—162	7—11	22—24	29—45	16—26	11—12	28,6	2820—2890	1,54	11,3—11,8
актобинских фосфоритов	165	3	21	25	17	13	—	—	—	—
егорьевских фосфоритов	154—160	5—7	18—36	36—57	19—34	9—15	25,4	2880—2900	1,57	14,7
брянских фосфоритов	153—156	2—12	16—25	12—21	6—12	9—14	28,2	2800—2830	1,53	2,2—2,7
Концентрат фосфоритов										
марокканских	151—158	1—4	12—17	2—4	0,3—1	10—13	42,4	3000—3030	—	14,5
флоридских (США)	140—150	0,1—1	4—14	6—12	4—8	11—13	—	2950—3060	—	8,6—10,3

* Удельная поверхность всех образцов класса 100—150 мкм составляет 0,042—0,066 м²/г.

этой же таблице приведены значения общей удельной поверхности фосфатов и их растворимость в 2%-ной лимонной кислоте. Оба эти показателя характеризуют желваковые и оболочные фосфориты как сырье, разлагаемое кислотами с большей скоростью по сравнению с кристаллическими хибинским апатитом и фосфоритом Каратау [4].

ФОСФОРИТНАЯ МУКА

Фосфоритная мука — водонерастворимое фосфорное удобрение, содержащее от 20 до 29% P_2O_5 (ГОСТ 5716—74—см. табл. П.4). Агрохимическая эффективность и реакционная способность фосфоритной муки зависят от степени измельчения руды. По стандарту остаток на сите с ячейками 0,18 мм не должен превышать 10%. Увеличение внешней и внутренней удельной поверхности частиц фосфоритной муки повышает ее эффективность.

Хибинский апатитовый концентрат и фосфоритная мука из фосфоритов Каратау обладают низкой общей удельной поверхностью и одновременно пониженной растворимостью в 2%-ной лимонной и 0,4%-ной соляной кислотах (см. табл. VI.4), поэтому они не применяются в качестве непосредственного фосфорного удобрения [4].

Фосфоритная мука (сухой, пылящий порошок) не слеживается, но плохо рассеивается механическими сеялками; при влажности выше 3% почти полностью теряет сыпучесть. Гранулирование фосфоритной муки значительно улучшает условия ее использования.

Производство фосфоритной муки состоит из перечисленных ниже последовательных операций: 1) крупное дробление; 2) сушка; 3) мелкое (или среднее) дробление; 4) тонкое измельчение с сортировкой частиц муки по размерам.

Параметры технологического режима производства фосфоритной муки приведены ниже:

Размер частиц руды после крупного дробления, мм, не более	50—60
Влажность руды после сушки, %, не более	1,5
Температура, °С:	
топочных газов, поступающих в сушилку	500—750
отходящих газов	100—120
Размер частиц руды после среднего дробления, мм, не более	10—15
Содержание частиц муки размером до 0,18 мм, %, не менее	90
Расход электроэнергии на 1 т P_2O_5 в фосфоритной муке, МДж	540—1475

СУПЕРФОСФАТ ПРОСТОЙ

Простой суперфосфат получают разложением фосфатных концентратов серной кислотой. Он содержит 75—80% твердых веществ и 25—20% жидкой фазы. Действующее вещество представлено в

твердой фазе удобрения монокальцийфосфатом $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Твердая фаза содержит также балластные примеси: CaSO_4 (в основном безводный), кремнегель $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и неразложившиеся минералы. Кристаллический CaSO_4 составляет 50—55% суперфосфата.

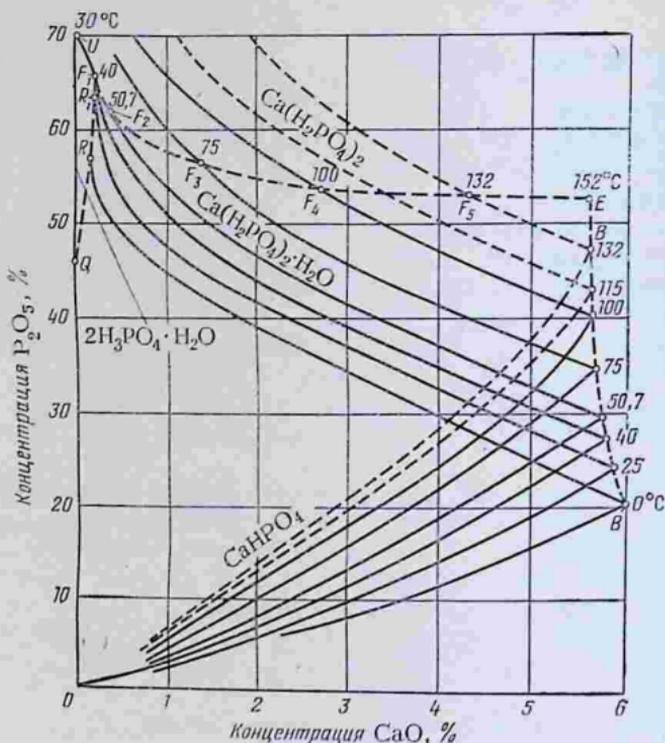


Рис. VI-1. Система $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$.

Значение точек. Составы растворов, насыщенных двумя солями (моновариантные равновесия): B — при температурах 25—132 °C — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4$, при 0 °C — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; F — при температурах 132—40 °C — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; R — при температурах 0 и 25 °C — $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Составы растворов, насыщенных тремя соединениями (инвариантные равновесия): U — при 30 °C — $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, E — при 152 °C — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaHPO}_4$, Q — при минус 100 °C — $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{лед}$.

Жидкая фаза состоит в основном из раствора фосфорной кислоты, насыщенного фосфатами кальция (табл. VI.5 и рис. VI-1) [7]. В качестве примесей в жидкой фазе могут находиться катионы Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и анионы SO_4^{2-} , SiF_6^{2-} , F^- и др.

Качество суперфосфата оценивается по содержанию усвояемой P_2O_5 в форме водорастворимых соединений [H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$] и веществ, растворимых в цитратном

Растворимость в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$

Обозначение точек на рис. VI-1	Температура, °C	Состав жидкой фазы, %			Твердая фаза
		P_2O_5	CaO	степень нейтрализации H_3PO_4	
Моновариантные равновесия					
R	0	57,20	0,112	0,5	$2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
R_1	25	63,02	0,204	0,8	То же
F_1	40	65,4*	0,2*	0,8	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
F_2	50,7	62,01	0,336	1,4	То же
F_3	75	56,82	1,35	6,0	» »
F_4	100	54,0*	2,7*	12,7	» »
F_6	132	54,43	4,327	20,6	» »
B	0	20,55	6,008	74,3	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
B_1	25	24,40	5,885	61,3	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4$
B_2	40	27,5	5,8	53,6	То же
B_3	50	29,56	5,77	49,6	» »
B_4	50,7	29,7	5,75	49,2	» »
B_5	75	35,0*	5,7*	41,4	» »
B_6	100	40,4*	5,65*	35,5	» »
E_7	115	43,60	5,623	32,8	» »
Инвариантные равновесия					
Q	-100	46,2	Следы	0	$2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
U	30	69,8*	Следы	0	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
E	152	53,0	5,60	26,8	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4$

* Точки определены графической интерполяцией.

растворе (CaHPO_4 , MgHPO_4 , частично фосфаты железа и алюминия). Продукт содержит от 14 до 21% P_2O_5 усв. (табл. VI.6).

Суперфосфат выпускается в гранулированной или порошкообразной форме, свободная кислотность нейтрализуется известняком, фосфоритной мукой или аммиаком.

Механическая прочность гранул (предел прочности при сжатии) для стандартного гранулированного суперфосфата из апатитового концентрата составляет не менее 1 МПа (10 кгс/см²), а для гранулированного аммонизированного суперфосфата из фосфоритов Каратау — не менее 1,5 МПа (15 кгс/см²). Гранулометрический состав этих видов суперфосфата характеризуется следующим содержа-

Стандартный состав простого суперфосфата

Вид суперфосфата	Содержание, %			
	P_2O_5 усв.	P_2O_5 своб.	H_2O (не более)	N
Из апатитового концентрата				
гранулированный (ГОСТ 5956—73)	20 ± 1	1—2,5	4,0	—
порошковидный сушеный нейтрализованный (ТУ 6-08-310—74)	20 ± 1	$\geq 2,5$	5,0	—
порошковидный (ТУ 6-08-277—73)	20 ± 1	$\geq 5,0$	12,0	—
Из фосфоритов Каратау				
гранулированный аммонизированный (ГОСТ 17790—72)	15 ± 1	$\geq 0,5$	3,0	1,5—2,5
аммонизированный сушеный (ТУ 6-08-327—75)	15 ± 1	$\geq 0,5$	3,0	1,5—2,5

нием фракций (в %): 1—4 мм — не менее 90%; 4—6 мм — не более 5%; менее 1 мм — не более 5%. Аммонизированный сушеный суперфосфат из фосфоритов Каратау должен полностью проходить через сита с отверстиями 6 мм.

Для других видов суперфосфата указанные параметры не лимитируются.

Нейтрализованный и высушенный суперфосфат хранят и перевозят в битумированных многослойных бумажных или в полиэтиленовых мешках. Горячий суперфосфат разрушает бумажную тару, поэтому перед затариванием его необходимо охлаждать до температуры 40 °С и ниже.

В присутствии P_2O_5 своб. (фосфорная кислота) суперфосфат гигроскопичен (гигроскопическая точка 60—65%). Нейтрализация свободной кислотности известняком или аммиаком уменьшает его гигроскопичность (гигроскопическая точка увеличивается до 75—87%). В одинаковых условиях гигроскопичность суперфосфата из фосфоритов Каратау, содержащего гигроскопичный мономагнийфосфат, выше, чем апатитового суперфосфата (см. табл. IV.5). Суперфосфат поглощает влагу до установления равновесия между свободной фосфорной кислотой и влажным воздухом.

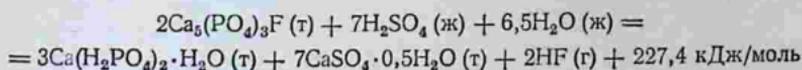
Слеживаемость суперфосфата (см. табл. IV.8) вызывается кристаллизацией $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ из жидкой фазы. Охлажденный и вылежавшийся на складе апатитовый суперфосфат, в котором закончился процесс кристаллизации монокальцийфосфата, не слеживается. Нейтрализация свободной кислотности, гранулирование и сушка суперфосфата улучшает его рассеиваемость (см. табл. IV.8).

Основы технологического процесса [8—13]

Сущность производства суперфосфата состоит в том, что нерастворимая в воде нейтральная кальциевая соль ортофосфорной кислоты $Ca_3(PO_4)_2$, содержащаяся в природных фосфатах в виде минерала фторапатита $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$, превращается в растворимые кислые соли, преимущественно в монокальцийфосфат

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. В результате взаимодействия трикальцийфосфата с серной кислотой связывается часть ионов Ca^{2+} с образованием малорастворимого сульфата кальция.

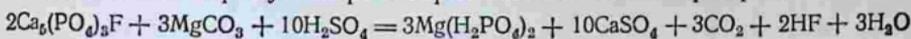
Присутствующие в природных фосфатах минеральные примеси взаимодействуют с серной, а также с фосфорной (образующейся в качестве промежуточного продукта) кислотами. Суммарная реакция разложения фторапатита серной кислотой:



Метастабильный полугидрат сульфата кальция, выпадающий в начале процесса, далее превращается в стабильный ангидрит:

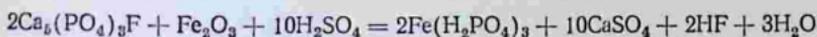


При разложении серной кислотой фосфатов с примесью соединений магния образуется растворимый мономagneзийфосфат:



С ростом содержания в сырье магния, вследствие увеличения степени нейтрализации фосфорной кислоты, процесс разложения фосфата сильно замедляется. Поэтому в производстве суперфосфата недопустимо применение фосфатного сырья с отношением $\text{MgO} : \text{P}_2\text{O}_5$ выше 6—8 %.

Минералы, содержащие окислы железа и алюминия (глаукоцит, лимонит, нефелин и др.), в присутствии фторапатита взаимодействуют с H_2SO_4 , например, по следующему уравнению:



В растворе образуется кислая однозамещенная фосфорнокислая соль железа, которая может превращаться в малорастворимую среднюю соль ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) при уменьшении свободной кислотности в процессе вылеживания суперфосфата на складе. Вследствие этого содержание P_2O_5 вод. в суперфосфате заметно уменьшается, если в фосфатном сырье отношение $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$ превышает 7,5—8% (ретроградация). При содержании окислов железа выше указанных пределов фосфориты не могут быть эффективно использованы для производства суперфосфата.

Теоретический расход H_2SO_4 составляет $7:3=2,33$ моль на 1 моль P_2O_5 . Коэффициенты расхода H_2SO_4 (в кг) на разложение 1 кг компонентов фосфатного сырья приведены ниже:

Компонент	P_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	CO_2
Коэффициент расхода	1,61	0,61	0,96	2,23

Разложение фосфата осуществляется при непрерывном введении фосфата и серной кислоты в смеситель, в котором поддерживается постоянный объем реакционной смеси, содержащей в жидкой фазе фосфорную кислоту. Концентрированная серная кислота

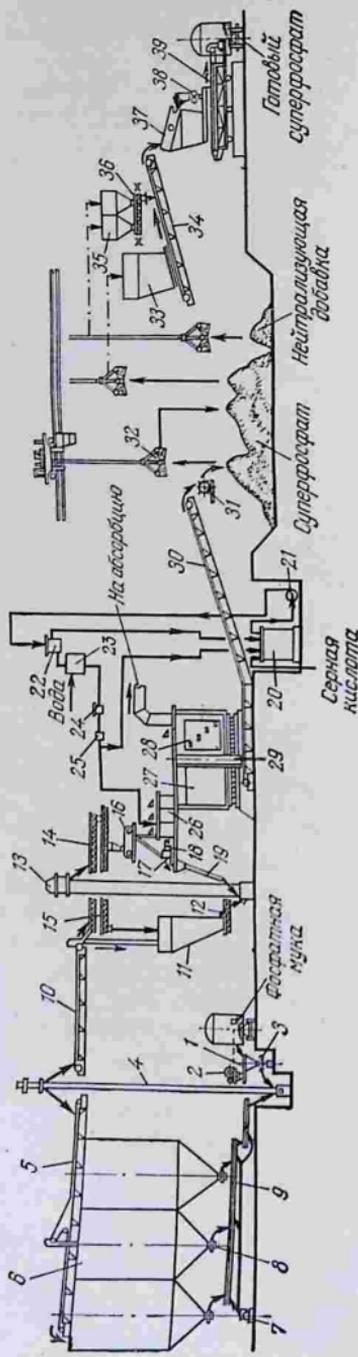


Рис. VI-2. Схема производства простого суперфосфата непрерывным способом:

- 1 — приемный бункер; 2 — лопатка механической лопаты; 3, 5, 10, 30, 34 — транспортеры; 4, 13 — элеваторы; 6 — силосы; 7 — воздуходувка; 8 — шибер; 9 — аэрожелоб; 11 — бункер; 12, 14, 15 — шнеки; 16 — весовой ленточный дозатор; 17 — контрольный бункер; 18 — десятичные весы; 19 — тачка; 20 — приемный бак для серной кислоты; 21 — центробежный насос; 22 — напорный бак для серной кислоты; 23 — кислотный смеситель; 24 — концентратометр; 25 — расходомер; 26 — суперфосфатный смеситель; 27 — суперфосфатная камера; 28 — карусель; 29 — разгрузочная труба; 31 — грохот; 32 — грейфер мостового крана; 33 — бункер для суперфосфата; 35 — бункер для добавок; 36 — шнек-питатель; 37 — грохот; 38 — валковая дробилка; 39 — передвижной грузозонный транспортер.

(до 70% H_2SO_4) в смесителе разбавляется фосфорной кислотой и разложение фосфата фактически протекает при низкой (примерно 30%-ной) концентрации серной кислоты. Эти условия приближают процесс к оптимальным условиям в отношении скорости реакции разложения фосфата серной кислотой и осаждения относительно крупных кристаллов сульфата кальция, образующих на зернах фосфата рыхлый слой, в меньшей степени тормозящий процесс разложения по сравнению с мелкими кристаллами, создающими более плотные пленки.

Жидкая реакционная смесь по выходе из смесителя затвердевает в камере вследствие кристаллизации образующегося монокальцийфосфата. Температура камерного продукта за счет тепла реакций достигает 115—120 °С.

В камерном суперфосфате из апатитового концентрата фосфатный комплекс содержит 45,6% P_2O_5 и 6,3% CaO при степени нейтрализации первого водородного иона H_3PO_4 34,9% [7]. При длительном (2—3 недели) выдерживании суперфосфата на складе протекает дальнейшее разложение фосфата. Охлаждение до 40—50 °С суперфосфата, полученного из апатитового концентрата и из фосфорита Каратау с содержанием MgO менее 2%, ускоряет доразложение апатита. При более высоком содержании MgO суперфосфат из фосфорита перед его складированием не охлаждают. Для ускорения процесса доразложения на складе суперфосфат переваливают из одной кучи в другую.

Состав камерного (данные над чертой) и товарного (данные под чертой) суперфосфата приведен в табл. VI.7 [11].

Таблица VI.7

Состав суперфосфата

Фосфатное сырье	Содержание, %				Степень разложения, %	Выход продукта, кг/кг сырья
	P_2O_5 общ.	P_2O_5 усв.	P_2O_5 своб.	H_2O		
Апатитовый концентрат	20,7	17,8	12,2	12,7	86	1,90
	21,5	20,2	5,0	9,8	94	1,83
Фосфорит Каратау	15,1	12,7	8,0	12,0	84	1,82
	15,6	14,0	5,0	10,5	90	1,67

Фосфатный комплекс товарного суперфосфата из апатитового концентрата содержит 49,1% P_2O_5 и 11,9% CaO ; степень нейтрализации первого иона водорода H_3PO_4 составляет 61,3% [7].

На рис. VI-2 приведена технологическая схема непрерывного производства простого суперфосфата.

Технологический режим производства простого суперфосфата из апатитового концентрата (I) и фосфорита Каратау (II) представлен ниже:

Показатели	I	II
Норма H_2SO_4 , кг на 100 кг фосфата	69—72	64—66
Концентрация H_2SO_4 , %	67—68	64—66
Температура H_2SO_4 , °С	55—70	55—75
Продолжительность пребывания реакцион- ной пульпы в смесителе, мин	5—7	2—3
Температура пульпы на выходе из смесите- ля, °С	105—115	105—115
Продолжительность пребывания суперфос- фата в камере, ч	0,5—2	0,5—2
Разрежение в камере, Па (мм вод. ст.)	150—200	(15—20)
Средний съем суперфосфата с единицы объема камеры, кг/(м ³ ·ч):		
диаметром 7,1 м	670	560
диаметром 5,5 м	1220	—
Температура суперфосфата на складе, °С:		
после разбрасывателя	30—60	—
оптимальная	40—50	65—80
Число перелопачиваний суперфосфата на складе	3	3
Продолжительность хранения суперфосфата на складе, сут	10—20	10—20

Непрерывное смешение фосфата и серной кислоты осуществляется в смесителе, состоящем из трех-четырех вертикальных камер с мешалками, вращающихся с окружной скоростью 6—6,5 м/с в первых двух камерах и около 5 м/с — в последующих.

Основной реакционный аппарат — кольцевая непрерывнодействующая суперфосфатная камера представлена на рис. VI-3. Цилиндрический корпус камеры вращается в направлении, указанном стрелкой, с частотой 1 оборот за 80—90 мин. Суперфосфат непрерывно вырезывается ножами фрезера, подвешенного к неподвижной крышке камеры и вращающегося в направлении, противоположном вращению камеры с частотой 8—10 об/мин. Производительность стандартной камеры (диаметр 7,1 м, высота 2,9 м) при высоте слоя суперфосфатной массы 1,5—2 м составляет 40—50 т/ч суперфосфата из апатитового концентрата и 30 т/ч — из фосфоритов Каратау.

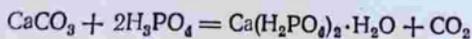
Для охлаждения суперфосфата из апатитового концентрата перед подачей на склад применяется разбрасыватель — горизонтальный барабан с продольными лопастями, вращающийся с частотой 1000—1450 об/мин.

Нейтрализация и гранулирование простого суперфосфата из апатитового концентрата. Для улучшения физических и агрохимических свойств простой суперфосфат выпускают в гранулированном виде.

Стадии процесса гранулирования суперфосфата перечислены ниже:

1) нейтрализация части свободной кислотности.

Частичная нейтрализация P_2O_5 своб. суперфосфата из апатитового концентрата производится измельченными известняком, мелом, костяной или фосфоритной мукой. При нейтрализации H_3PO_4 добавками, содержащими кальций, образуется монокальцийфосфат:



- 2) смешение с ретурным суперфосфатом (мелкая фракция);
- 3) увлажнение и окатывание в барабанном грануляторе;
- 4) сушка гранул в сушильном барабане;
- 5) сортировка на грохоте на 3 фракции;
- 6) дробление крупной фракции на валковой дробилке;
- 7) упаковка товарного продукта.

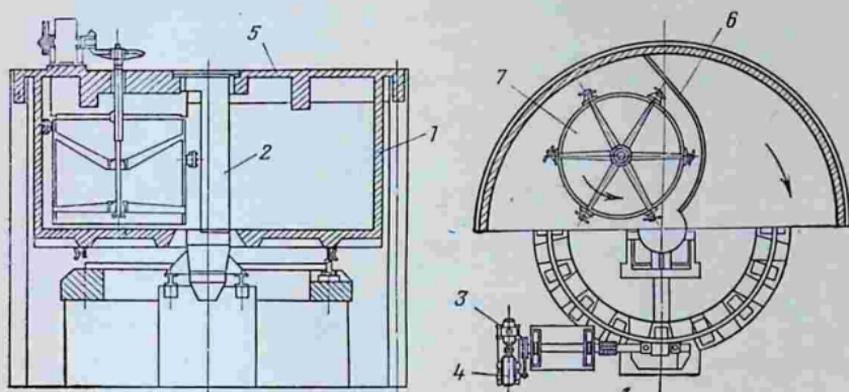


Рис. VI-3. Суперфосфатная камера непрерывного действия:

1 — вращающийся цилиндрический корпус камеры; 2 — неподвижная центральная труба; 3 — электродвигатель; 4 — редуктор; 5 — неподвижная крышка камеры; 6 — неподвижная перегородка; 7 — выгрузочный фрезер с ножами.

Показатели технологического режима гранулирования суперфосфата из апатитового концентрата [11—13] приведены ниже:

Нейтрализующая добавка на 1 т суперфосфата, кг 100%-ного CaCO_3	40—50
Добавка ретурного суперфосфата, % (от общей массы суперфосфата)	20—30
Продолжительность пребывания шихты в грануляторе, мин	7
Влажность шихты после гранулирования, %	14,5—16
Температура, °С:	
топочных газов	600
отходящих газов	100—120
Влажность готового продукта, %	3—4
Товарная фракция продукта, мм	1—4

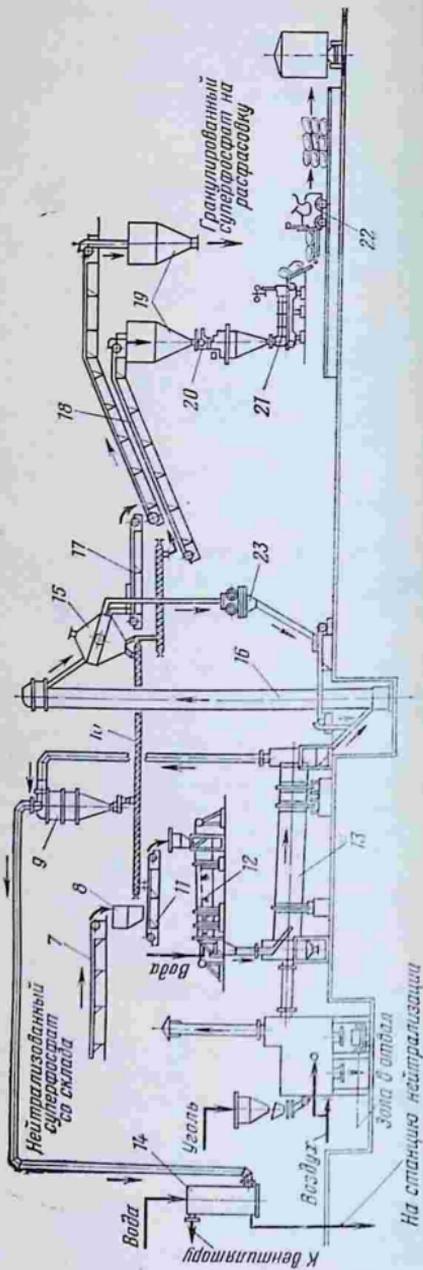
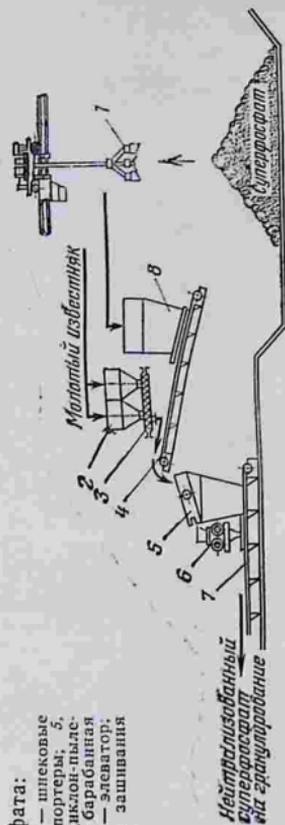
Технологическая схема гранулирования суперфосфата представлена на рис. VI-4. Основной аппарат — барабанный гранулятор установлен с углом наклона 1° и вращается с частотой 7,5 об/мин. Производительность сушильных барабанов по испаренной влаге от 30 до 55 кг/($\text{м}^3 \cdot \text{ч}$).

Аммонизация и гранулирование суперфосфата из фосфоритов Каратау [12—14]. Аммонизированный гранулированный суперфосфат из фосфоритов Каратау не гигроскопичен, обладает хорошей рассеиваемостью, не слеживается.

При умеренной аммонизации суперфосфата протекает реакция



Рис. VI-4. Схема гранулирования суперфосфата:
 1 — грейферный кран; 2, 8, 19 — бункеры; 3, 10 — шнековые питатели; 4, 7, 11, 17, 18 — ленточные транспортеры; 5, 9 — ловители; 6, 23 — валковые дробилки; 12 — циклон-пылеуловитель; 14 — барабанный гранулятор; 13 — барабанная сушилка; 15 — башня для абсорбции фтора; 16 — элеватор; 20 — полуавтоматические весы; 21 — машина для зашивания мешков; 22 — автопогрузчик.



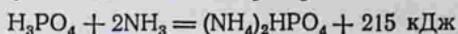
Нейтрализованный суперфосфат
 при гранулировании

Гранулированный суперфосфат на расфасовку

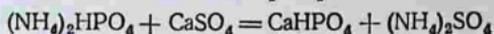
Вода
 Всплыв
 К вентилитори

Зона с отходами
 На станцию нейтрализации

Расход аммиака по этому уравнению составляет 0,24 кг на 1 кг P_2O_5 своб., содержание P_2O_5 вод. в суперфосфате сохраняется. При более глубокой аммонизации (0,48 кг NH_3 на 1 кг P_2O_5 своб.) образуется диаммонийфосфат:



Диаммонийфосфат, а также монокальцийфосфат в присутствии $CaSO_4$ превращаются в дикальцийфосфат:



В присутствии солей магния аналогично образуется димагнийфосфат. Эти реакции уменьшают содержание P_2O_5 вод., но содержание P_2O_5 усв. изменяется мало. Лишь при более высоком расходе NH_3 происходит значительная ретроградация — переход P_2O_5 в неусвояемую форму.

В производстве аммонизацию суперфосфата из фосфорита Каратау ведут до рН 4—4,5, при этом содержание P_2O_5 вод. снижается до 73—82% от P_2O_5 усв. На 1 т P_2O_5 усв. в аммонизированном продукте расходуется около 190 кг NH_3 .

Температура суперфосфата в процессе аммонизации повышается до 80—90°C за счет теплового эффекта реакций нейтрализации, при этом суперфосфат подсушивается. Аммонизированный суперфосфат охлаждают до 28—32°C, что способствует кристаллизации фосфатов кальция, магния и аммония с образованием кристаллогидратов двойных и тройных солей. Этот процесс превращает суперфосфат из фосфорита Каратау в продукт с хорошими физическими свойствами. Состав аммонизированного суперфосфата см. в табл. VI.6.

На аммонизацию поступает суперфосфат после складского хранения («вызревший»). Нейтрализация суперфосфата производится газообразным аммиаком, вводимым под слой продукта в барабанном аммонизаторе-грануляторе, установленном под углом 4°. Барабан вращается с частотой 8—10 об/мин. Степень поглощения аммиака составляет 93—96%. В выхлопном газе содержится 5—8 г/м³ NH_3 , который абсорбируется водой. Аммиачная вода (2—2,5% NH_3) используется для разбавления серной кислоты, расходуемой на разложение фосфорита.

Расходные нормы на 1 т P_2O_5 усв. в простом суперфосфате из апатитового концентрата (I) и фосфорита Каратау (II) приведены ниже:

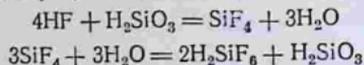
Показатели	I	II
Порошкообразный («экспедиционный») суперфосфат		
P_2O_5 с фосфатным сырьем, т	1,06	1,10
Серная кислота (100%-ная), т	1,88	2,43
Электроэнергия, МДж	91,5	229

Гранулированный суперфосфат

P ₂ O ₅ с «вызревшим» суперфосфатом, т	1,05	1,075
Известняк или мел (100% CaO), т	0,16	—
Аммиак (100%-ный), т	—	0,19
Электроэнергия, МДж	186	176,5

Выделение и абсорбция фтора [15]

Выделяющийся в процессе разложения фосфата HF реагирует с имеющимся в фосфатном сырье SiO₂, образуя SiF₄ и H₂SiF₆:



Четырехфтористый кремний частично выделяется в газовую фазу вместе с туманообразной H₂SiF₆ и парами воды (а также с CO₂ при разложении фосфатов, содержащих карбонаты кальция и магния). Кремнефтористоводородная кислота частично остается в жидкой фазе суперфосфата, часть ее реагирует с щелочными соединениями, образуя малорастворимые кремнефториды калия и натрия:



В суперфосфате остается 55—60% от его содержания в исходном фосфатном сырье. Остальной фтор (40—45%) удаляется с газами, в том числе из смесителя и суперфосфатной камеры выделяется около 30% фтора и 10—15% в процессе сушки гранулированного суперфосфата. Концентрация фтора в отходящих газах смесителей и камер составляет 20—40 г/м³. С целью утилизации выделяющегося фтора отходящие газы абсорбируются водой.

Абсорбцию ведут последовательно в 2—3 горизонтальных механических абсорбера — камерах с разбрызгивающими валками, чтобы избежать забивания аппарата кремнегелем. В камерах поддерживается разрежение 1 кПа (100 мм вод. ст.). Раствор движется в нижней части камер противотоком поступающему газу. Из первой камеры вытекает 10—12%-ный раствор H₂SiF₆. Содержание фтора в выхлопных газах* не должно превышать 0,1 г/м³. Механические абсорберы заменяются более эффективными. Изучена с положительными результатами работа абсорбера с плавающей насадкой из легких шаров [82].

Кремнефтористоводородная кислота поступает на дальнейшую переработку вместе с гелеобразным осадком SiO₂, образующимся при поглощении SiF₄ водой. С целью уменьшения (в 5 раз) выделения соединений фтора при складской дообработке суперфосфата предложено [15] добавлять на 1 т камерного суперфосфата 20 кг сульфата натрия. За счет разбавления добавкой соли содержание P₂O₅ усв. в суперфосфате снижается на 0,5—0,6%.

ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

Фосфорная кислота H₃PO₄ применяется в производстве концентрированных односторонних и сложных удобрений как реагент и как носитель питательного элемента — фосфора. На основе фосфорной кислоты получают двойной суперфосфат, кормовой монокальцийфосфат, дикальцийфосфат (преципитат) кормовой и удобрительный, аммофос, диаммонийфосфат, нитроаммофос, нитроаммофос-

* С учетом рассеивания фтористых соединений в атмосфере при соответствующей высоте трубы это содержание фтора в выхлопных газах может обеспечить среднесуточную предельную концентрацию в воздухе населенных мест, составляющую 0,01 мг/м³ соединений фтора. Предельно допустимая концентрация содержания фтора в воздухе производственных помещений равна 1,0 мг/м³ (в пересчете на HF).

ку. В последние годы в производстве высококонцентрированных сложных удобрений стала применяться полифосфорная (или суперфосфорная) кислота.

Фосфорная кислота производится двумя способами: термическим (из элементарного фосфора) и экстракционным (разложением природных фосфатов серной кислотой). Фосфорная кислота получается также при разложении фосфатов азотной и соляной кислотами. На основе азотнокислотного разложения производят нитрофос и нитрофоску (см. с. 291). Солянокислотное разложение имеет ограниченное применение для получения дикальцийфосфата (преципитата).

Физико-химические свойства ортофосфорной кислоты

Характеристика основных физико-химических свойств ортофосфорной кислоты дана в табл. VI.8—VI.13 и на рис. VI.5—VI.7.

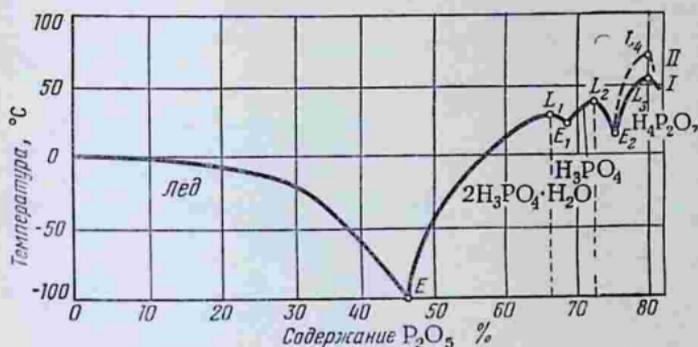


Рис. VI.5. Система $P_2O_5-H_2O$:

Точки: E — криогидратная; E_1 и E_2 — эвтектические; L_1-L_4 — плавления. I , II — участки стабильного и метастабильного состояния соответственно.

Таблица VI.8

Система $P_2O_5-H_2O$ [7, 16]

Точки на рис. VI.5	Температура, °С	Содержание P_2O_5 в жидкой фазе, %	Твердая фаза
E	-100	46,2	Лед + $2H_3PO_4 \cdot H_2O$
E_1	23,5	68,64	$2H_3PO_4 \cdot 2H_2O + H_3PO_4$
E_2	16,0	75,4	$H_3PO_4 + H_4P_2O_7$
L_1	29,35	66,35	$2H_3PO_4 \cdot H_2O$
L_2	38,85	72,4	H_3PO_4
L_3	54,3	79,8	$H_4P_2O_7$, модификация I
L_4	71,5	79,76	$H_4P_2O_7$, модификация II

Удельная теплоемкость растворов фосфорной кислоты [17]:

$t, ^\circ\text{C}$	$\text{H}_3\text{PO}_4, \%$	$c, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	$t, ^\circ\text{C}$	$\text{H}_3\text{PO}_4, \%$	$c, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$
20—100	2,0	4,17	19,3—118,2	65,0	2,47
20—100	10,3	3,92	19,5—120,0	70,0	2,38
20—100	20,0	3,65	19,8—130,0	75,0	2,27
20—100	30,0	3,35	19,8—140,0	80,0	2,17
20—100	40,0	3,02	20,9—150,0	85,0	2,06
20—100	50,0	2,74	21,6—160,0	90,0	1,99
20—100	60,0	2,49			

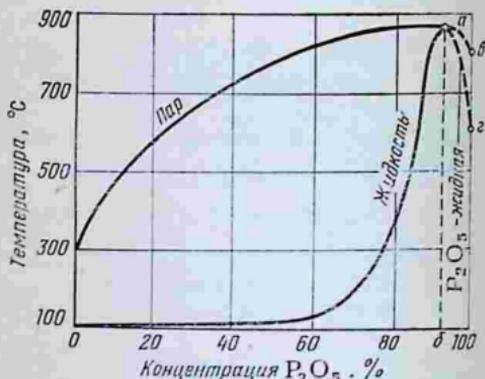
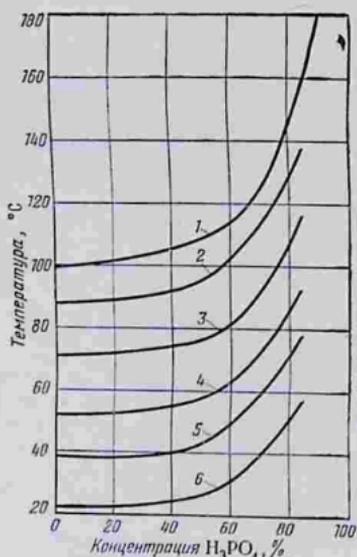


Рис. VI-7. Температуры кипения растворов фосфорных кислот и состав пара при давлении 101,3 кПа [18]:

a — температура кипения азеотропной смеси (864 $^\circ\text{C}$);
 b — состав азеотропной смеси (92,4% P_2O_5);
 a, z — температура кипения стабильной (a) и метастабильной (z) формы P_2O_5 .

Рис. VI-6. Температуры кипения растворов фосфорной кислоты [18]:

Кривая 1 2 3 4 5 6
 Давление, кПа. 101,3 66,6 33,3 13,3 6,7 2,7

Теплота образования H_3PO_4 по реакции:

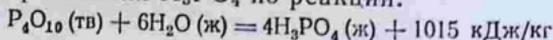


Таблица VI.9

Плотность (в $\text{кг}/\text{м}^3$) растворов фосфорной кислоты [17]

Концентрация, %		Температура, $^\circ\text{C}$				Концентрация, %		Температура, $^\circ\text{C}$			
H_3PO_4	P_2O_5	15	25	50	80	H_3PO_4	P_2O_5	15	25	50	80
10	7,2	1055	1052	1037	1024	60	43,4	1429	1422	1398	1384
20	14,5	1116	1113	1096	1083	70	50,7	1527	1520	1494	1479
30	21,7	1184	1179	1161	1147	80	57,9	1635	1628	1600	1584
40	29,0	1258	1253	1233	1218	90	65,2	1753	1745	1718	1700
50	36,2	1339	1333	1311	1297	100	72,4	1882	1862	1845	1826

Теплота образования из простых веществ ($\Delta H^\circ 298$):

H_3PO_4 (ж) 12 966 кДж/кг
 H_3PO_4 (тв) 13 080 кДж/кг

Таблица VI.10

Давление паров (в кПа) над растворами фосфорной кислоты [17]

Концентрация, %		Температура, °С				Концентрация, %		Температура, °С			
H_3PO_4	P_2O_5	25	40	60	80	H_3PO_4	P_2O_5	25	40	60	80
10	7,2	3,02	7,23	19,62	46,45	60	43,4	1,72	3,79	10,78	26,30
20	14,5	2,96	6,96	18,97	44,73	70	50,7	1,08	2,66	7,52	18,92
30	21,7	2,87	6,48	17,80	41,96	80	57,9	0,42	1,44	4,12	10,90
40	29,0	2,65	5,80	16,04	37,97	90	65,2	0,22	0,26	0,90	2,66
50	36,2	2,27	4,90	13,67	32,72						

Таблица VI.11

Динамическая вязкость (в мПа·с) растворов фосфорной кислоты [19]

Концентрация, %		Температура, °С							
H_3PO_4	P_2O_5	20	30	40	60	80	100	140	180
0	0	1,0	0,80	0,66	0,47	0,36	0,28	0,19	0,14
5	3,6	1,1	0,91	0,75	0,55	0,42	0,33	0,22	0,15
10	7,2	1,3	1,0	0,87	0,63	0,48	0,38	0,26	0,18
20	14,5	1,8	1,4	1,2	0,86	0,65	0,52	0,34	0,24
30	21,7	2,6	2,0	1,6	1,2	0,91	0,72	0,49	0,37
50	36,2	5,7	4,4	3,4	2,4	1,8	1,4	1,0	0,82
75	54,3	24	16	12	7,4	5,1	3,8	2,4	1,8
85	61,6	47	32	23	13	8,4	5,8	3,5	2,4
100	72,4	263	151	99	46	26	17	8,1	4,7

Таблица VI.12

Вязкость экстракционной фосфорной кислоты, полученной полугидратным методом [87]

Исходное фосфатное сырье	Состав фосфорной кислоты, %						Вязкость, мПа·с	
	P_2O_5	SO_3	MgO	R_2O_3	F	SiO_2	при 30°С	при 70°С
Апатитовый концентрат	36,9	0,36	—	0,53	2,18	0,06	5,7	2,5
То же	52,4	2,62	—	1,30	0,70	0,09	28,9	9,1
Фосфорит Каратау	30,0	5,52	2,22	1,16	1,10	0,24	5,4	2,3
То же	36,0	0,87	2,13	1,29	1,18	0,27	9,4	3,7
»	38,6	1,83	2,93	1,78	1,21	0,33	12,7	5,0
»	47,7	2,21	3,18	2,52	1,00	0,09	37,9	11,9
»	50,1	3,32	3,84	3,20	0,86	0,15	61,7	17,9
»	50,6	4,30	3,05	1,21	0,62	0,29	75,6	20,3

Примечание. При концентрации кислоты из фосфорита Каратау выше 54% P_2O_5 вязкость превышает 170 мПа·с.

Вязкость (в мПа·с) экстракционной фосфорной кислоты, полученной из концентрата чилийского фосфорита дигидратным способом [91]

Тип фосфорной кислоты	Концентрация, % P_2O_5	Температура, °C								
		20	30	40	50	60	70	80	85	90
Неупаренная	21,20	1,45	1,20	0,90	0,78	0,63	0,53	0,46	0,43	0,41
То же	21,90	1,52*	1,30	1,00	0,83	0,68	0,58	0,50	0,45	0,43
»	26,66	2,40*	2,00	1,40	1,12	0,95	0,87	0,78	0,74	0,70
Упаренная	41,10	72,00	48,00	30,00	20,00	12,00	10,00	8,00	—	6,00
То же	47,83	340,00	156,00	98,00	60,00	44,00	32,00	24,00	22,00	20,00

* Температура 22 °C.

Температура, при которой давление паров над фосфорной кислотой равно атмосферному [17], приведена ниже:

H_3PO_4 , %	40,0	70,0	79,4	93,3	97,5	100,0	108,7	110,4
P_2O_5 , %	29,0	50,7	57,5	67,6	70,7	72,4	78,7	80,0
t , °C	103	123	141	200	240	284	350	380

Теплота испарения воды из растворов фосфорной кислоты приведена ниже [17]:

H_3PO_4 , %	20,1	29,8	39,2	50,2	60,7	70,9	80,1	88,0
$\Delta H_{исп}^0$, кДж/моль	44,11	44,22	44,47	44,93	45,55	46,56	48,07	50,37
$\Delta H_{исп}^0$, кДж/моль	41,09	41,10	41,45	41,91	42,54	43,34	45,05	47,36

Ниже приведена теплота разбавления фосфорной кислоты [17], при 18 °C:

H_3PO_4 , %	$t_{разб.}$, кДж/кг	H_3PO_4 , %	$t_{разб.}$, кДж/кг	H_3PO_4 , %	$t_{разб.}$, кДж/кг
1	228	30	200	70	121
5	221	40	183	80	89
10	216	50	168	90	44
20	207	60	149	95	23

Температура и теплота смешения фосфорной и серной кислот при соотношении 0,93 моль H_2SO_4 и 1,2 моль H_3PO_4 [86] приведены в табл. VI.14, а теплоемкость и энтальпия смеси водных растворов этих кислот [105] — в табл. VI.15.

Физико-химические свойства полифосфорной кислоты

Полифосфорная (или суперфосфорная) кислота представляет собой смесь фосфорных кислот различной степени конденсации и различной молекулярной структуры (табл. VI.16, VI.17). Применяется она в качестве полупродукта (реагента) в производстве высококонцентрированных сложных удобрений.

Температура и теплота смешения фосфорной и серной кислот

Температура, °С			Теплота смешения, кДж/кг	Температура, °С			Теплота смешения, кДж/кг
исходных кислот		смеси кислот		исходных кислот		смеси кислот	
фосфорной	серной			фосфорной	серной		
Фосфорная кислота х. ч — 34% P ₂ O ₅ , серная кислота — 93% H ₂ SO ₄				Фосфорная кислота полугидратная — 34% P ₂ O ₅ , серная кислота — 93% H ₂ SO ₄			
20	20	70	44,0	20	40	70	40,6
52	20	92	39,8	40	40	86	40,6
69	20	106	40,2	60	40	98	36,8
86	20	118	38,9	80	50	114	34,8
20	40	78	47,7	82	40	115	35,6
45	40	90	37,3				
60	40	101	39,4				
76	40	112	37,7				
89	40	119	34,3				
Фосфорная кислота полугидратная — 34% P ₂ O ₅ , серная кислота — 93% H ₂ SO ₄				Фосфорная кислота полугидратная — 34% P ₂ O ₅ , серная кислота — 75% H ₂ SO ₄			
20	20	63	37,7	20	20	40	15,5
40	20	82	39,8	52	20	64	14,7
60	20	98	39,8	72	20	78	13,8
70	20	104	37,7	88	20	90	13,4
80	20	112	37,3	20	40	50	16,3
100	20	115	28,9	48	40	65	10,5
				70	40	82	10,5
				80	40	89	9,6
				89	40	95	10,5

Плотность полифосфорной кислоты при температуре 25 и 100 °С приведена ниже [17]:

H ₃ PO ₄ , %	101,0	104,4	108,7	112,8	116,5
P ₂ O ₅ , %	73,1	75,5	78,1	82,8	85,4
ρ ₂₅ , кг/м ³	1887	1938	1983	2055	2084
ρ ₁₀₀ , кг/м ³	1819	1870	1915	1988	2017

Динамическая вязкость полифосфорной кислоты и давление паров над этой кислотой [17] представлены в табл. VI.18 и VI.19.

Температура кипения полифосфорной кислоты [17] приведена ниже:

H ₃ PO ₄ , %	101,3	102,6	104,7	106,4	109,9	112,8	115,3
P ₂ O ₅ , %	73,4	74,3	75,8	77,1	79,6	81,7	83,5
t _{кип} , °С	250,3	281,6	305,8	337,6	418,0	501,1	536,0

Теплота растворения Q_{раств} полифосфорной (технической) кислоты [17] приведена ниже:

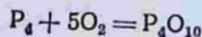
H ₃ PO ₄ , %	100,1	102,5	105,5	106,3	108,0	111,6	115,8
P ₂ O ₅ , %	72,5	74,3	76,5	77,1	78,4	80,8	83,9
Q _{раств} , кДж/моль	21,9	25,2	31,4	32,4	37,3	50,1	90,4

Теплоемкость и энтальпия смеси водных растворов H_3PO_4 и H_2SO_4 [105]

Состав смеси, %		Массовое отношение $\frac{H_3PO_4}{H_2SO_4}$	Мольное отношение $\frac{H_2O}{H_3PO_4+H_2SO_4}$	Удельная теплоемкость при 25 °С, кДж/(кг·К)	Энтальпия, кДж/моль
H_3PO_4	H_2SO_4				
31,0	0,20	155	12,00	3,31	1284,6
42,5	0,28		7,20	2,93	1283,3
62,0	0,40		3,28	2,27	1280,0
74,0	0,48		1,85	1,95	1276,6
31,0	1,00	31	11,50	3,10	1274,9
42,5	1,37		6,95	2,81	1272,4
62,4	2,00		3,20	2,27	1268,7
74,0	2,39		1,70	2,05	1265,3
31,0	2,00	15,50	11,10	3,18	1259,9
42,5	2,74		6,60	2,89	1259,0
62,2	4,10		3,06	2,20	1256,5
74,0	4,80		1,45	2,05	1252,3
27,0	4,80	5,65	11,80	3,10	1218,0
41,0	7,30		5,85	2,76	1217,6
53,5	9,50		3,20	2,39	1217,2
65,5	11,60		1,68	2,05	1215,1
25,0	7,30	3,34	11,30	2,90	1184,1
37,0	11,00		6,45	2,76	1187,9
47,0	14,00		3,50	2,39	1182,8
60,0	17,90		1,61	1,99	1181,2
21,4	10,50	2,00	11,50	3,13	1147,2
32,0	16,10		5,85	2,73	1129,2
41,9	21,00		3,20	2,29	1135,6
51,3	25,40		1,64	1,98	1135,9
16,0	16,00	1,00	11,55	3,36	1058,1
24,0	24,00		5,90	2,74	1058,5
31,5	31,50		3,19	2,30	1059,7
38,5	38,50		1,62	1,97	1088,6

Производство термической фосфорной кислоты

Термический способ производства фосфорной кислоты сводится к окислению (сжиганию) элементарного фосфора кислородом воздуха с последующей гидратацией образующегося фосфорного ангидрида. Суммарная реакция окисления фосфора:



На сжигание фосфора воздух вводят в избытке ($\alpha=1,75-2,0$). Отходящие газы содержат поэтому 10—13% (масс.) кислорода.

Таблица VI.16

Состав конденсированных фосфорных кислот

Кислота	Степень гидратации P_2O_5	Мольные отношения $H_2O : P_2O_5$	Концентрация, %	
			P_2O_5	H_3PO_4
Ортофосфорная H_3PO_4	$P_2O_5 \cdot 3H_2O$	3:1	72,4	100,0
Пирофосфорная $H_4P_2O_7$	$P_2O_5 \cdot 2H_2O$	2:1	79,8	110,0
Триполифосфорная $H_5P_3O_{10}$	$3P_2O_5 \cdot 5H_2O$	1,66:1	82,7	114,1
Тетраполифосфорная $H_6P_4O_{13}$	$2P_2O_5 \cdot 3H_2O$	1,5:1	83,9	115,8
Пентаполифосфорная $H_7P_5O_{16}$	$5P_2O_5 \cdot 7H_2O$	1,4:1	84,9	117,1
Гексаполифосфорная $H_8P_6O_{19}$	$3P_2O_5 \cdot 4H_2O$	1,33:1	85,6	118,1
Гептаполифосфорная $H_9P_7O_{22}$	$7P_2O_5 \cdot 9H_2O$	1,29:1	86,0	118,7
Октаполифосфорная $H_{10}P_8O_{25}$	$4P_2O_5 \cdot 5H_2O$	1,25:1	86,4	119,2
Нонаполифосфорная $H_{11}P_9O_{28}$	$9P_2O_5 \cdot 11H_2O$	1,22:1	86,6	119,5
Метафосфорная HPO_3	$P_2O_5 \cdot H_2O$	1:1	88,4	121,9

Таблица VI.17

Состав полифосфорной кислоты, полученной при упаривании ортофосфорной кислоты [17]

Концентрация, %		Содержание конденсированных кислот, % (от P_2O_5 общ.)								
P_2O_5	H_3PO_4	H_3PO_4	$H_4P_2O_7$	$H_5P_3O_{10}$	$H_6P_4O_{13}$	$H_7P_5O_{16}$	$H_8P_6O_{19}$	$H_9P_7O_{22}$	$H_{10}P_8O_{25}$	Высшие $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$
72,41	100,0	94,37	5,6	—	—	—	—	—	—	—
73,86	102,04	80,2	19,7	—	—	—	—	—	—	—
75,30	104,07	74,70	24,17	1,13	—	—	—	—	—	—
76,75	106,0	47,50	41,87	12,10	—	—	—	—	—	—
79,20	109,3	23,30	43,80	26,60	6,10	—	—	—	—	—
80,52	111,21	14,62	32,73	21,15	13,86	5,73	—	12,2	—	—
82,54	114,03	10,20	33,40	21,50	14,30	8,60	11,9	—	5,12	—
85,04	117,45	5,04	33,80	24,60	15,30	9,00	2,83	2,83	—	2,2
85,46	118,03	0,46	10,10	20,30	6,90	6,20	5,10	7,25	—	43,95

Таблица VI.18

Динамическая вязкость полифосфорной кислоты (в дПа·с)

Концентрация, %		Температура, °C									
P_2O_5	H_3PO_4	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
72,8	100,6	3,12	1,16	0,55	0,30	—	—	—	—	—	—
75,4	104,1	—	—	1,12	0,58	0,31	0,19	0,13	0,10	—	—
76,4	105,6	9,74	2,91	1,21	0,59	—	—	—	—	—	—
78,3	107,9	68,8	12,9	4,10	1,66	0,76	0,43	0,27	0,19	0,13	0,10
79,8	110,1	140,0	23,0	6,91	2,66	1,23	0,68	0,42	0,28	0,20	0,14

Давление паров над полифосфорной кислотой (в кПа)

Концентрация, %		Температура, °С							
P ₂ O ₅	H ₃ PO ₄	100	200	250	300	400	430	500	530
72,4	99,99	1,60	21,33	99,98	129,30	—	—	—	—
76,5	105,8	—	—	—	99,31	135,97	—	—	—
80,0	111,5	—	2,67	10,00	—	56,65	99,71	156,63	—
83,0	114,7	—	—	—	3,87	10,00	—	57,99	98,64

Температура горения фосфора 1800—2100 °С. При сжигании 1 кг фосфора выделяется 24 284 кДж тепла.

Гидратация фосфорного ангидрида протекает в несколько стадий с образованием конечного продукта — ортофосфорной кислоты в парообразном состоянии:



В производственных условиях гидратацию ведут водой или раствором фосфорной кислоты. До 80% паров фосфорной кислоты абсорбируются водой или циркулирующей фосфорной кислотой, остальное их количество остается в виде тумана и улавливается в электрофильтрах или скрубберах Вентури.

Ниже рассмотрены свойства исходного полупродукта производства ортотермической фосфорной кислоты — фосфора и важнейшего промежуточного продукта этого производства — фосфорного ангидрида.

Фосфор. Элементный фосфор (белый, или в технике — желтый ГОСТ 8986—75) получают в электрических печах при восстановлении углеродом фосфатов кальция, содержащихся в фосфатных рудах [3, 20, 21]. Фосфор используется в производстве термической ортофосфорной кислоты [17], фосфорного ангидрида, красного фосфора, хлоридов и сульфидов фосфора, фосфидов цинка, кальция, алюминия, бора и редких металлов.

Белый фосфор ядовит, на воздухе самовоспламеняется. Во избежание окисления его хранят под водой.

Плотность (в кг/м³) модификаций твердого фосфора [19] приведена ниже:

Белый, кристаллический, α	1828	Красные II—VI, кристаллические	2310
Белый, кристаллический, β	1880	Черный, аморфный	2250
Красный I, аморфный	2160	Черный, кристаллический	2690

Физические константы твердого белого и жидкого фосфора приведены ниже [17]:

Твердый фосфор

Плотность (в интервале 10—280 °С),

кг/м³ (1,7862—9,195·10⁻⁴)·10³

Температура плавления, °С:

при 98,1 кПа 44,1

при 29 430 кПа 52,8

Растворимость*, г/100 г воды	0,003
Давление пара, Па:	
при 20 °С	3,3
при 45 °С	25,3

Жидкий фосфор

Плотность (при температуре плавления), кг/м ³	1749
Температура кипения (при давлении 101,3 кПа), °С	280,5
Давление пара, Па:	
при 50 °С	34,7
при 100 °С	474,5
при 200 °С	16·10 ³
при 299 °С	146·10 ³
при 527 °С	5572·10 ³
Динамическая вязкость (при температуре плавления), мПа·с	1,33

* Хорошо растворим в сероуглероде, бензоле, толуоле.

Термические константы фосфора [17] приведены ниже:

Удельная теплота плавления, кДж/кг	20,9
Удельная теплота испарения, кДж/кг:	
при температуре плавления	437
при 100 °С	425
при 200 °С	406
при 300 °С	385
при 600 °С	331
Мольная теплоемкость (C _p), кДж/моль (моль·К):	
твердого	(13,615+2,872·10 ⁻² ·T)·4,19
жидкого	(24,151+11,932·10 ⁻³ T— —3,927·10 ⁻⁵ T ²)·4,19
газообразного	6,086·4,19
Теплопроводность, ГВт/(м·К):	
при 20 °С	1063·4,19
при 40 °С	1624·4,19
при 60 °С	1956·4,19
при 80 °С	2313·4,19

Фосфор в парообразном состоянии до температуры 750 °С является четырехатомным. При температуре выше 750 °С начинается диссоциация его молекулы: $P_4(\text{газ}) \rightleftharpoons 2P_2(\text{газ})$.

Фосфорный ангидрид является продуктом окисления (сжигания) фосфора в производстве термической фосфорной кислоты. Пары фосфорного ангидрида полимеризованы и отвечают по своему составу удвоенной молекуле: $2P_2O_5 \rightarrow P_4O_{10}$. В кристаллическом состоянии применяется в качестве осушающего и дегидратирующего агента.

Твердый фосфорный ангидрид существует в нескольких модификациях, которые имеют плотность по различным данным от 2210 до 3050 кг/м³ [17]. Теплота образования ($\Delta H_{\text{образ}}$) P_4O_{10} в газообразной форме составляет 2876,5 кДж/моль. Мольная теплоемкость (C_p) газообразного P_4O_{10} при 360—1000 °С равна 308,2 Дж/(моль·К).

Стадии производства термической фосфорной кислоты перечислены ниже:

1) сжигание жидкого фосфора в кислороде воздуха (с выделением тепла);

- 2) охлаждение газов, гидратация P_2O_5 и абсорбция H_3PO_4 ;
- 3) улавливание туманообразной H_3PO_4 .

Охлаждение газов, осуществляемое одновременно с гидратацией и абсорбцией (стадия 2), может проводиться по следующим вариантам технологических систем: 1) испарительные — с отнятием

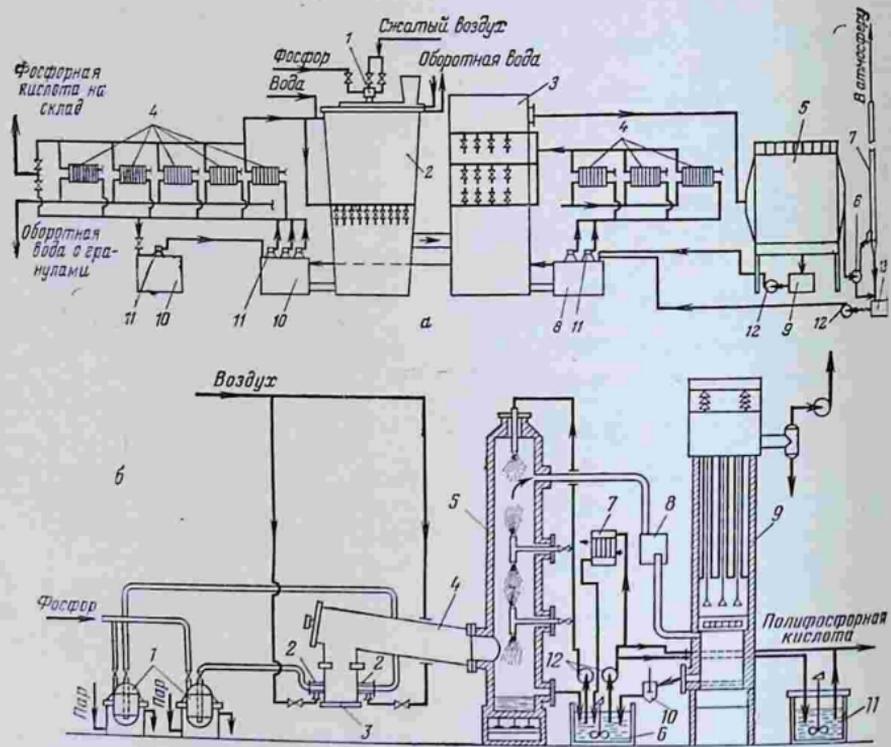


Рис. VI-8. Схемы производства термической фосфорной кислоты:

а — ортофосфорной (двухбашенная схема): 1 — форсунка для фосфора; 2 — башня сжигания фосфора; 3 — башня гидратации; 4 — пластинчатые теплообменники; 5 — электрофильтр; 6 — хвостовой вентилятор; 7 — дымовая труба; 8 — сборник фосфорной кислоты башни гидратации; 9 — сборник фосфорной кислоты электрофильтра; 10 — сборники циркуляционной фосфорной кислоты; 11 — погружные насосы; 12 — центробежные насосы; 13 — сборник конденсата;

б — полифосфорной: 1 — расходные баки для фосфора; 2 — форсунки для жидкого фосфора; 3 — циклонная камера сжигания фосфора; 4 — радиационный теплообмен для охлаждения продуктов сгорания фосфора; 5 — башня абсорбции пятиокиси фосфора; 6 — циркуляционный сборник полифосфорной кислоты; 7 — теплообменник для охлаждения циркуляционной кислоты; 8 — каплеуловитель; 9 — электрофильтр; 10 — мерник кислоты; 11 — сборник производственной полифосфорной кислоты; 12 — насосы.

тепла за счет испарения разбрызгиваемой воды; 2) циркуляционные — с передачей тепла сгорания фосфора циркулирующей (орошающей) фосфорной кислоте, с последующим охлаждением кислоты в водяных холодильниках; 3) теплообменные — с передачей тепла сгорания фосфора через стенки к воде.

Тепловая эффективность вариантов охлаждения газов, образующихся при сжигании фосфора [17], показана ниже:

Вариант	Способ передачи тепла	Количество отнимаемого тепла, кДж
Испарительный	Нагревание и испарение 1 кг воды и перегрев пара до 200 °С	3014,6
Циркуляционный	Нагревание 1 кг циркулирующей фосфорной кислоты от 30 до 80 °С	108,9
Теплообменный	Охлаждение водой в выносных теплообменниках 1 кг фосфорной кислоты (вода нагревается с 20 до 40 °С)	83,7

Наиболее эффективно охлаждение газов испаряемой водой. Однако за счет испарения воды увеличивается общий объем газов, что вызывает увеличение габаритов фильтров и скрубберов и мощности вентилятора [88]. Наибольшее распространение в СССР получили циркуляционные системы. Внедряются высокоэффективные испарительно-теплообменные системы, пригодные для мощных установок, способных производить одновременно ортофосфорную и полифосфорную кислоты.

На рис. VI-8, а представлена [22] технологическая схема производства термической фосфорной кислоты циркуляционным двухбашенным способом с электрофильтром ГПФ-22-9. Производительность такой системы по сжигаемому фосфору 2,5 т/ч и более. Применяются менее мощные системы с одной башней и электрофильтром ГПФ-7-9 (мощность около 1 т/ч по фосфору). При замене электрофильтра скруббером Вентури производительность однобашенных циркуляционных систем может быть увеличена до 2 т/ч по фосфору.

Разработана [17, 85] система для получения 75—86%-ной (по P_2O_5) полифосфорной кислоты, отличающаяся применением водоохлаждаемой горизонтальной цилиндрической камеры сжигания, работающей с высокой интенсивностью (рис. VI-8, б). Продукты сжигания фосфора орошаются в башне гидратации циркулирующей полифосфорной кислотой, охлаждаемой в выносных пластинчатых теплообменниках. Кратность циркуляции полифосфорной кислоты 40—60. В башне абсорбируется до 95% фосфорной кислоты, остатки ее конденсируются в виде тумана и улавливаются в электрофильтре. Выбрасываемые вентилятором отходящие газы содержат следы P_2O_5 .

Технологический режим производства термической фосфорной кислоты в циркуляционных системах [22] представлен ниже:

Производительность системы, т/ч сжигаемого фосфора	2,5	3,2
Интенсивность сжигания фосфора, кг/(м ³ ·ч)	14,1	18,1
Давление расплавленного фосфора, подаваемого в форсунку, кПа	294—392	294—392
Расход воздуха, м ³ /ч:		
в центральной части форсунки	300	500
вторичного	400	700
Температура орошающей циркуляционной фосфорной кислоты, °С:		
в башне сжигания:		
на входе	46	51

на выходе	72	78
в башне охлаждения:		
на входе	23	27
на выходе	38	46
Температура газа, °С:		
на выходе из башни сжигания	85	100
перед электрофильтром	42	56
Расход орошающей циркуляционной фосфорной кислоты, м ³ /ч:		
на охлаждение форсунки	200—350	200—350
на охлаждение поверхности башни сжигания	350—400	300—400
в башне охлаждения	150	150
Концентрация фосфорной кислоты, % Н ₃ Р ₀ ₄ :		
в башне охлаждения	45	57
после электрофильтра («коттрельная» кислота)	37	42
производственной	73	73
Разрежение, Па:		
после башни сжигания	2000	2267
после башни охлаждения	8000	9331
после электрофильтра	14 663	15 996
Содержание в отходящих газах кислорода:		
% (масс.)	12,5	11
Р ₂ О ₅ , мг/м ³	45	50

Основная аппаратура. Башня сжигания фосфора двухбашенной системы показана на рис. VI-9 [22]. Форма башни обеспечивает равномерный сток циркулирующей кислоты по ее стенам. Высота башни 13,25 м, средний диаметр 5 м. Кожух из углеродистой стали футерован полиизобутиленом, диабазовой плиткой и кислотоупорным кирпичом (на заматке «арзамит»). Крышка башни выполнена из стали ОХ23Н28М3Д3Т и охлаждается водой. Полезный объем башни 177 м³.

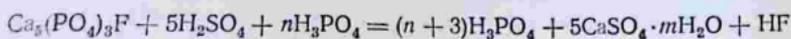
Башня гидратации (охлаждения) — цилиндрическая из углеродистой стали высотой около 15 м, диаметром 3,2 м футерована так же, как и башня сжигания. В башне установлены в 3 яруса 28 форсунок для подачи до 150 м³/ч фосфорной кислоты. Она имеет 2 ряда насадок колец Рашига размером 50×50 мм (верхний слой высотой 0,5 м, нижний — 1,5).

Расходные нормы на 1 т 100%-ной термической фосфорной кислоты для двухбашенной системы [22] приведены ниже:

Фосфор, т	0,32
Перманганат калия, кг	0,00015
Пар, МДж	1,05
Электроэнергия, МДж	432
Вода, м ³ :	
свежая	200
оборотная	120
Сжатый воздух, м ³	200

Производство экстракционной фосфорной кислоты

Основы технологического процесса [2, 8, 13, 23—37]. В производстве экстракционной фосфорной кислоты природные фосфаты разлагаются смесью серной и фосфорной кислот по общему уравнению



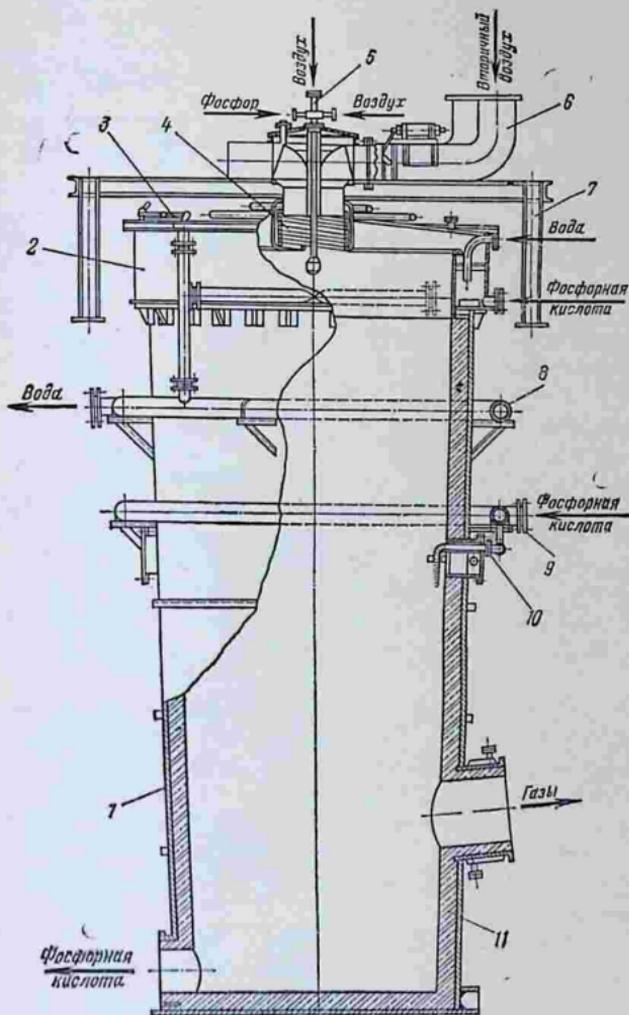


Рис. VI-9. Башня сжигания фосфора двухбашенной системы:

1 — кожух; 2 — переливная чаша с крышкой; 3 — люк; 4 — трехходовый змеевик; 5 — форсунка для сжигания фосфора; 6 — система подвода воздуха на горение; 7 — опора; 8 — коллектор воды; 9 — коллектор кислоты; 10 — форсунка каскадная; 11 — футеровка.

В зависимости от температуры процесса разложения и содержания в жидкой фазе реакционной пульпы H_3PO_4 и примесей может осаждаться ангидрит ($m=0$), полугидрат ($m=0,5$) или дигидрат ($m=2$) сульфата кальция. В соответствии с этим различают ангидритный, полугидратный и дигидратный процессы. Наиболее распространен дигидратный. На ряде заводов освоен полугидратный процесс. Ангидритный процесс еще не получил применения.

Условия разложения фторапатита показаны ниже:

Тип процесса	Температура, °C	Концентрация P_2O_5 в жидкой фазе, %	Тепло реакции, кДж/моль
Дигидратный	70—80	25—32	384,4
Полугидратный	95—100	38—48	371,0

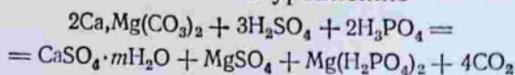
Примеси соединений Mg, Fe, Al в жидкой фазе замедляют превращение дигидрата сульфата кальция в полугидрат и смещают кристаллизацию дигидрата в область более высоких температур [30].

Частичная нейтрализация первого иона водорода H_3PO_4 аммиаком смещает кристаллизацию дигидрата в область более высоких концентраций P_2O_5 (до 38—40%) в жидкой фазе [31]. Полугидрат сульфата кальция при понижении концентрации P_2O_5 в жидкой фазе стабилизируется в присутствии растворов аммиака, карбонатов аммония или натрия и других соединений. При гидроудалении полугидрат стабилизируется гидроокисью кальция. Вероятно применение в этом случае также карбоната кальция [83].

Главные стадии производства экстракционной фосфорной кислоты:

- 1) разложение фосфата серной кислотой в фосфорнокислой среде (смесь оборотной фосфорной кислоты и промывного раствора) с промежуточным охлаждением реакционной смеси (пульпы);
- 2) отделение фосфорной кислоты от осадка сульфата кальция на вакуум-филтре с противоточной промывкой сульфата кальция водой (часть отфильтрованной фосфорной кислоты является продукцией, часть ее возвращается на разложение фосфата вместе с промывным раствором).

Примеси нефелина в апатитовом концентрате, глауконита и окислов железа в фосфоритах разлагаются кислотами, выделяя в раствор ионы Na^+ , K^+ , Fe^+ , Al^{3+} , SiF_6^{2-} . Карбонаты кальция и магния реагируют с кислотами по уравнению



Газообразная CO_2 образует в реакторах пену, нарушающую разложение фосфата. Для предотвращения этого применяют реагенты — пеноподаватели (например, 2%-ный водный раствор СВ-102 и др.) [96]. Изучено предварительное прокалывание фос-

форитного сырья Каратау для термического разложения карбонатов [35].

Окислы железа способны образовывать пересыщенные растворы фосфатов, из которых при хранении фосфорной кислоты выпадает осадок типа $\text{FeH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, уменьшая степень извлечения P_2O_5 в раствор. В связи с этим фосфатное сырье, содержащее более 7—8% Fe_2O_3 (по отношению к P_2O_5) считается недостаточно пригодным для переработки в экстракционную фосфорную кислоту.

Фосфатное сырье разлагается кислотами с высокой скоростью (за 1—1,5 ч при интенсивном перемешивании и достаточной текучести реакционной смеси). Стехиометрический расход серной кислоты для фосфатного сырья с небольшим содержанием соединений магния определяется по содержанию CaO :

$$[\text{CaO}] \cdot \frac{98}{56} = [\text{CaO}] \cdot 1,75$$

Для магниевых фосфатов учитывается также содержание MgO :

$$[\text{MgO}] \cdot \frac{98}{40,3} = [\text{MgO}] \cdot 2,43$$

Высокая производительность вакуум-фильтров (разрежение 80—87 кПа) достигается при осаждении крупнокристаллического (удельная поверхность 0,06—0,2 м²/г) сульфата кальция.

В производстве создаются следующие условия, уменьшающие возможность получения сильно пересыщенных по сульфату кальция растворов фосфорной кислоты, что замедляет кристаллизацию и способствует росту кристаллов:

1) непрерывное поступление реагентов в реактор и отвод из него реакционной смеси и циркуляция фосфорной кислоты, разбавляющей поступающую в жидкую фазу серную кислоту;

2) внешняя циркуляция реакционной смеси из последнего реактора в первый при разложении в системе из нескольких реакторов малого объема и внутренняя циркуляция посредством интенсивного перемешивания при проведении процесса в одном-двух реакторах большого объема в течение 4—7 ч;

3) оптимальная концентрация свободной серной кислоты в жидкой фазе реакционной смеси, например 1,5—2,5% SO_3 для дигидратного и 0,4—1,2% SO_3 для полугидратного процесса при переработке апатитового концентрата;

4) совместное присутствие в жидкой фазе H_2SiF_6 и ионов Al^{3+} , понижающих степень пересыщения раствора сульфатом кальция, что замедляет скорость кристаллизации и приводит к укрупнению его кристаллов.

Отвод тепла реакции разложения фосфата и регулирование температуры в реакторах производится следующими способами:

1. В дигидратном процессе при производстве фосфорной кислоты концентрация 25—32% P_2O_5 применяется 55—60%-ная серная кислота, которая получается

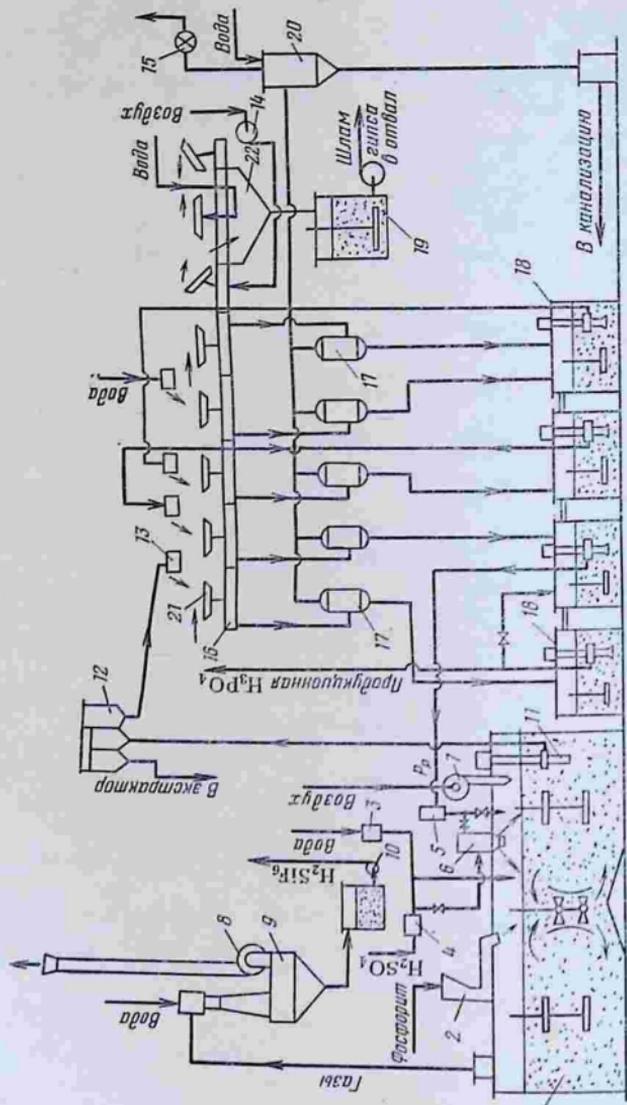


Рис. VI-10. Схема производства экстракционной фосфорной кислоты дигидратным способом:

1 — экстрактор; 2 — дозатор фосфатного сырья; 3-5 — жикатели концентрированной серной кислоты и оборотной фосфорной кислоты; 6 — смеситель для отсоса газов; 7 — вентилятор для отсоса газов из экстрактора; 8 — вентилятор для отсоса газов; 9 — абсорбер фтористых газов; 10 — центробежный насос; 11 — порожнический насос; 12 — дозатор пульпы; 13 — питающий лоток; 14 — вентилятор; 15 — вакуум-насос; 16 — карусельно-лотковый вакуум-фильтр; 17 — вакуум-бункер; 18 — сборники фильтратов; 19 — сборник гипсового шлама; 20 — барометрический конденсатор; 21 — буфер для фосфорной; Р — раствор разбавления.

разбавлением водой более концентрированной кислоты. Горячая разбавленная серная кислота охлаждается в водяных теплообменниках; поступая на экстракцию, она отводит часть тепла реакции разложения фосфата. Тепло реакции дополнительно отнимается охлаждением циркулирующей пульпы в вакуум-испарителе (разрежение около 80 кПа) или подачей вентилятором атмосферного воздуха над зеркало пульпы в реакторе. На 1 т апатитового концентрата удаляется всего 280—350 кг водяных паров. На небольших установках осуществляется также барботирование атмосферного воздуха через верхний слой пульпы в реакторе.

2. В производстве концентрированной фосфорной кислоты (полугидратный процесс) контактная серная кислота предварительно смешивается с оборотной фосфорной кислотой. Тепло разбавления отнимается охлаждением смеси в вакуум-испарителе.

Технологическая схема дигидратного способа производства экстракционной фосфорной кислоты представлена на рис. VI-10. На современных заводах производство фосфорной кислоты должно осуществляться без жидкостных стоков для защиты водных бассейнов от вредных загрязнений [104].

В табл. VI.20 приведен технологический режим осуществленных или внедряемых в СССР производств экстракционной фосфорной кислоты из различного фосфатного сырья [2, 8, 12, 13, 23—31, 36, 37, 84, 89], а в табл. VI.21 дан химический состав типичных образцов экстракционной фосфорной кислоты [2, 8, 12, 13, 23—29, 36, 37, 89, 93].

Ниже рассмотрены некоторые варианты дигидратного и полугидратного процессов получения экстракционной фосфорной кислоты, применяемых или осваиваемых в отечественной промышленности и за рубежом.

В дигидратном процессе разложения богатых руд фосфорита Каратау использовано влияние примеси MgO на стабилизацию гипса при температуре до 100 °C (Алмалыкский химический завод). Разработан также дигидратный способ с получением фосфорной кислоты концентрации 38—40% P_2O_5 за счет частичной нейтрализации аммиаком H_2PO_4 в растворе разбавления [31].

Особенности полугидратного способа НИУИФ — Гипрохима: а) стабилизация полугидрата сульфата кальция в присутствии аммиака, добавляемого к промывным фильтратам (на практике не получило распространения); б) предварительное смешение в скоростном или объемном смесителе концентрированной (93%-ной) серной кислоты с оборотным раствором фосфорной кислоты (при этом вследствие повышения температуры смеси до 115—120 °C в газовую фазу выделяется 40—45% фтора); в) регулирование температуры процесса разложения фосфата охлаждением до 80 °C обесфторенной смеси кислот в вакуум-испарителе; г) применение четырехфильтратной противоточной схемы промывки фосгофиса.

Полугидратный способ ЛТИ им. Ленсовета, ЛенНИИГипрохима и Винницкого химического комбината сводится к следующему. В первой стадии процесса апатитовый концентрат за 1,2—1,7 ч разлагается при температуре 90—95 °C 3,5—4-кратным [от стехиометрической нормы на образование $Ca(H_2PO_4)_2$] количеством фосфорной кислоты (концентрация 45—48% P_2O_5 и до 0,4% H_2SO_4 своб.). Для осаждения 50% фтора в виде Na_2SiF_6 вводится кальцинированная сода.

Во второй стадии процесса к монокальцийфосфатной пульпе при 95—100 °C добавляется H_2SO_4 (в смеси с промывным фильтратом, содержащим 34—35% P_2O_5). При этом происходит образование H_3PO_4 и $CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$. В пульпе поддерживается отношение Ж : Т = (2,5—3) : 1, в жидкой фазе (45—50% P_2O_5) свободная H_2SO_4 отсутствует.

Твердую фазу отделяют на ленточном вакуум-фильтре с противоточной промывкой, производительность фильтра 1300—1500 кг/(м²·ч) сухого осадка. Продукционная фосфорная кислота содержит 45—48% P_2O_5 ; 0,1—0,2% CaO; 0,5—0,7% F; 0,2—0,4% SO_3 ; 1,2% (Fe, Al)₂O₃.

Полугидратный способ Красноуральского медеплавильного комбината и Уральского политехнического института предусматривает разложение апатитового концентрата в 4-реакторной установке без охлаждения серной кислоты или пульпы в реакторах при температуре кипения (104—107 °C). В жидкой фазе пульпы поддерживается концентрация свободной H_2SO_4 14—25 г/л SO_3 . Производительность ленточного вакуум-фильтра 800—1200 кг/(м²·ч) сухого осадка. Продукционная фосфорная кислота содержит 30—37% P_2O_5 .

Концентрация H_2SO_4 (своб.) в жидкой фазе пульпы, %	1,5—2,5	3—4	1,5—2,5	2—3	2,6—3,3	2,7—3	0,4—1,2	0,6—1	—
Отношение Ж:Т в пульпе	(2,5—3):1	2,5:1	(2,0—2,5):1	2,4:1	(2—3):1	2:1	(2—2,5):1	(2,5—3):1	—
Концентрация производной фосфорной кислоты, % P_2O_5	28—32	20—24	23—25	20—22	22—26	20—22	42—48	38—42	38—42
Коэффициент разложения фосфата, %	97,5—98	96	97	95—96	97—98	95—97	97—98	96—97	—
Съем P_2O_5 с 1 м ³ объема реакторов, кг/ч	18—20	9—10	15,8—18,4	11—13,5	13—14	10—11	26—27	18—19	19—21
Удельная поверхность фосфогипса, м ² /г	0,18—0,25	—	—	—	—	—	0,07—0,09	0,09—0,11	0,09—0,11
Расход воды на промывку фосфогипса, л/г сухого осадка	1200	1200	1150	870	—	1000	520	—	—
Температура воды для промывки фосфогипса, °С	55—60	55—65	55—65	80—85	—	80—85	70	—	—

Продолжение табл. VI.20

Показатели	Дигидратный процесс						Полугидратный процесс		
	апатитовый флотконцентрат	фосфориты Карагау		активированный флотконцентрат	кингисептский флотконцентрат	активированный флотконцентрат (Чилийского месторождения)	апатитовый флотконцентрат	флотконцентрат фосфоритов Карагау	кингисептский флотконцентрат
		флотконцентрат	фосфоритная мука сухого помола						
Степень отмытки P_2O_5 , %	99	96	98	97—98	—	97—99	99	90—95	—
Съем фосфорита с 1 м ² поверхности фильтра, кг/ч сухого осадка	650	600	900—1000	480—580	500	600	1300	800—900	1000
Съем P_2O_5 в клосте с 1 м ² поверхности фильтра, кг/ч	180—200	105	155—184	77—90	110—120	85	360—390	180—200	200—220
Выход сухого фосфорита (гипсовое число), т/т фосфата	1,60	1,50	1,50	1,45	1,50	1,40	1,40	—	—
Выход H_2SiF_6 (100%-ной), кг/т P_2O_5	28—49	—	—	—	—	—	42—45	30—37	35—45

Химический состав экстракционной фосфорной кислоты

Фосфатное сырье	Содержание, %						Плотность, кг/м ³	
	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃		F
Дигидратный процесс								
Апатитовый флотконцентрат	28—32	1,8—2,8	0,2—0,4	—	0,8—1,1	0,5—1,0	1,5—1,9	1320
Флотационный концентрат Карагау	22—23	3,5—5,0	0,5	1,9—2,0	0,9—1,5	—	1,7—2,1	1280—1300
Фосфорит Карагау сухого помола «богатый»	23,5	3,1	1,1	1,7	0,7	0,3	1,8	—
«бедный»	20—22	2—3	0,3—0,6	1,8—2,3	0,5—0,7	0,7—1,0	1,4—1,7	1270—1300
Кингисеппский флотконцентрат	22—26	3—3,5	0,2	1,2—2,3	1,3—1,9	—	1,7—1,9	1330
Актюбинский (Чилисайский) флотконцентрат	21,5	3,0	0,4	0,7	0,9	1,2	1,2	1300
Полугидратный процесс								
Апатитовый флотконцентрат	42—48	0,2—0,4	0,1—0,2	—	1,2	1,2	0,5—0,7	1450—1470
Флотконцентрат Карагау	38,7	0,6—1,0	0,7	2,3	1,0	—	1,2	1470
Кингисеппский флотконцентрат	36—42	0,3—1,5	—	3—3,5	1,8—2,5	—	0,4—1,2	—

Установлена (авт. свид. СССР № 483347, 1975) возможность интенсификации производства экстракционной фосфорной кислоты как дигидратным, так и полугидратным способами посредством осуществления процессов разложения фосфата и кристаллизации сульфата кальция в двух реакторах, в каждом из которых создаются оптимальные условия для этих процессов.

В первом реакторе ведется разложение фосфатного сырья серной и оборотной фосфорной кислотами при 65—70 °С для дигидратного и 85—90 °С для полугидратного способов. Поддерживается относительно небольшой избыток SO_2 в жидкой фазе пульпы. Сюда же из вакуум-испарителя поступает поток циркулирующей пульпы.

Во втором реакторе пульпа перемешивается менее интенсивно, здесь поддерживается температура на 5—15 °С ниже, чем в первом, для ускорения снятия остаточного пересыщения раствора сульфатом кальция добавляется небольшое количество серной кислоты. На этой стадии образуются более однородные кристаллы, что увеличивает скорость фильтрования и эффективность промывки сульфата кальция, при этом производительность реакторов и фильтров возрастает на 15% и выход P_2O_5 увеличивается на 0,5—0,8%.

В результате исследований по химическому обогащению магнезионосных фосфоритов Каратау ЛенНИИгипрохимом разработано и осваивается [108] усовершенствование дигидратного процесса переработки рядовых фосфоритных руд этого месторождения по способу, основанному на селективном выщелачивании карбоната магния циркулирующим раствором сульфата аммония в смеси с серной и фосфорной кислотами, вводимых из расчета на связывание CaO в виде сульфата и MgO в виде мономагнезиофосфата (способ назван $\text{CaO} - \text{SK}$).

Влажная, обезмагнеженная на 60—70% фосфоритная мука поступает на сернокислотную экстракцию при температуре 95 °С. Этот способ позволяет перерабатывать на экстракционную фосфорную кислоту фосфорит, содержащий на единицу P_2O_5 до 15% MgO и до 10% R_2O_3 с технологическими показателями, близкими к показателям для «богатых» фосфоритов Каратау.

После отделения на фильтре фосфоритной муки раствор смешивается с фосфорной кислотой до отношения $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{MgO} = 2,5 : 1$ и аммонизируется (до pH 7), при этом выпадает осадок магнезиоаммонийфосфата, который отфильтровывается, гранулируется и высушивается. В качестве полезного отхода получается удобрение, содержащее около 20% P_2O_5 в лимоннорастворимой форме и до 4% медленнодействующего азота.

За рубежом применяются многие способы производства экстракционной фосфорной кислоты, отличающиеся последовательной кристаллизацией полугидрата и дигидрата сульфата кальция (полугидратно-дигидратный способ) или дигидрата и полугидрата (дигидратно-полугидратный способ). Главное назначение осуществляемой перекристаллизации кристаллогидратов сульфата кальция — уменьшение количества неотмываемого P_2O_5 в фосфогипсе, что на 2—2,5% повышает выход P_2O_5 [23] и способствует использованию фосфогипса в производстве вяжущих (см. с. 177).

Типичными способами первой группы являются процессы японских фирм «Митцубиси», «Ниссан» и др. В процессе разложения фосфата осаждается полугидрат сульфата кальция, который затем перекристаллизуется в дигидрат при температуре 60—65 °С и концентрации жидкой фазы 30—32% P_2O_5 в течение длительного времени в реакторах большой емкости. Для ускорения роста кристаллов гипса добавляется активная SiO_2 . Гипс не содержит включений P_2O_5 в кристаллическую решетку. Получается товарная фосфорная кислота концентрации около 32% P_2O_5 .

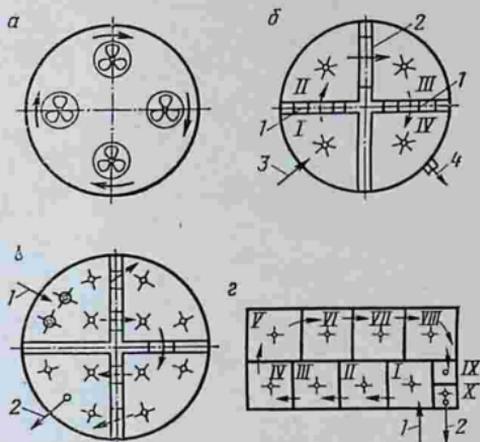
В дигидратно-полугидратных процессах («Прейон» и др.) на стадии разложения кристаллизуется гипс (при температуре 70—80 °С и концентрации жидкой фазы 33—38% P_2O_5 без большого избытка H_2SO_4 своб.). В сепараторе отделяют мелкие кристаллы гипса вместе с большей частью жидкой фазы, а сгущенный осадок с крупными кристаллами гипса поступает в декантатор, слив жидкой фазы с которого является продукционной кислотой концентрации 35—37% P_2O_5 . Мелкие и выделенные в декантаторе крупные кристаллы гипса перекристаллизовывают в полугидрат в растворе 20—26%-ной по P_2O_5 фосфорной и 10—20%-ной серной кислот при температуре 75—85 °С. Образующиеся крупные кристаллы полу-

гидрата не содержат включений P_2O_5 , поэтому они пригодны для непосредственной переработки на вяжущие.

Основная аппаратура [2, 32, 33]. Основные аппараты — реакторы для разложения фосфата. Применяются реакторы различной конструкции и емкости: цилиндрические односекционные баки (с одной мешалкой), соединенные перетоками в батарее из четырех реакторов; цилиндрические двух- и четырехсекционные баки с одной или несколькими мешалками в каждой секции (в зависимости от объема они соединены в батареи или работают как однобаковые); прямоугольные многосекционные (однобаковые).

Рис. VI-11. Схемы реакторов для разложения фосфата в производстве экстракционной фосфорной кислоты (римскими цифрами обозначены номера секций):

а — цилиндрический односекционный; *б* — цилиндрический четырехсекционный с одной мешалкой в каждой секции (1 — нижний переток; 2 — верхний переток; 3 — линия подачи реагентов; 4 — линия отвода пыли); *в* — цилиндрический четырехсекционный с тремя мешалками в каждой секции (1 — линия подачи реагентов; 2 — линия отвода пыли); *г* — прямоугольный десятисекционный с одной мешалкой в каждой секции (1 — линия подачи реагентов; 2 — линия отвода пыли).



Мощность современных отечественных установок производства экстракционной фосфорной кислоты (110—125 тыс. т P_2O_5 в год) обеспечивается работой одного прямоугольного реактора с 8-ю основными и 2-я дополнительными секциями (рис. VI-11). Мешалки расположены в центре каждой секции. Реагенты вводятся непрерывно в секцию I, а образующаяся пыль перетекает зигзагообразно через чередующиеся нижние и верхние перетоки между секциями. Секция IX служит для перекачки погружным насосом циркулирующей пыли в вакуум-испаритель, а из секции X продукционная пыль погружным насосом подается на вакуум-фильтр. Рабочая емкость такого реактора 730 м³.

Внедряется новый тип реактора объемом 850 м³. Два двоядных реактора обеспечивают мощность установки 250—350 тыс. т P_2O_5 в год при переработке апатитового концентрата и 136 тыс. т P_2O_5 в год при разложении бедного фосфоритного сырья. Реакторы футерованы изнутри кислотоупорными материалами. Мешалки изготовляются из легированной стали марки ОХ23Н28МЗД3Т (ЭИ-943) с покрытием резиной верхней части вала, подвергающейся воздействию фтористых газов.

Фильтрация пыли и промывка фосфогипса производится по противоточной схеме, основанной на принципе отмывки горячей чистой водой (температура 60—95 °С) фосфогипса, предварительно уже промытого промывными фосфорнокислыми растворами. На рис. VI-12 показана конструкция ленточного вакуум-фильтра с рабочей фильтрующей поверхностью 10 м². Такой фильтр применяется на небольших (до 15 000 т/год P_2O_5) фосфорнокислотных установках. На современных крупных установках фильтрация и промывка фосфогипса производится на карусельных лотковых вакуум-фильтрах с рабочей поверхностью 40 м² (внедряются и проектируются фильтры с поверхностью 80 и 160 м²). Принцип работы карусельного фильтра ясен из рис. VI-13, а схема установки для фильтрации — из рис. VI-10.

Для фильтрации горячей фосфорной кислоты применяют химически стойкие и механически прочные ткани из синтетических волокон. Промытый фосфогипс

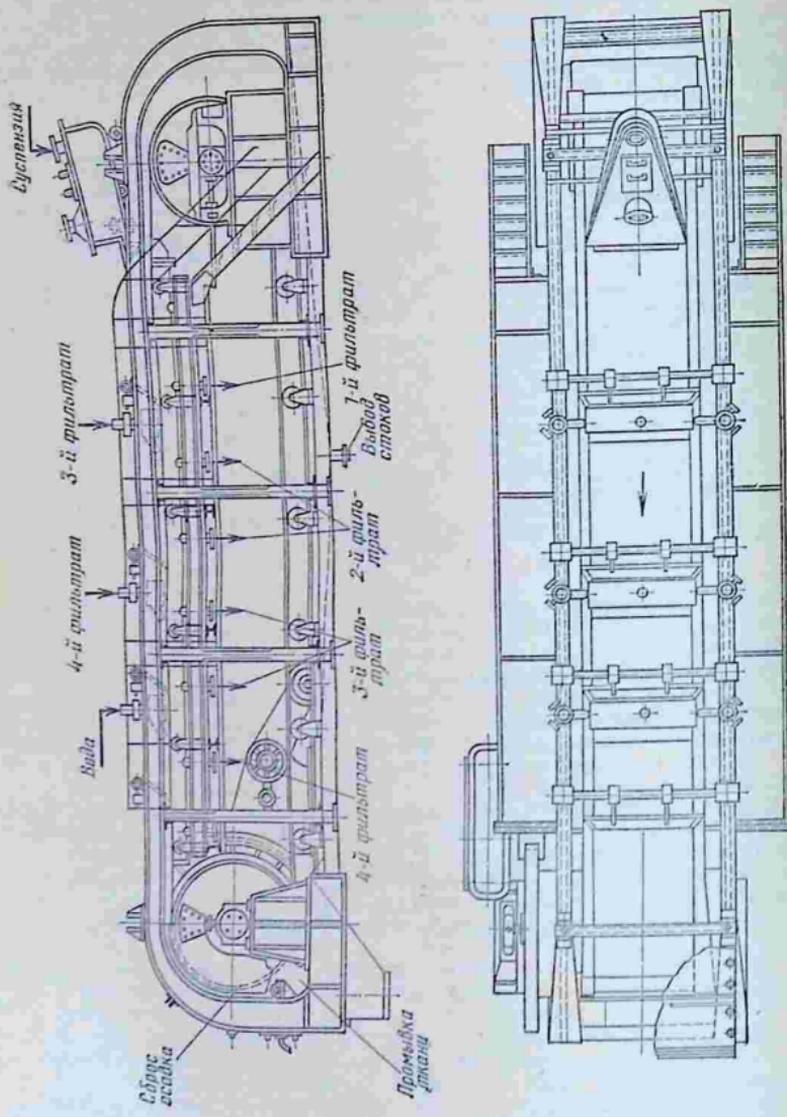


Рис. VI-12. Ленточный вакуум-фильтр с поверхностью фильтрования 10 м².

имеет влажность 18—35%. Степень отмывки P_2O_5 в оптимальных условиях достигает 98—99%.

Характеристика строящихся и проектируемых в СССР установок производства экстракционной фосфорной кислоты [33, 106] и расходные нормы в этом производстве приведены в табл. VI.22 и VI.23.

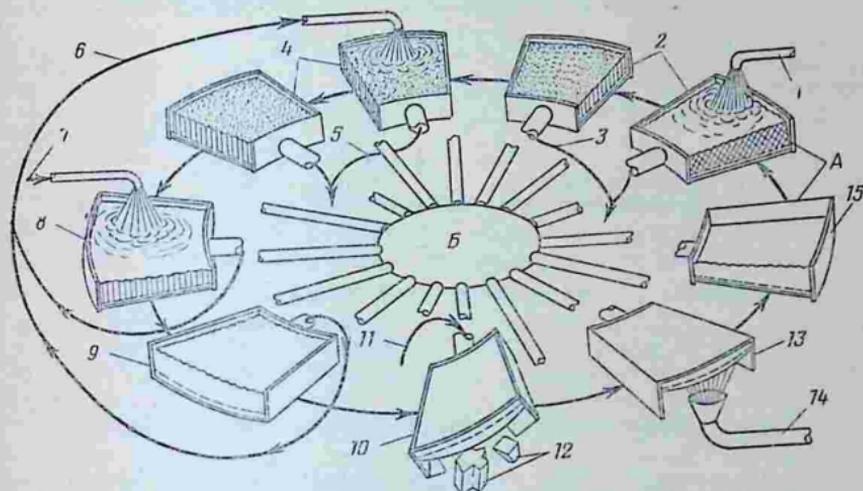


Рис. VI-13. Схема карусельного лоткового вакуум-фильтра:

А — лотки с фильтровальной тканью (опрокидывающиеся нутч-фильтры); Б — вакуум-распределительная головка; 1 — пульпопровод; 2 — отсос жидкой фазы пульпы (основное фильтрование); 3 — основной фильтрат — Ф1; 4 — промывка фосфогипса промывным раствором (Ф3); 5 — промывной раствор — Ф2; 6 — промывной раствор — Ф3; 7 — вода на промывку фосфогипса; 8 — заключительная промывка фосфогипса водой; 9 — подсушивание фосфогипса; 10 — опрокидывание лотка и отдувка осадка от ткани; 11 — сжатый воздух; 12 — выжимаемый фосфогипс; 13 — промывка фильтровальной ткани; 14 — водопровод; 15 — подсушивание фильтровальной ткани.

Таблица VI.22

Характеристика экстракционных установок

Производительность одного реактора по P_2O_5		Фосфатное сырье	Тип процесса	Рабочий объем реактора, м ³	Удельный съем P_2O_5 с реактора, кг/(м ³ · ч)
т/год	кг/ч				
68 000	9,3	Рядовая руда Каратау	Дигидратный	850	11,0
55 000	6,9	Апатитовый концентрат	То же	440	15,7
110 000	13,8	То же	»	740	18,7
140 000	19,6	»	Полугидратный	900	22,0
280 000	41,7	»	То же	1400	30,0

Концентрирование экстракционной фосфорной кислоты

Для производства концентрированных фосфорных и сложных удобрений экстракционную фосфорную кислоту требуется концентрировать (выпариванием) до содержания 37—55% P_2O_5 , а в

Расходные нормы на 1 т P_2O_5 в экстракционной фосфорной кислоте

Фосфатное сырье	Содержание P_2O_5 в сырье, %	Коэффициент выхода P_2O_5 , %	Расход, т	
			фосфата	H_2SO_4 (100%-ной)
Дигидратный процесс				
Апатитовый флотконцентрат	39,4	96	2,64	2,44
Флотационный концентрат Каратау	28,4	91,5	3,92	2,98
Фосфорит Каратау сухого помола				
«богатый»	28,2	95	3,86	2,95
«бедный»	24,5	92—94	—	—
Кингисеппский флотконцентрат	28,0	95	3,76	2,89
Актюбинский (Чилисайский) флотконцентрат	24,0	92—94	4,72	3,35

Полугидратный процесс

Апатитовый флотконцентрат	39,4	96	2,64	2,42
Флотконцентрат Каратау	28,0	92	3,88	3,10
Кингисеппский флотконцентрат	28,0	95	3,76	2,89

производстве удобрений на основе полифосфорной кислоты — до 72—83% P_2O_5 *.

Распространены два типа процессов выпаривания: 1) с прямым контактом высокотемпературного теплоносителя с фосфорной кислотой (барботажные концентраторы) и 2) с обогревом через стенки (вакуум-выпарные аппараты).

Выбор аппаратуры для выпаривания экстракционной фосфорной кислоты связан с необходимостью учитывать ряд специфических обстоятельств: сильное корродирующее действие кислоты на большинство металлов, сплавов и силикатно-керамических материалов; выделение в процессе упарки осадков; образование туманообразной фосфорной кислоты; выделение $SiF_4 + HF$ в газовую фазу.

На первой стадии выпаривания до концентрации около 55% P_2O_5 выпадают осадки сульфата кальция, ортофосфатов кальция, железа и алюминия, фторида и кремнефторида кальция вследствие уменьшения растворимости этих солей с увеличением концентрации H_3PO_4 . Примерный состав осадков при выпаривании (1 стадия) экстракционной фосфорной кислоты из апатитового концентрата [2] приведен в табл. VI.24.

Наличие примесей в экстракционной фосфорной кислоте ограничивает конечную концентрацию на первой стадии ее выпаривания: кислоту из апатитового концентрата можно выпарить до

* Безупарочное получение концентрированной фосфорной кислоты экстракционными способами с осаждением безводного сульфата кальция (ангидрита) находится в стадии исследований.

Состав осадков на первой стадии выпаривания

Тип кислоты	Концентрация кислоты, % P_2O_5	Содержание в осадке, %						
		P_2O_5	Ca	SO_4^{2-}	Al	Fe	F	SiO_2
Исходная	32	1,9	14,8	38,9	0,3	0,2	19,9	10,3
Упаренная								
свежая	54	6,8	12,9	29,0	5,1	0,3	22,0	5,3
после хранения .	54	38,9	3,3	4,7	1,5	9,6	12,9	6,1

содержания 53—55% P_2O_5 ; кислота из необогащенных фосфоритов Каратау превращается в вязкую, загустевающую после охлаждения массу при выпаривании до концентрации более 37—38% P_2O_5 . О выделении фтора при концентрировании экстракционной кислоты сказано ниже (см. с. 173).

При выпаривании апатитовой фосфорной кислоты до концентрации выше 65% P_2O_5 начинается процесс дегидратации ортофосфорной кислоты с образованием пиро-, триполифосфорной и более дегидратированных кислот (см. табл. VI.16). Осадки ортофосфатов железа и алюминия переходят в раствор, а затем могут осаждаться соли конденсированных фосфорных кислот (триполифосфаты, а при температуре около 280°C — метафосфаты железа и алюминия). Количество осадков возрастает с увеличением степени полимеризации H_3PO_4 и продолжительности соприкосновения кислоты с горячими газами.

Химический состав различных типов упаренной экстракционной фосфорной кислоты [2, 38—41, 89—94] приведен в табл. VI.25.

Плотность упаренной экстракционной фосфорной кислоты из апатитового концентрата (в $кг/м^3$) при 30, 50 и 70°C [81] приведена ниже:

P_2O_5 общ., %	56,8	64,3	71,0	73,2	74,3
ρ_{30}	1708	1845	1972	2003	2012
ρ_{50}	1701	1833	1955	1996	2006
ρ_{70}	1688	1822	1946	1987	1999

Характеристика промышленного барботажного концентратора (см. рис. VI.14), разработанного НИМИФ [40]: четырехугольная емкость, футерованная кислотоупорным кирпичом, с четырьмя барботажными трубами, изготовленными из стали ОХ23Н28МЗТ, выложенными изнутри огнеупорным шамотным кирпичом и имеющими рубашку для охлаждения воздухом. В нижней части барботажных труб крепится погружаемый в кислоту наконечник, охлаждаемый водой.

Топочные газы получают в двух выносных топках или сжиганием топлива в четырех погружных горелках. Отходящие из концентратора газы проходят два скруббера. В первом скруббере улавливаются фтористые соединения с получением 3—10%-ной H_2SiF_6 , во втором при охлаждении частично конденсируются водяные пары и дополнительно поглощаются соединения фтора. Затем, в абсорбере Вентури улавливается туман фосфорной кислоты.

Показатели работы барботажного концентратора приведены ниже:

Производительность (при концентрировании от 30—32 до 54% P_2O_5):	
по P_2O_5 , т/сут	280—380
по испаренной воде, т/ч	15—20
Расход тепла на испарение, кДж/кг воды	3350
Температура топочных газов, °С	1000—1100
Скорость газов в барботажных трубах, м/с	55—60
Скорость парогазовой смеси, м/с:	
в горизонтальном сечении свободно-го сепарационного пространства	0,5—0,7
в выносном сепараторе	2—2,5
Глубина погружения барботажных труб, мм	500—600
Температура, °С:	
парогазовой смеси	116—118
упаренной кислоты	115
Влагосъем, кг/ч:	
с 1 м ³ объема аппарата (без выносного сепаратора)	160—180
с 1 м ² зеркала испарения	400—420
Потери тепла в наконечнике барботажной трубы, %	5—6
Содержание туманообразной фосфорной кислоты в отходящих газах:	
г/м ³	1,1—4,0
% P_2O_5 от количества в исходной кислоте	1—1,3
Содержание фтора в отходящих газах, т/м ³ сухих газов	4,5—8,5
Степень выделения соединений фтора в газовую фазу, %	85—90

Для выпаривания апатитовой фосфорной кислоты от 53—55%¹ до 72—75% P_2O_5 в однотрубном (I) и многотрубном (II) барботажном концентраторе по схеме, представленной на рис. VI-15,а, разработан следующий режим [41, 92]:

Показатели	I	II
Производительность, т/ч:		
100%-ной P_2O_5	1,56	11,08
по исходной (54% P_2O_5) кислоте	2,89	20,58
по испаренной воде	0,81	5,78
по полифосфорной (75% P_2O_5) кислоте	2,08	14,8
Расход, м ³ /ч:		
природного газа (теплота сгорания 34,8 МДж/м ³)	128	915
воздуха	3405	24 300
Температура, °С		
газов в барботажной трубе	900	900
отходящих газов из концентратора	300	300
исходной фосфорной кислоты	20	20

Температура полифосфорной кислоты °С	300	300
Разрежение в концентраторе, кПа	До 8	До 8
Скорость газа на выходе из барботажной трубы, м/с	36,4	43,4
Скорость газов в поперечном сечении сепарационного объема концентратора, м/с	1,5	2,45
Условное время пребывания кислоты в концентраторе, мин	8	8
Удельный расход тепла на испарение 1 кг воды, кДж	5443	5443
Объем концентратора, м ³	2,11	10,7
Число барботажных труб	1	4
Внутренний выходной диаметр барботажной трубы, мм	400	500
Размеры концентратора, м		
диаметр	2,2	4,0
высота	2,3	2,3

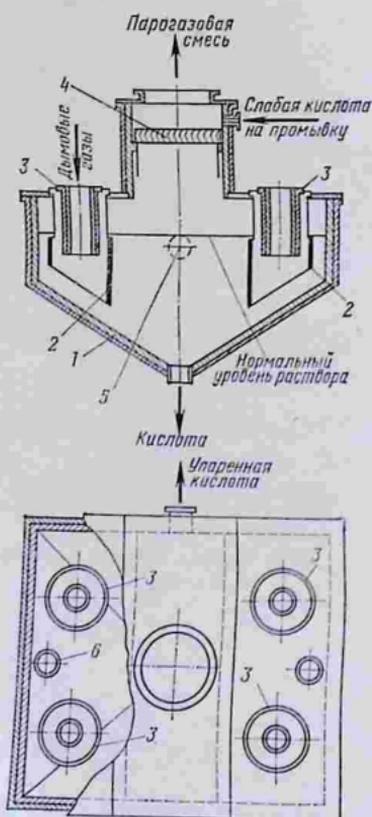


Рис. VI-14. Барботажный концентратор для выпаривания экстракционной фосфорной кислоты:

1 — корпус аппарата; 2 — циркуляционные трубы; 3 — барботажные трубы; 4 — жалюзийный брызгоуловитель; 5 — окно; 6 — патрубок для ввода разбавленной кислоты.

Оптимальная схема узла абсорбции тумана фосфорной кислоты и соединения фтора: 1) предварительный подогрев и частичное концентрирование исходной кислоты в аппарате распыливающего типа (АРТ); 2) охлаждение отходящей парогазовой смеси после АРТ до 50—60 °С путем разбрызгивания воды в газоход

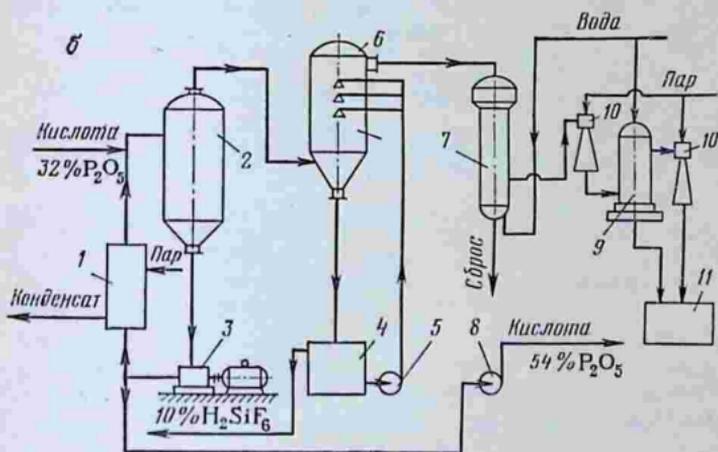
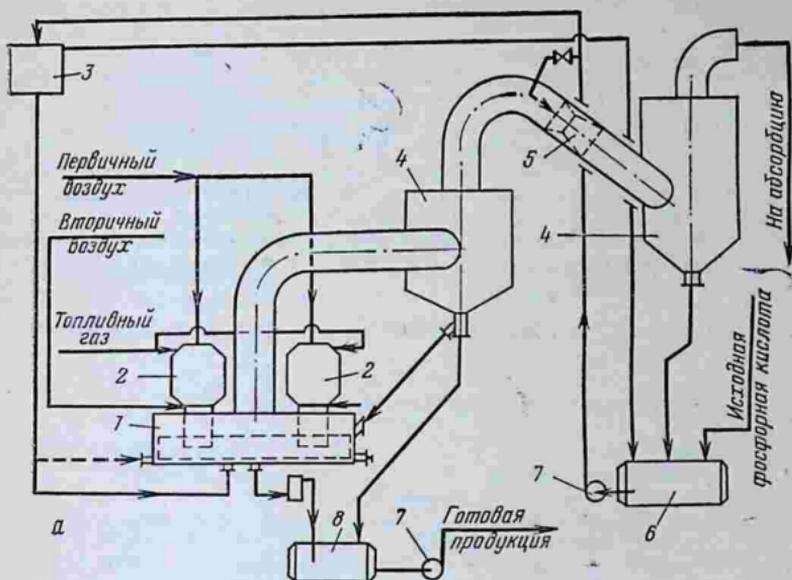


Рис. VI-15. Схемы концентрирования экстракционной фосфорной кислоты:

а — барботажная установка в производстве полифосфорной кислоты: 1 — концентратор; 2 — точки с барботажными трубами; 3 — напорный бак; 4 — брызгоуловители; 5 — труба Вентури; 6 — сборник исходной фосфорной кислоты; 7 — насосы; 8 — сборник полифосфорной кислоты;

б — вакуум-выпарной установки в производстве ортофосфорной кислоты: 1 — графитовый теплообменник; 2 — испаритель; 3 — циркуляционный насос кремнефтористоводородной кислоты; 4 — бак; 5 — циркуляционный насос; 6 — промывной скруббер; 7 — поверхностный барометрический конденсатор; 8 — центробежный насос; 9 — конденсатор; 10 — паровые эжекторы; 11 — барометрический затвор.

3) очистка газа от тумана и фтора в двух последовательно соединенных скрубберах Вентури.

Концентрирование экстракционной фосфорной кислоты производится также в вакуум-выпарных аппаратах с выносными теплообменниками при интенсивной циркуляции кислоты с целью предупреждения инкрустирования греющих поверхностей осадками. Все же теплообменники нуждаются в периодической очистке от осадков [40, 91].

На рис. VI-15, б представлена схема вакуум-выпарной установки (французской фирмы «Спейшим»), применяемой в СССР. В состав установки входят графитовые блочные теплообменники поверхностью нагрева 158 м^2 и осевой циркуляционный насос для циркуляции фосфорной кислоты производительностью $2100 \text{ м}^3/\text{ч}$ с напором $2,5 \text{ м}$. Внутренние поверхности испарителя, абсорбера и трубопроводов гуммированы. Вакуум создается двухступенчатыми паровыми эжекторами. Соковый пар очищается от соединений фтора в промывном скруббере с получением $10\text{--}12\%$ -ной H_2SiF_6 .

Показатели работы вакуум-выпарного аппарата приведены ниже:

Концентрация экстракционной кислоты, %	
P_2O_5 :	
начальная	32
конечная	54
Фактическая производительность:	
по P_2O_5 , т/сут	90,6
по испаренной воде, т/ч	5,3
Остаточное давление в аппарате, кПа	7,0
Температура кислоты, $^{\circ}\text{C}$	80
Давление греющего пара, кПа	245
Расход пара на выпаривание, т/т воды	1,4
Расход пара (506 кПа) на создание вакуума, кг/т испаряемой воды	70—120
Затраты электроэнергии, МДж/т испаряемой воды	68,4
Расход воды в поверхностном конденсаторе, $\text{м}^3/\text{т}$ испаряемой воды	80—100
Съем воды, кг/ч:	
с 1 м^2 поверхности нагрева теплообменника	42
с 1 м^3 объема испарителя	108
Коэффициент теплопередачи (при загрязненной поверхности графитового теплообменника), $\text{кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{K})$	2763,4

Получение экстракционно-термической фосфорной кислоты [34, 34a]

Продукты сгорания фосфора (температура 1500°C) барботируют в выпарной камере через экстракционную фосфорную кислоту, где происходит концентрирование кислоты за счет выпаривания воды и растворения P_2O_5 . Выходящие из камеры газы содержат кроме водяных паров также туманообразную H_3PO_4 и фтористые соединения. Туман H_3PO_4 улавливается в электрофильтре, затем газы очищаются от соединений фтора и выбрасываются в атмосферу.

Эффективность процесса заключается в сокращении энергетических затрат на получение товарной фосфорной кислоты вследствие использования части (около 75%) тепла сгорания фосфора. Затраты на получение единицы P_2O_5 в экстракционно-термической кислоте на $10\text{--}25\%$ выше, чем в производстве экстракционной, и на $15\text{--}30\%$ ниже, чем в производстве термической фосфорной кислоты одинаковой в обоих случаях концентрации.

Соотношение между экстракционной кислотой и фосфором при получении экстракционно-термической кислоты [34] определяется с учетом концентрации экстракционной и продукционной кислот (табл. VI.26).

Таблица VI.26

Доля P_2O_5 с экстракционной кислотой и фосфором на единицу P_2O_5 в товарной экстракционно-термической кислоте

Концентрация товарной кислоты P_2O_5 , %	Способ ввода P_2O_5	Концентрация экстракционной кислоты, % P_2O_5		
		19	22	30
40	С кислотой	0,645	0,700	0,780
	С фосфором	0,355	0,300	0,220
45	С кислотой	0,626	0,681	0,760
	С фосфором	0,374	0,319	0,240
54	С кислотой	0,582	0,615	0,730
	С фосфором	0,418	0,385	0,270
72	С кислотой	0,520	0,571	0,655
	С фосфором	0,480	0,429	0,345

Примерный состав экстракционно-термической фосфорной кислоты: 49,6% P_2O_5 ; 0,9% MgO ; 0,6% $(Al, Fe)_2O_3$; 0,5% F .

Метод расширяет сырьевую базу для производства фосфорсодержащих удобрений, так как позволяет использовать природные фосфаты пониженного качества при электровозгонке фосфора, т. е. для получения термической фосфорной кислоты.

Выделение и абсорбция фтора

В процессе производства экстракционной фосфорной кислоты дигидратным способом фтор выделяется в газообразном состоянии преимущественно в форме SiF_4 .

В полугидратном процессе газовый поток наряду с SiF_4 содержит HF . Часть фтора остается в растворе фосфорной кислоты (в виде H_2SiF_6) и в фосфогипсе (неразложенный фторапатит и нерастворимые кремнефториды).

В процессе выпаривания экстракционной фосфорной кислоты в газовую фазу выделяется смесь $SiF_4 + HF$. Фтористый водород образуется при выпаривании кислоты вследствие разложения иона SiF_6^{2-} . Распределение фтора между различными фазами в производстве кислоты показано в табл. VI.27 [15, 28, 42—48, 98].

Распределение фтора (в % от его содержания в фосфорите) между жидкой (I) и газообразной (II) фазами при выпаривании фосфорной кислоты из апатитового концентрата показано ниже:

	I	II
Выпаривание от 31 до 54% P_2O_5	10	90
Выпаривание от 48—52 до 72% P_2O_5	19,5—16,5	80,5—83,5

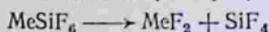
Распределение фтора по фазам в производстве фосфорной кислоты
(в % от содержания F в фосфате)

Фаза	Дигидратный процесс						Полугидратный процесс		
	апатитовый флотконцентрат; температура процесса, °С		флотконцентрат Каратау	фосфорит Каратау сухого помола		кингсеппский флотконцентрат	апатитовый флотконцентрат	флотконцентрат Каратау	содержание P ₂ O ₅ в кислоте, %
	75—80	65—70		«богатый»	«бедный»				
	75—80	65—70	—	—	44—45	46—50	42—43		
Жидкая	71—75	75—80	74	—	80	40	43—45	28—34	25
Газообразная	8—16	2—4	1,2	19	12	15	29—34	40—42	42,4
Твердая	13—17	21—23	24,8	—	8	45	22—24	26—30	32,6

При упарке экстракционной фосфорной кислоты из апатитового концентрата (31% P₂O₅) до содержания 54% P₂O₅ мольное отношение в газовой фазе F:Si составляет от 5 до 6, т. е. фтор присутствует частью в форме HF. Добавление к выпариваемой кислоте кремнегеля (SiO₂) повышает степень выделения фтора в газовую фазу до 93—95% и уменьшает мольное отношение F:Si до 4, т. е. образуется только SiF₄ [43].

При одинаковой конечной концентрации упаренной фосфорной кислоты степень выделения фтора в газовую фазу тем выше, чем ниже содержание P₂O₅ в исходной кислоте. При упарке кислоты, предварительно сконцентрированной до 48—56%, степень выделения фтора снижается примерно до 80%.

В первой ступени выпаривания сначала разрушаются кремнефториды с отщеплением SiF₄ и образованием в жидкой фазе фторидов:



При дальнейшем концентрировании до образования полифосфорных кислот выделение фтора происходит за счет разложения фторидов с выделением в газовую фазу HF. Этот процесс протекает не столь полно, как разрушение кремнефторидов. Присутствие HF в газовой фазе усиливает коррозию аппаратуры, поэтому целесообразно выпаривание экстракционной фосфорной кислоты концентрации 30—32% P₂O₅ до полифосфорной осуществлять в одну стадию [44].

Концентрация соединений фтора (в г/м³, в пересчете на F) в газах [45, 46] на различных стадиях процесса показана ниже:

Из экстракторов при дигидратном процессе	0,3—0,5
Из смесителя оборотной фосфорной и серной кислот при полугидратном процессе	100
После вакуум-испарителя	0,3—0,4
После барботажного концентратора	6—8

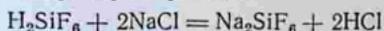
Для поглощения газообразных соединений фтора устанавливают абсорберы различных типов. Абсорбцию газов низкой концентрации (из экстракторов и вакуум-испарителей) осуществляют в полых башнях и абсорберах типа Вентури, в которых поглощающую жидкость (циркулирующий раствор H₂SiF₆) распыляют форсунками. В абсорбере Вентури жидкость распыляют в горловине аппарата, где газ проходит прямококом с жидкостью с большой скоростью (20—30 м/с). В рас-

ширяющейся части трубы Вентури скорость газа постепенно снижается, после чего газ поступает в бак-сепаратор для отделения от жидкости.

Концентрированные фторсодержащие газы, выделяющиеся при смешении фосфорной и серной кислот, улавливаются последовательно в механическом абсорбере с разбрызгивающими валками и в аппарате типа Вентури. Парогазовая смесь из барботажных концентраторов, для поглощения соединений фтора направляется последовательно в два насадочных скруббера и в абсорбер Вентури. Последний в данном случае служит для улавливания тумана фосфорной кислоты, заменяя электрофильтр. Для улавливания фтора после вакуум-испарителей применяют обычно полые башни, после которых устанавливаются поверхностные конденсаторы или конденсаторы смешения.

Разбавленные растворы H_2SiF_6 , получаемые при абсорбции газов из экстракторов и вакуум-испарителей, используют для промывки фильтрующей ткани или возвращают на разложение фосфата в экстракторы (см. стр. 157). Концентрированные растворы (8—12% H_2SiF_6), получающиеся при поглощении фтора из газов смешения фосфорной и серной кислот или при выпаривании экстракционной кислоты, поступают на производство кремнефторидов или фторидов.

Экстракционная фосфорная кислота, содержащая 0,5—2,0% фтора, может быть частично обесфторена в процессе осаждения $(Na, K)_2SiF_6$ [47]. Способ основан на относительно низкой растворимости кремнефторидов щелочных металлов в присутствии избытка ионов Na^+ или K^+ в фосфорной кислоте при температуре 40 °С и ниже. Кремнефториды образуются при введении в раствор фосфорной кислоты избыточных количеств хлоридов, сульфатов, нитратов, карбонатов или фосфатов калия, натрия, например по реакции



Для осаждения Na_2SiF_6 вводят, например, 30—40 г/л $NaCl$ (выше 200% от стехиометрической нормы). Степень осаждения фтора составляет 80—85%. Для осаждения фтора из фосфорной кислоты, получаемой сернокислотным разложением фосфоритов Каратау, предложено [48] применение солей калия в количестве 150—200% от стехиометрической нормы.

Осаждение кремнефторидов снижает содержание фтора в экстракционной кислоте до 0,2%. Экстракционная кислота из фосфоритов Каратау после выделения K_2SiF_6 может быть упарена до концентрации 50—52% P_2O_5 .

Фосфогипс и его использование

При производстве экстракционной фосфорной кислоты в качестве отхода образуется фосфогипс*.

Выход сухого** фосфогипса в т на 1 т P_2O_5 в фосфорной кислоте из различного фосфатного сырья приведен ниже:

Дигидратный процесс

Апатитовый концентрат	4,23
Флотационный концентрат фосфорита Каратау	5,72
Кингисеппский флотационный концентрат	5,65
Чилисайский флотационный концентрат	6,0

Полугидратный процесс

Хибинский апатитовый концентрат	3,70
---	------

* Осадок, образующийся при полугидратном способе производства фосфорной кислоты, называют фосфополугидратом. Для единообразия в справочнике применяется название фосфогипс и для этого случая.

** С учетом содержания кристаллизационной влаги.

Таблица VI.28

Химический состав фосфоритса

Исходное фосфатное сырье	Содержание, %										
	CaO	SO ₃	P ₂ O ₅ общ.	P ₂ O ₅ вод.	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂ (н.о.)	F	H ₂ O		
									крист.	общ.	
Дигидратный процесс											
Апатитовый концентрат	32,5	44,2	1,5	0,3—0,4	0,6	0,2	0,5	0,1	19,4	—	
Фосфоритная мука Карагау (28% P ₂ O ₅) . . .	36,9	51,3	1,5	1,1	—	0,3	(11,4)	0,2	—	33,1	
Флотационный концентрат фосфорита Карагау	31,5	42,3	1,1	0,3—0,4	0,4	0,1	6,7	0,1	18,1	—	
Флотационный концентрат Чилисайского фосфорита	34,0	48,0	0,5—3,5	0,2—3,0	0,35	0,15	(17,9)	0,4	—	37—40	
Фосфоритная мука Карагау (24,5% P ₂ O ₅) . . .	36,5	51,4	1,0	0,3	0,2	0,1	—	0,1	—	43,7	
Полугидратный процесс											
Апатитовый концентрат	37,2	51,6	2,25	1,5	—	1,1	—	0,2	—	6,4	

Химический состав фосфогипса [49, 50, 89] и технические условия на фосфогипс для сельского хозяйства [6] представлены в табл. VI.28 и IV.29.

Таблица VI.29

Технические условия на фосфогипс для сельского хозяйства

Показатели	ТУ 6-08-207—71		ТУ 6-03-104—68 Винницкого химкомбината	ТУ 6-35—68 Казахской ССР
	из апатитового концентрата	из концентрата фосфорита Каратау		
Сульфат кальция, %, не менее	92	80	88	75
Фтор водорастворимый, %, не более	0,3	0,3	—	—
Влага, %				
гигроскопическая				
не менее	8	8	—	—
не более	15	15	20	—
общая, не более	—	—	—	32

Основные направления использования фосфогипса:

- 1) химическая мелиорация солонцовых почв;
- 2) интенсификация производства портландцемента;
- 3) добавление к цементному клинкеру при его измельчении в качестве регулятора скорости схватывания;
- 4) производство строительного гипса на основе модификации β -полугидрата;
- 5) производство высокопрочного гипсового вяжущего на основе модификации α -полугидрата;
- 6) производство серной кислоты и цементного клинкера;
- 7) производство сульфата аммония (см. с. 116).

Фосфогипс, полученный в производстве экстракционной фосфорной кислоты из апатитового концентрата дигидратным способом, малогигроскопичен. Полугидратный осадок сильно гигроскопичен и нуждается в защите от атмосферных водяных паров. При хранении фосфогипса (дигидратного) на открытой площадке вымываются P_2O_5 вод. и соединения фтора, которые накапливаются в грунте. Поэтому необходима тщательная изоляция площадей для хранения фосфогипса в отвалах [51].

ДВОЙНОЙ СУПЕРФОСФАТ

Двойной суперфосфат — концентрированное фосфорное удобрение, которое получается разложением природных фосфатов фосфорной кислотой. Он содержит в 2—3 раза больше P_2O_5 усв., чем простой суперфосфат: 42—49%, в том числе в водорастворимой форме 37—42% P_2O_5 .

В дополнение к данным табл. II.3 ниже приведены технические условия на двойной суперфосфат (по ГОСТ 16306—75 для обеих марок):

Гранулометрический состав, %:	
гранулы 1—4 мм, не менее	80
гранулы свыше 6 мм	Отсутствие
гранулы менее 1 мм, не более	5

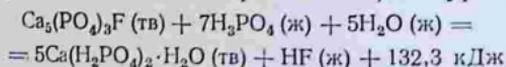
Механическая прочность гранул:	
на истирание, %, не менее	97
на раздавливание, МПа (кгс/см ²), не менее	1,5 (15)
Температура продукта перед затариванием, °С:	
в бумажные мешки, не более	40
в полиэтиленовые мешки, не более	55

Фазовый состав двойного суперфосфата отличается от состава простого суперфосфата значительно меньшим содержанием сульфата кальция, который присутствует в двойном суперфосфате лишь как примесь, образующаяся при разложении фосфата экстракционной фосфорной кислотой, загрязненной ионами SO_4^{2-} .

Гигроскопическая точка двойного суперфосфата находится в пределах 62,5—69%; критическая гигроскопическая точка гранулированного двойного суперфосфата при содержании P_2O_5 своб. 3,4% составляет 74%; гигроскопичность аммонизированного двойного суперфосфата еще ниже — гигроскопическая точка достигает 85% (см. табл. IV.5 и IV.6). «Предельная» влагоемкость двойного суперфосфата находится в пределах 1,5—3,4% при относительной влажности воздуха 50% (см. табл. IV.11).

Основы технологического процесса [7, 8, 13]

В основе производства двойного суперфосфата лежит превращение неусвояемого фторапатита в водорастворимую кислую соль — монокальцийфосфат, что достигается взаимодействием с фосфорной кислотой (экстракционной или термической) по уравнению



В этом процессе фосфорная кислота служит не только реагентом, заменяющим серную кислоту, но и носителем питательного элемента — фосфора, чем объясняется более высокая концентрация P_2O_5 усв. в двойном суперфосфате по сравнению с простым.

При действии фосфорной кислоты кальций фторапатита переходит в жидкую фазу, нейтрализуя ионы водорода фосфорной кислоты, что постепенно замедляет реакцию в первоначальной стадии разложения фосфата. При дальнейшем разложении жидкая фаза становится насыщенной моно- или дикальцийфосфатом, которые начинают кристаллизоваться, образуя на зернах фосфата пленку различной плотности. Это тормозит процесс разложения фосфата в заключительной стадии процесса, особенно в случае применения разбавленной фосфорной кислоты, вследствие выпадения в осадок мелкокристаллического дикальцийфосфата, образующего плохопроницаемые для жидкости пленки.

Скорость взаимодействия апатита с фосфорной кислотой (так же, как и с другими кислотами) зависит не только от пассивирования поверхности зерен фосфата кристаллическими осадками, но

и от разности концентраций ионов кальция у поверхности разлагаемых частиц фосфата и в объеме раствора [52], от скорости диффузии ионов водорода к поверхности раздела твердой и жидкой фаз, от активности ионов водорода, вязкости жидкой фазы, содержания сульфат-ионов и других физико-химических факторов [53, 99].

Загрязнение экстракционной фосфорной кислоты полуторными окислами и фосфатами магния отрицательно влияет на полноту разложения природных фосфатов. Наиболее активны термическая фосфорная кислота и экстракционная, полученная из апатитового концентрата. Термическая и обесфторенная экстракционная фосфорная кислоты применяются при получении кормового монокальцийфосфата (см. стр. 187).

Расчет стехиометрического расхода фосфорной кислоты при переработке апатитового концентрата производится по формуле:

$$n = \frac{2,33[\text{P}_2\text{O}_5 \text{ ап.}]}{[\text{P}_2\text{O}_5 \text{ своб.}]} \cdot 100$$

где n — расход фосфорной кислоты заданной концентрации в кг/100 кг фосфата; $[\text{P}_2\text{O}_5 \text{ ап.}]$ — содержание P_2O_5 в апатитовом концентрате, %; $[\text{P}_2\text{O}_5 \text{ своб.}]$ — концентрация P_2O_5 свободной в исходной фосфорной кислоте, %; 2,33 — стехиометрический коэффициент расхода P_2O_5 в кислоте на единицу P_2O_5 в апатите.

Расчет нормы экстракционной фосфорной кислоты при переработке фосфоритов:

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

где $[\text{H}^+]$ — концентрация ионов водорода в фосфорной кислоте, % (определяется титрованием щелочью с индикаторами метиловым желтым и бромкрезоловым зеленым). Точка пережога окраски этих индикаторов соответствует нейтрализации первого иона водорода H_3PO_4 и обоих ионов водорода H_2SO_4 и H_2SiF_6 ; a, b, c, d, e — содержание (в %) в фосфате соответственно CaO , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и P_2O_5 ; 56,1; 40,3; 159,7; 102, 142 — масса 1 моль соответствующих компонентов.

В производственных условиях обычно берут 100—110% фосфорной кислоты от стехиометрической нормы, при этом фосфаты разлагаются в реакционной аппаратуре не более чем на 60—70%. Только при длительном вызревании на складе или при сушке степень разложения увеличивается примерно до 80%. Лишь при больших избытках фосфорной кислоты (400—500%) можно разложить фосфаты почти нацело. С наибольшей скоростью разлагаются фосфориты, обладающие высокой удельной поверхностью (кингисепский, вятский, егорьевский и др.), апатиты разлагаются медленнее.

В СССР получили применение камерный, камерно-поточный, бескамерный, или поточный, и ретурный способы производства двойного суперфосфата.

Схема камерного способа не отличается от непрерывной схемы производства простого суперфосфата (порошкообразного и гранулированного — см. рис. VI-2—VI-4). Фосфат разлагается концентрированной (экстракционной упаренной или термической) фосфорной кислотой. Камерный двойной суперфосфат подвергается

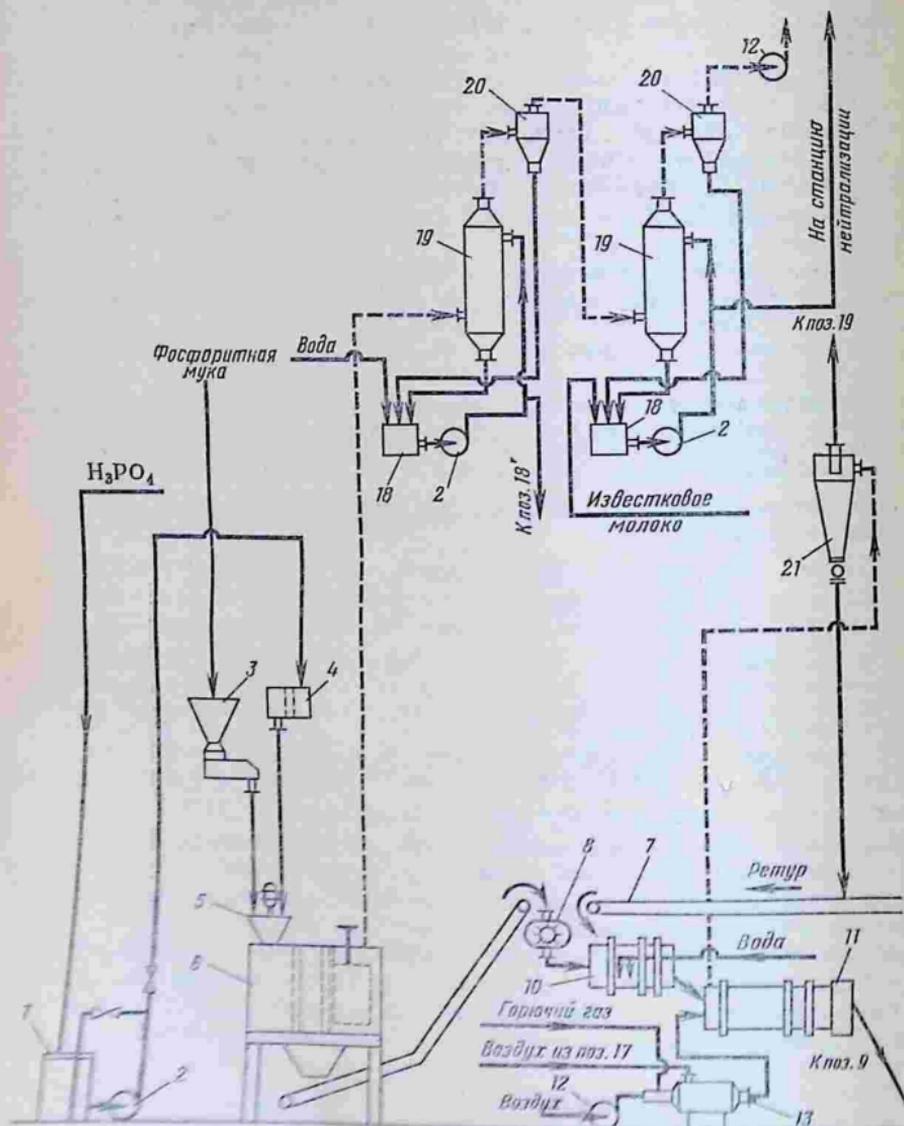
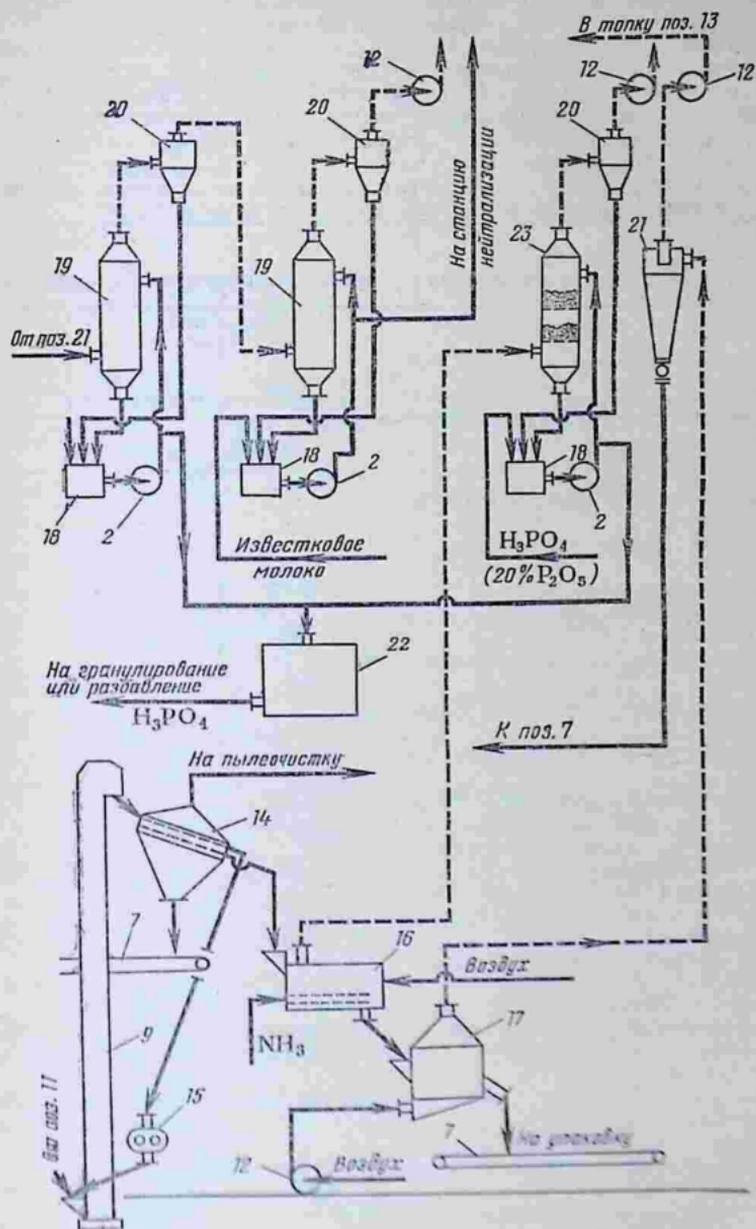


Рис. VI-16. Схема производства двойного суперфосфата камерно-поточным способом: 1 — сборник H_3PO_4 ; 2 — насосы; 3 — весы; 4 — расходомер кислоты; 5 — смеситель; 6 — барабанный гранулятор; 7 — сушильный барабан; 8 — вентиляторы; 9 — топка; 10 — сборник; 11 — полые скрубберы; 12 — брызгоуловители; 13 — циклон для пылеулав-



собом:

6 — суперфосфатная камера; 7 — транспортеры; 8 — рыхлитель суперфосфата; 9 — элеватор;
 14 — грохот; 15 — валковая дробилка; 16 — аммонизатор; 17 — холодильная ячейка сжигателя слез;
 ливания; 22 — сборник; 23 — абсорбер с плавающей насадкой (АИИИ).

длительной (25 сут) складской дообработке, после чего гранулируется и высушивается. Недостаток камерного способа — неорганизованное выделение газобразных соединений фтора в атмосферу склада при дообработке суперфосфата.

Камерно-поточный способ отличается отсутствием складской дообработки, поэтому санитарно-гигиенические условия на заводе более благоприятны. По этому способу двойной суперфосфат непосредственно после камерного процесса подвергается гранулированию, сушке, сортировке гранул и аммонизации. Исключение операции складского дозревания возможно при условии применения более тонкого измельчения разлагаемого фосфорита [54]. Схема камерно-поточного способа представлена на рис. VI-16.

Параметры технологического режима производства двойного суперфосфата камерным и камерно-поточным способом приведены в табл. VI.30.

Таблица VI.30

Технологический режим производства двойного суперфосфата [54, 100, 101]

Показатели	Камерный способ		Камерно-поточный способ для фосфоритных концентратов
	для апатитового концентрата	для фосфоритных концентратов	
Тонина помола фосфата	Стандартная (см. табл. VI.2)		—
Содержание частиц крупнее 0,074 мм, % , не более	—	—	20
Концентрация фосфорной кислоты, % P_2O_5	52—54	48—50	47—49
Температура фосфорной кислоты, °С	50—70	40—60	40—60
Норма фосфорной кислоты, % (от стехиометрической)	110	100	100
Продолжительность смешения пульпы в смесителе, с	360	90	5—10
Продолжительность камерного процесса, ч	1—1,5	1—1,5	1—1,5
Добавка известняка, % (от массы фосфата)	3	—	—
Производительность суперфосфатной камеры, т/ч камерного продукта	35—40	30	30
Продолжительность окатывания в грануляционном барабане, мин	10	10	10
Степень увлажнения смеси двойного суперфосфата с ретуром в грануляционном барабане, %	18	18	18
Введение ретура на единицу готового продукта	—	—	0,5—0,6
Температура топочных газов, °С			
на входе в сушильный барабан	600—650	600—650	600—650
на выходе из барабана	120—130	120—130	120—130
Температура продукта, °С			
на выходе из барабана	80—90	80—90	80—90
перед затариванием, не более	40	40	40
Содержание P_2O_5 (своб.) в продукте после нейтрализации известняком или аммиаком, %	2—2,5	2—2,5	2—2,5
Коэффициент разложения фосфата в суперфосфате, %			
камерном	60	70	70
гранулированном сушеном	70—80	80	80
гранулированном аммонизированном	—	—	80

Состав двойного суперфосфата из флотационного концентрата кингисеппского фосфорита (28% P_2O_5) и упаренной экстракционной фосфорной кислоты из апатитового концентрата (в %) приведен в табл. VI.31.

Таблица VI.31

Химический состав двойного суперфосфата

Суперфосфат	Содержание, %				N	H_2O
	P_2O_5					
	общ.	усв.	вод.	своб.		
Камерный	43,0	39,8	38,2	12,0	—	14,0
Гранулированный сушеный	48,4	46,0	43,7	10,0	—	4,0
Гранулированный сушеный аммонизированный	47,7	45,4	36,2	2,0	1,7	3,5

Расходные нормы сырья в кг на 1 т P_2O_5 усв. в двойном суперфосфате, полученном камерным способом I (для апатитового концентрата в производствах фосфорной кислоты и двойного суперфосфата) и камерно-поточным способом II (для апатитового концентрата в производстве фосфорной кислоты и кингисеппского флотационного концентрата при получении двойного суперфосфата), приведены ниже:

	I	II
Расход P_2O_5 :		
в фосфорной кислоте	805	817,5
в природном фосфате	288	267
Расход NH_3 (100%-ного)	—	47

В бескамерном или поточном способе применяется неупаренная экстракционная фосфорная кислота (из апатитового концентрата) и флотационный концентрат кингисеппского фосфорита. Часть жидкой реакционной смеси обезвоживается в распылительной сушилке. Продукт из нее смешивается с другой частью пульпы в горизонтальном смесителе-грануляторе, влажные гранулы поступают в сушильный барабан и затем рассеиваются на грохоте на три фракции (рис. VI-17).

В условиях применения разбавленной фосфорной кислоты (29—30% P_2O_5) степень разложения фосфорита в реакторах составляет лишь около 50%. В процессе гранулирования и сушки степень разложения увеличивается.

Показатели технологического режима производства двойного суперфосфата бескамерным (поточным) способом [54] приведены ниже:

Тонина помола фосфорита — содержание частиц крупнее 0,074 мм, %, не более	20
Концентрация фосфорной кислоты, % P_2O_5	29—30
Продолжительность разложения фосфата в реакторах, ч, не менее	1
Температура пульпы, °C	50—55
Концентрация P_2O_5 своб. в пульпе, %	15
Температура, °C:	
топочных газов на входе в распылительную сушилку	500—550
газов на выходе из распылительной сушилки	120—130
продукта после распылительной сушилки	95—100
топочных газов на входе в сушильный барабан	600—650

Температура газов на выходе из сушильного барабана, °С	120—130
Концентрация P_2O_5 своб. в высушенном продукте, %	9—10
Коэффициент разложения фосфорита, %:	
после реакторов	50
в готовом продукте	~80

Для уменьшения свободной кислотности гранулы двойного суперфосфата опудриваются тонко измельченным мелом. Такой продукт при перегрузке сильно пылит, что не позволяет осуществить бестарную его перевозку.

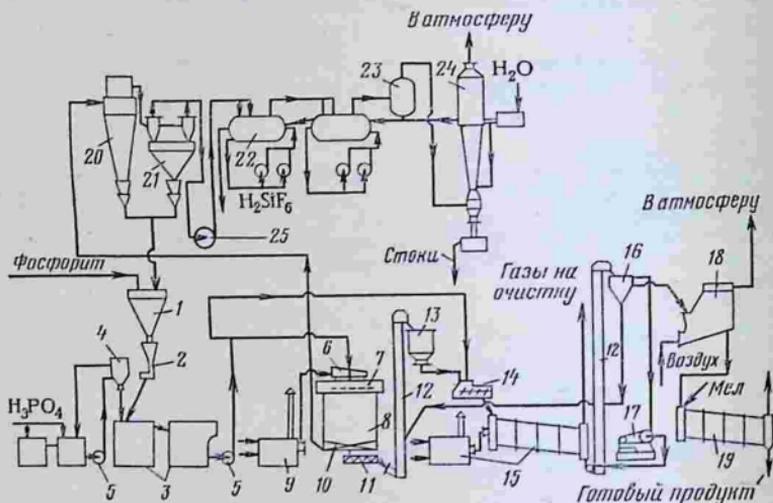


Рис. VI-17. Схема производства двойного суперфосфата поточным методом:
 1, 13 — бункера; 2 — дозатор фосфорита; 3 — реакторы; 4 — дозатор H_3PO_4 ; 5 — насосы;
 6 — газораспределительное устройство; 7 — диск распылительной сушилки; 8 — распылительная сушилка; 9 — тонка; 10 — скребки; 11 — шнек; 12 — элеваторы; 14 — двухвальный смеситель; 15 — сушильный барабан с толкой; 16 — грохот; 17 — дробилка; 18 — холодильник кипящего слоя; 19 — барабан-нейтрализатор; 20 — циклон; 21 — батарейный циклон; 22 — турбулентный скруббер; 23 — брызгоуловитель; 24 — труба Вентури («Аэромикс»); 25 — вентилятор.

Расходные нормы сырья в кг на 1 т P_2O_5 усл. в производстве двойного суперфосфата бескамерным (поточным) способом приведены ниже:

Расход P_2O_5 в экстракционной фосфорной кислоте из апатитового концентрата	835
Расход P_2O_5 в киингсепском флотационном концентрате	280

Основной аппарат в бескамерном способе производства двойного суперфосфата — распылительная сушилка [55]. Камера сушилки диаметром 9 м и высотой 8,5 м с двумя днищами внутри футерована кирпичом (рис. VI-18). Пульпа влажностью 40—44% распыляется чашеобразным диском с четырьмя или восемью соплами из карборунда. Диск вращается с окружной скоростью 90 м/с. Топочные газы входят непосредственно к основанию факела распыляемой пульпы. Влажность высушенного продукта 2—4%. Производительность сушилки по пульпе составляет 12 т/ч. Напряжение объема камеры по влаге 8—9 кг/(м³.ч). Запылен-

ность газов, выходящих из сушилки, 2 г/м^3 . Система циклонов и абсорберов служит для обеспыливания и обезфторивания газа.

Ретурный способ производства двойного суперфосфата отличается применением концентрированной (около 39% P_2O_5) экстракционной фосфорной кислоты и фосфатного сырья тонкого помола [54].

По этому способу фосфат разлагается фосфорной кислотой последовательно в двух реакторах; реакционная пульпа гранулируется в горизонтальном двухвальном смесителе-грануляторе вместе с ретуром, расход которого составляет

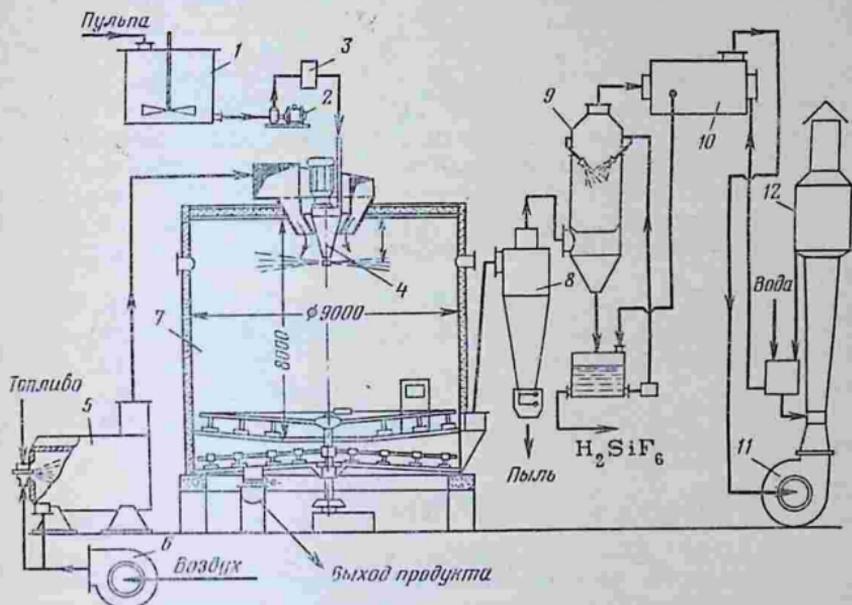


Рис. VI-18. Схема сушки двойного суперфосфата в распильной сушилке:

1 — сборник пульпы; 2 — насос-дозатор; 3 — фильтр; 4 — вращающийся диск с приводом; 5 — топка; 6 — вентилятор; 7 — камера сушилки; 8 — циклон; 9 — полый скоростной скруббер; 10 — механическая абсорбционная камера; 11 — дымосос; 12 — труба Вентури («Аэромикс»).

около 15 т на 1 т готового продукта. Гранулы влажностью около 6% высушиваются в сушильном барабане до влажности около 3%. Многократная оборачиваемость материала способствует увеличению степени разложения фосфата до 85—90%. Высушенные гранулы сортируются на грохоте на три фракции.

С целью снижения расхода ретура и предотвращения залипания двухвального смесителя и транспортной точки на выходе из смесителя осуществлена подача реакционной пульпы через форсунки непосредственно в сушильный барабан, где происходит одновременно сушка и гранулирование суперфосфата при контакте с внутренним и внешним ретуром.

Выполнены многочисленные исследования, направленные на повышение степени разложения фосфата и концентрации действующих веществ в двойном суперфосфате. Например, показана возможность в поточном процессе достигнуть степени разложения фосфорита Маарду стандартного помола 85—95% при использовании повышенной (200—300% от стехиометрической) нормы экстракционной фосфорной кислоты [56, 57]. При этом концентрация

P_2O_5 усв. в продукте увеличивается до 47—48%. Избыточная фосфорная кислота нейтрализуется известняком или аммиаком. Суперфосфат, полученный с применением аммиака, содержит еще 6,6—7,6% азота. Коэффициент расхода P_2O_5 с фосфорной кислотой увеличивается до 860—890 кг на 1 т P_2O_5 в готовом продукте.

Разработан процесс интенсификации разложения апатитового концентрата с эквивалентной заменой 15% фосфорной кислоты азотной кислотой: степень разложения апатита в камерном продукте достигает 75%, а после 3-суточного вылеживания — 97—98% [12]. Частичное применение азотной кислоты возможно и в условиях поточного способа или гранулирования двойного суперфосфата с сушкой продукта, в процессе которой азотная кислота регенерируется — ее пары улавливаются реакционной смесью.

Предложен способ получения двойного суперфосфата разложением фосфата смесью H_3PO_4 и H_2SiF_6 с последующей сушкой пульпы; при этом степень использования P_2O_5 фосфата возрастает [58].

Разработан и проверен в полузаводских условиях способ производства двойного суперфосфата, заключающийся в гранулировании и сушке гранул продукта в распылительно-кипящей сушилке-грануляторе (РКСГ). Этот способ отличается сокращением числа единиц технологического оборудования и относительной простотой управления.

Выделение и абсорбция фтора

При производстве двойного суперфосфата камерным способом из апатитового концентрата в газовую фазу выделяется фтор в виде смеси с приблизительно соотношением $2HF + SiF_4$. В операционном отделении в газовую фазу выделяется в среднем 5,4% и при гранулировании 4,7% F от общего его содержания в фосфате и в фосфорной кислоте. Концентрация фтора в газе 0,3—0,6 г/м³. Фтор из таких разбавленных газов не используют, а улавливают его вместе с пылью водой или растворами щелочей в полых или циклонных скрубберах, а также в абсорберах распыливающего типа (АРТ) [59, 60, 102].

В процессе сушки двойного суперфосфата в распылительной сушилке (поточный способ производства) в газовую фазу выделяется около 40% фтора ($2HF + SiF_4$) от введенного с исходными компонентами. Концентрация фтора 3—5 г/м³. Отходящие топочные газы увлекают значительное количество пыли, поэтому предусматривается тонкая сухая пылеочистка газа в циклонах до содержания пыли не выше 0,05 г/м³ перед абсорбцией фтора. При сушке гранулированного суперфосфата в барабанной сушилке газы содержат 0,3—0,5% фтора, степень выделения фтора с топочными газами составляет около 17% [59, 60].

КОРМОВЫЕ ФОСФАТЫ

Минеральные вещества, включающие фосфор, принимают участие в обмене веществ, происходящем в организме животных. Они входят в состав гормонов, ферментов, витаминов. Недостаток фосфора снижает продуктивность, вызывает заболевание скота рахитом, малокровием, бесплодием и др. В кормовых рационах важным является поддержание массового соотношения между каль-

нием и фосфором в пределах (1,5—2) : 1, которое соответствует соотношению этих элементов в костях животных. Таким образом, основное назначение кормовых фосфатов — обеспечение сельскохозяйственных животных недостающим количеством фосфора и кальция и улучшение соотношения Ca : P в кормах [61].

В СССР производятся и планируются к производству кормовые фосфаты со следующим массовым отношением Ca : P [107] (технические требования см. табл. П-14):

Монокальцийфосфат	0,65:1
Дикальцийфосфат (преципитат)	1,3:1
Обесфторенные фосфаты	2:1
Динатрийфосфат	0:1
Диаммонийфосфат*	0:1
Фосфаты карбамида*	0:1

* Сведения о производстве диаммонийфосфата и фосфатов карбамида см. в гл. VIII.

Кормовые фосфаты должны растворяться в 0,4%-ной соляной кислоте. Содержание вредных примесей должно быть не более указанных ниже: 0,1—0,3% фтора, 0,008—0,012% мышьяка, 0,008% тяжелых металлов (Pb), 0,01% железа.

Кормовые фосфаты выпускаются в виде порошка или гранул размером не более 4 мм. Их дозы находятся в пределах 0,3—0,7% от массы основных кормов. Для животных, кормовой рацион которых богат фосфором (птицы, свиньи), пригодна подкормка в виде обесфторенных фосфатов с относительно большим содержанием кальция. Для подкормки крупного рогатого скота в летний период может применяться преципитат (с добавкой мела). В зимний период, когда рационы скота содержат много кальция, нужен монокальцийфосфат и фосфаты аммония или натрия.

Состав рационов в большой степени зависит и от природных условий. Например, для Украины, Северного Кавказа и Южного Поволжья в естественных кормах характерно соотношение Ca : P = 6,5 : 1 при недостатке фосфора до 40%, для Прибалтики и Белоруссии — 3 : 1 и 4 : 1 при недостатке фосфора 25%. Эти условия должны учитываться при использовании минеральных подкормок различного типа [62].

Производство кормового монокальцийфосфата

Чистый монокальцийфосфат в безводной форме $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ содержит 60,65% P_2O_5 , а моногидрат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — 56,31% (см. табл. VI.1). В зависимости от вида фосфатного сырья и условий его переработки кормовой монокальцийфосфат по ГОСТ 18 660—73 (см. табл. П.14) должен содержать не менее 55% (высший сорт) или 50% (первый сорт) P_2O_5 , растворимой в 0,4%-ном растворе соляной кислоты; соответственно допускается содержание мышьяка (As) не более 0,008 и 0,012%. Для обоих сортов продукт должен содержать не более 25% CaO; 0,3% F и 0,008% тяжелых

металлов (в пересчете на свинец). Монокальцийфосфат — водорастворимая соль. Значение рН 0,01 М раствора должно быть не ниже 3.

Кормовой монокальцийфосфат в СССР производится двумя способами: камерным (с применением термической фосфорной кислоты и апатитового концентрата или фосфоритной муки Каратау) и бескамерным (с применением обесфторенной концентрированной экстракционной фосфорной кислоты из апатитового концентрата и сепарированного мела). В зависимости от вида фосфатного сырья в продукт вводится 77—79% P_2O_5 с фосфорной кислотой и только 23—31% с природным фосфатом [1].

Технологическая схема камерного способа получения кормового продукта в основном не отличается от схемы производства двойного суперфосфата. Вызревший на складе двойной суперфосфат гранулируется в окаточном барабане и обесфторивается в сушильном барабане [63, 107].

Показатели технологического режима производства кормового монокальцийфосфата камерным способом [63] приведены ниже:

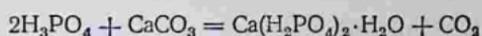
Концентрация термической фосфорной кислоты, % P_2O_5 :	
при разложении апатитового концентрата	53,5
при разложении фосфоритов	45,5
Норма фосфорной кислоты на связывание СаО, % (от стехиометрической)	100
Добавка SiO_2 к апатитовому концентрату, %	2
Продолжительность вызревания камерного продукта, сут	4—6
Степень обесфторивания, %	84—86
Температура, °С:	
газов, отходящих из сушильного барабана	150—170
продукта на выходе из сушильного барабана	130—150

Освоено охлаждение продукта в аппарате с кипящим слоем, имеющим живое сечение 15% при оптимальной скорости охлаждающего воздуха 3—4 м/с. Величина уноса продукта в циклоны и фильтры 10% [64].

Расходные нормы в т на 1 т P_2O_5 в производстве кормового монокальцийфосфата камерным способом из апатитового концентрата I и фосфоритной муки Каратау II приведены ниже:

	I	II
Расход P_2O_5 с фосфатным сырьем	0,315	0,256
Расход P_2O_5 с фосфорной термической кислотой	0,790	0,927

Бескамерным способом [12, 63, 107] кормовой монокальций-фосфат производится нейтрализацией экстракционной фосфорной кислоты мелом:



Применяется фосфорная кислота, полученная из апатитового концентрата, обесфторенная в процессе выпаривания, или концентрированная кислота, производимая полугидратным способом.

Технологический процесс непрерывный. Фосфорная кислота, подогретая до 80—90 °С, и сепарированный мел смешиваются в горизонтальном смесителе и направляются в барабанную сушилку, где продукт высушивается до содержания влаги 3—6% в течение 15—20 мин. Температура продукта на выходе из сушилки 116—132 °С. Кратковременный нагрев в сушилке необходим, чтобы избежать образования больших количеств плохо растворимых полифосфатов кальция. Горячий монокальцийфосфат охлаждают в потоке воздуха в барабанном холодильнике до 30—40 °С и рассеивают на грохоте. Крупную фракцию дробят и возвращают в смеситель-нейтрализатор в качестве ретура. Продукция выпускается в виде мелких (около 2 мм) гранул с примесью порошка.

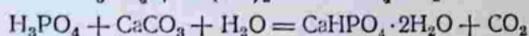
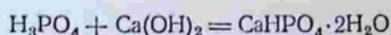
Разработан [65] процесс получения кормового монокальцийфосфата циклическим способом по безупрочной схеме, состоящей из следующих этапов: разложение апатитового концентрата смесью термической фосфорной кислоты (58% P_2O_5) и оборотного маточного раствора (при температуре кипения смеси 133—135 °С); охлаждение пульпы для выделения монокальцийфосфата; отделение твердой и жидкой фаз фильтрованием; нейтрализация кислого продукта известняком (или аммиаком); сушка готового продукта.

При нейтрализации фосфорной кислоты на 25% коэффициент разложения апатита достигает 98,4%, степень выделения фтора 40%. После нейтрализации известняком продукт содержит 52% P_2O_5 вод. и 0,24% F.

Производство кормового преципитата (дикальцийфосфата)

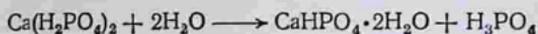
Чистый дикальцийфосфат безводный CaHPO_4 содержит 52,16% P_2O_5 , дигидрат $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —41,24% P_2O_5 (см. табл. VI.1). Кормовой преципитат по ТУ 6-08-271—73 должен содержать $47 \pm 1\%$ P_2O_5 , растворимой в 0,4%-ной соляной кислоте, не менее 37% CaO и не более 0,2 F, 0,008% As и 0,008% Pb (см. табл. II.14); требуется отсутствие частиц величиной более 5 мм и допускается содержание частиц величиной 0,5—2 мм не более 10%.

В основе всех методов производства преципитата лежит осаждение дигидрата дикальцийфосфата из фосфорной кислоты. Для осаждения применяется известковое молоко или суспензия углекислого кальция (мел, известняк). Суммарные реакции осаждения:



Кристаллизация дикальцийфосфата происходит в результате гидролитического разложения монокальцийфосфата, образующе-

гося в стадии нейтрализации первого иона водорода фосфорной кислоты [8]:



По условиям равновесия в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ (см. табл. VI.5 и рис. VI-1) фосфорная кислота должна нацело осадиться известью или известняком. В практических условиях на частицах извести или карбоната образуются плохо проницаемые пленки кристаллов дикальцийфосфата, тормозящих нейтрализацию фосфорной кислоты, которая вследствие этого нейтрализуется не полностью.

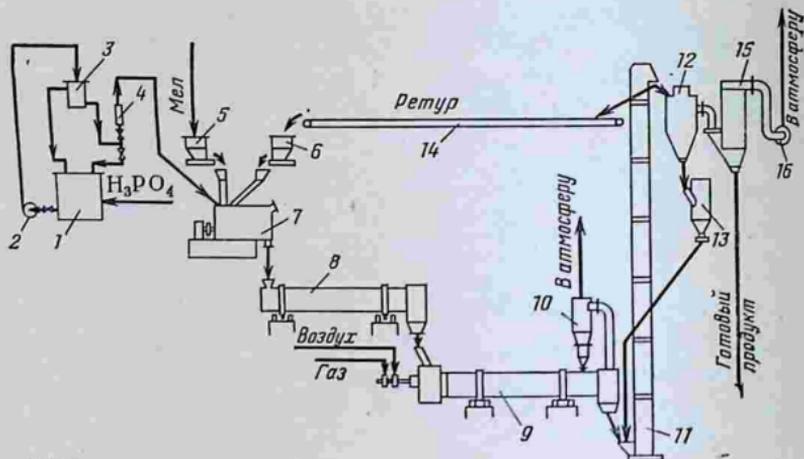


Рис. IV-19. Ретурная схема получения кормового преципитата без фильтрования: 1 — сборник фосфорной кислоты; 2 — насос; 3 — напорный бак; 4 — ротаметр; 5, 6 — бункеры для мела и ретура; 7 — смеситель; 8 — барабан-реактор; 9 — сушильный барабан; 10 — циклон; 11 — элеватор; 12 — воздушный сепаратор; 14 — транспортер ретура; 15 — рукавный фильтр; 16 — вентилятор.

Скорость разложения CaCO_3 резко уменьшается при нейтрализации H_3PO_4 до pH 3,8—4,0, некоторое количество P_2O_5 своб. остается в растворе. Скорость разложения известняка зависит также от степени его измельчения: меловидные известняки следует измельчать до частиц величиной 0,01—0,075 мм. Фосфорная кислота разлагает тонкоизмельченный известняк на 80—90% в течение 10—15 мин. В производстве кормового преципитата могут применяться известняки при условии их биологической доброкачественности и отсутствия вредных примесей [13, 66].

Способы производства кормового преципитата зависят от состава исходной фосфорной кислоты. При переработке фосфоритов Каратау электротермическим методом без дополнительной очистки получается фосфорная кислота с допустимым содержанием вредных примесей.

Преципитирование термической фосфорной кислоты (50—55% P_2O_5) можно вести известняком непрерывно по одноступенчатой замкнутой схеме. Остаточное содержание P_2O_5 в фильтрате 0,5—1,4%; он используется на разбавление исходной фосфорной кислоты и на приготовление суспензии известняка, Кормовой преципи

тат содержит 40—41% цитратнорастворимой P_2O_5 при общей влажности (включая кристаллизационную) после сушки продукта 17%.

Для переработки экстракционной фосфорной кислоты, загрязненной примесями сульфатов, соединений фтора, полуторных окислов, мышьяка, свинца и др. (см. табл. VI.21), может применяться фракционное осаждение P_2O_5 . В 1-й фазе процесса осаждают примерно $\frac{2}{3}$ P_2O_5 вместе с основным количеством примесей фосфатов полуторных окислов и соединений фтора, мышьяка и свинца. Получается загрязненный преципитат, пригодный для применения в качестве фосфорного цитратнорастворимого удобрения. После отделения на фильтре осадка 1-й фазы процесса из фильтрата дополнительно осаждают дикальцийфосфат с допустимым содержанием вредных примесей, который может применяться как кормовой продукт. Оба продукта содержат около 35% P_2O_5 в цитратнорастворимой форме [66].

В отечественной промышленности освоена ретурная схема производства кормового преципитата без фильтрования: из термической фосфорной кислоты и мела [67]. Подогретая фосфорная кислота смешивается с мелом в горизонтальном смесителе, смесь поступает во вращающийся барабан для завершения реакции. Затем продукт высушивается в сушильном барабане и сепарируется: часть мелкой фракции возвращается в смеситель (ретур), а крупная фракция ($>0,5$ мм) измельчается в дезинтеграторе. Частицы размером $<0,5$ мм поступают в рукавный фильтр, где воздух из сепаратора обеспыливается, а готовый продукт затаривается (рис. VI-19).

Показатели технологического режима производства кормового преципитата по ретурной схеме без фильтрования приведены ниже:

Концентрация термической фосфорной кислоты, % P_2O_5	50—54
Температура фосфорной кислоты, °С	80—85
Отношение $CaO : P_2O_5$ при осаждении преципитата мелом:	
с получением 80% ди- и 20% монокальцийфосфата	0,7
с получением 50% ди- и 50% монокальцийфосфата	0,6
Продолжительность смешивания, мин	3
Продолжительность процесса в реакторе, ч	1,5
Температура продукта, °С	
в реакторе	45—50
на выходе из сушильного барабана	80—90
Продолжительность сушки, мин	30—40
Введение ретура, т/т мела	0,5—1,0
Содержание частиц в продукте, размером свыше 0,5 мм, %, не более	10

Производство кормового динатрийфосфата

Безводный чистый динатрийфосфат Na_2HPO_4 содержит 50% P_2O_5 (молекулярная масса 142,0). По ТУ 6-08-273—73 выпускается порошковидный (со знаком качества) и кристаллический (см. табл. П.14) безводный кормовой динатрийфосфат. Оба сорта должны содержать не менее 48% P_2O_5 , растворимой в 0,4%-ной HCl ; содержание фтора должно быть соответственно не более 0,03 и 0,25%, мышьяка не более 0,006 и 0,008% и тяжелых металлов (Pb) не более 0,003 и 0,008%. Затаривание допускается при температуре не выше 40 °С. Вследствие высокой гигроскопичности продукт упаковывают во влагонепроницаемые мешки.

Производство безводного динатрийфосфата основано на свойствах равновесной системы $Na_2O—P_2O_5—H_2O$ —при температуре

100 °С в этой системе жидкая фаза может находиться в равновесии с безводной солью Na_2HPO_4 . При мольном соотношении $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 2$ в жидкой фазе растворимость Na_2HPO_4 51% [13].

Для получения кормового продукта применяется разбавленная (48% P_2O_5) термическая фосфорная кислота, которую нейтрализуют при температуре около 100 °С содой, поддерживая в растворе pH 7,4 и плотность 1500—1540 кг/м³. Реакция нейтрализации:



Полученный раствор высушивают в распылительной сушилке, продукт охлаждают и измельчают. Состав кормового динатрийфосфата: 46—48% Na_2HPO_4 ; до 3—4% NaH_2PO_4 ; $\leq 1\%$ Na_2CO_3 .

Разработаны методы получения безводного динатрийфосфата путем кристаллизации из растворов при высокой температуре с применением системы автоматического регулирования непрерывной нейтрализации фосфорной кислоты содой [68].

Производство обесфторенных кормовых фосфатов [69]

Основным полезным соединением в обесфторенных кормовых фосфатах является трикальцийфосфат $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, содержащий P_2O_5 (см. табл. VI.1). Качество кормовых фосфатов оценивается содержанием усвояемых животными фосфорных соединений при минимальном содержании вредных примесей: фтора, мышьяка свинца и др. Критерием усвояемости P_2O_5 служит растворимость фосфата в 0,4%-ном растворе соляной кислоты (предельная условная концентрация HCl в желудочном соке).

Обесфторенный кормовой фосфат из апатитового концентрата по ГОСТ 10516—75 (см. табл. II.14) должен содержать не менее 41% P_2O_5 , растворимой в 0,4%-ной HCl, не менее 48% CaO, не более 0,18% F, 0,0002% As, 0,002% Pb, при отсутствии частиц металлического железа размером более 0,5 мм. Через сито № 063 должно проходить не менее 95% частиц продукта.

При переработке фосфоритов Каратау продукт по ТУ 7-08-260—72 (см. табл. II.14) содержит $30 \pm 2\%$ P_2O_5 , не более 0,2% F; из егорьевских фосфоритов производится кормовой фосфат с содержанием (ТУ 08-301—74) $32 \pm 2\%$ P_2O_5 и до 0,2% F, 0,008% As и 0,008% Pb; металлических примесей с частицами размером больше 0,5 мм не должно превышать 0,01%, остаток на сите с сеткой № 016 не более 10%.

Производство обесфторенных фосфатов заключается в термической, высокотемпературной обработке фосфатного сырья в присутствии паров воды. Известны два направления такой переработки: нагревание фосфата до температуры спекания или плавления шихты. В первом случае процесс осуществляется в вращающихся печах (типа цементных) или в печах кипящего слоя. Обесфторивание с плавлением шихты проводится в циклонных печах (см

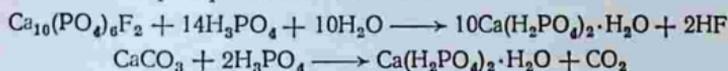
ниже). Проектируется опытно-промышленная конверторная печь производительностью 8 т/ч готового продукта. Методы производства обесфторенных фосфатов называются гидротермическими.

Гидротермическое обесфторивание природных фосфатов протекает в присутствии водяных паров и кремнезема при 1300—1500 °С. К апатитовому концентрату добавляют около 2% SiO₂ (песок). Для увеличения скорости обесфторивания фосфата и уменьшения содержания пыли в отходящих газах предложено перед прокаливанием гранулировать порошкообразный апатитовый концентрат с добавлением обесфторенной экстракционной фосфорной кислоты, получаемой полугидратным способом. Это позволило отказаться от применения песка. Такой процесс превратился в гидротермоокислотный, и кормовой обесфторенный фосфат, получаемый этим методом, стал называться обогащенным [70].

Добавка фосфорной кислоты к фосфоритам значительно повышает температуру их деформации и плавления, что позволило разработать режим их обесфторивания методом спекания как во вращающихся печах [71], так и в печах кипящего слоя [72] при температуре 1250 °С для фосфоритов Каратау, егорьевских и других, имеющих сравнительно низкую температуру плавления.

При норме фосфорной кислоты, соответствующей мольному отношению CaO : P₂O₅ = 3 (массовое отношение 1,18) процесс обесфторивания (в отсутствие SiO₂) может быть представлен следующими уравнениями [72]:

при смешении фосфата с кислотой



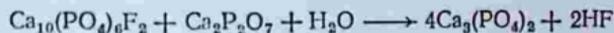
при нагревании фосфата до 500—600 °С (суммарно)



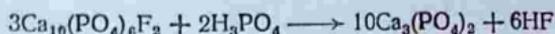
при нагревании до 600—900 °С



при нагревании выше 900—1000 °С



Суммарное уравнение всего процесса:



Теоретический расход P₂O₅, вводимой с фосфорной кислотой, составляет 11% от его содержания в фосфате. Примеси в фосфате увеличивают расход фосфорной кислоты.

В присутствии SiO₂ в шихте образуется твердая фаза переменного состава на базе трикальцийфосфата или различные силикофосфаты кальция, например



Технологические схемы производства обесфторенных фосфатов способом спекания во вращающейся печи и в печи кипящего слоя представлены на рис. VI-20 и VI-21. Обе схемы предусматривают гранулирование фосфатной муки с помощью обесфторенной фосфорной кислоты (предложено и изучено также применение раствора сульфитно-спиртовой барды [73]). Сжигание топливного газа обеспечивает поступление в печь необходимого количества паров воды. Выходящий из печи

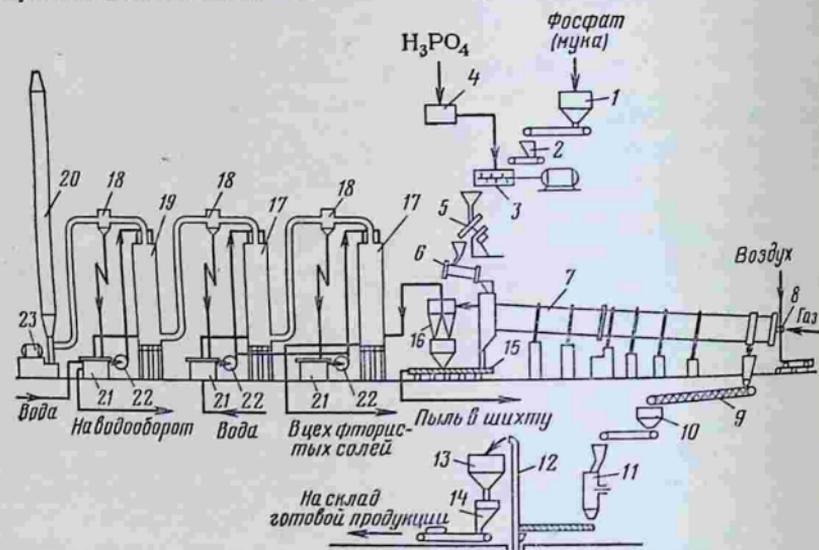


Рис. VI-20. Схема производства обесфторенного кормового фосфата способом спекания во вращающейся печи:

1 — бункер; 2 — дозатор; 3 — горизонтальный двухвалный смеситель с приводом; 4 — сборник; 5 — дисковый гранулятор; 6 — сушильный барабан; 7 — вращающаяся печь; 8 — газовая форсунка; 9 — транспортер; 10 — бункер для клинкера; 11 — дезинтегратор; 12 — злеватр; 13 — бункер готового продукта; 14 — упаковочная машина; 15 — транспортер шихты; 16 — батарейный циклон; 17 — абсорбционные башни; 18 — абсорбционные башни; 19 — башня санитарной очистки газа; 20 — вентиляционная выхлопная труба; 21 — сборники фтористоводородной кислоты и воды; 22 — циркуляционные насосы; 23 — вентилятор.

клинкер охлаждается в рекуператорах вращающейся печи или в охладительном барабане установки с печами кипящего слоя. Охлажденный клинкер измельчается и рассеивается на грохотах. Мелкая фракция и уловленная пыль возвращаются на гранулирование. Выделяющиеся $\text{HF} + \text{SiF}_4$ после обесфлюоривания улавливаются в абсорбционной установке.

Технологический режим производства обесфторенного кормового фосфата способом спекания для разных фосфатов во вращающейся печи и в печи кипящего слоя см. в табл. VI.32. В печи кипящего слоя на 1 т продукта расходуется 1,02—1,05 т оболового фосфорита, 55—85 кг P_2O_5 с фосфорной кислотой и 120—180 кг условного топлива.

Термическая обработка шихты осуществляется во вращающихся печах длиной 100 м и диаметром 3,6 м. Печь оборудована рекуператорами, в которых нагревается воздух, охлаждающий выходящий из печи клинкер. Печь работает по принципу противотока, при сжигании природного газа температура в факеле горения достигает 1600 °С. Зону высоких температур в печи футеруют периклазошпинелидным кирпичом, остальные зоны — шамотом. Производительность вращающейся печи зависит от вида фосфатного сырья: по сравнению с переработкой хибинского апатитового концентрата (4,0—4,5 т/ч фосфата) она увеличивается для ковдорского апатитового концентрата примерно на 90%, для егорьевского фосфорита и —

Технологический режим производства обесфторенных кормовых фосфатов

Показатели	Вращающаяся печь			Печь кипящего слоя; эстонские (обаловые) фосфориты, 26% P ₂ O ₅
	апатитовый концентрат, 39,4% P ₂ O ₅	егорьевский фосфорит, 20% P ₂ O ₅	фосфорит Каратау, 25% P ₂ O ₅	
Удельная производительность печи, кг/(м ³ ·ч)	7,2	10,0	11,5	209
Тепловое напряжение печи, ГДж/(м ³ ·ч)	72—83	—	—	40—60
Отношение (массовое) СаО:P ₂ O ₅ в шихте	1,18	0,91	1,03—1,10	1,15—1,20
Добавка P ₂ O ₅ с фосфорной кислотой				
% от массы фосфата	4—6	10	4,5—6	5—8
% от общего содержания P ₂ O ₅	10	31	17,5	20
Влажность гранулированной шихты, %	7—10	—	10—11	8—10
Размер гранул шихты, мм	5—15	—	5—7	1—5
Температура, °С				
в горячей зоне печи	1430—1450	1260—1280	1260—1280	1200—1250
отходящих газов	480—600	750—760	750—760	805
клинкера на выходе из печи	70—180	—	—	480
Концентрация водяных паров в газе, %, не менее	14	14	14	10—16
Концентрация в продукте P ₂ O ₅ , растворимой в 0,4%-ной HCl, %	41,5—42	30—34	35—36	28—35
Содержание фтора в продукте, %	0,11—0,18	0,2	0,2	0,2

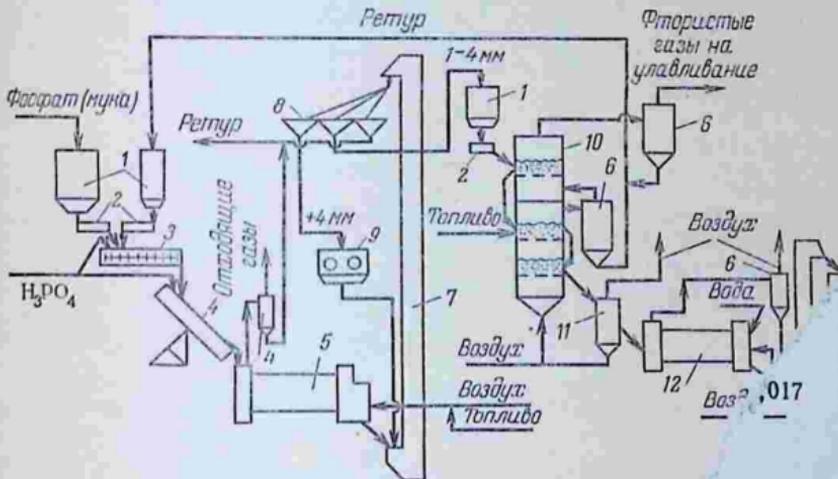


Рис. VI-21. Схема производства обесфторенного кормового спекания в печи кипящего слоя:

1 — бункера; 2 — дозаторы; 3 — двухвальный смеситель; 4 — дисковый вращающийся барабан; 6 — циклоны; 7 — элеваторы; 8 — виброгрохот; 9 — печь кипящего слоя; 11 — гидрозатор; 12 — охлаждающий барабан; 13 — влажность и агрохимический состав фосфатов в растворах. Обесфторенные фосфаты используются в кормовых добавках.

вые потери через футеровку печи. Для использования отходящего тепла осуществлена энерготехнологическая установка с получением 3—4 т пара на 1 т готового продукта, что повышает коэффициент теплоиспользования до 90% (рис. VI-22).

Энерготехнологический агрегат состоит из камеры плавильного циклона, в который вводится фосфоритная мука, природный газ и подогретый воздух. Отходящие газы поступают в радиационный паровой котел, где они охлаждаются, отдавая тепло водяным охлаждающим элементам; в верхней части камеры установлен пароперегреватель, затем водяной экономайзер и подогреватель воздуха. Охлажденные газы поступают на абсорбцию фтора.

Расплав из плавильного циклона гранулируется в воде, вода отделяется в отстойнике, клинкер высушивается в сушильном барабане и измельчается в шаровой мельнице.

Показатели технологического режима энерготехнологического агрегата для производства обесфторенного кормового фосфата из фосфорита Каратау приведены ниже:

Расход:	
фосфоритной муки, т/ч	6
природного газа, м ³ /ч	2800
вторичного воздуха, м ³ /ч	400—600
воздуха в обшивку циклона, м ³ /ч	900—1000
Состав газовой фазы в плавильном циклоне, %:	
CO ₂	11,6—12,2
O ₂	0,2—0,6
Температура, °С:	
расплава на выходе из летки	1450—1480
дутьевого воздуха перед горелками	440—480
уходящих газов	220—240
питательной воды	103—104
перегретого пара	300—450
Давление перегретого пара в барабане котла, МПа	1,96—3,83
Паропроизводительность агрегата, т/ч	22,7
Расход воды на охлаждающие элементы, т/ч	25

Расходные нормы на 1 т P₂O₅ в обесфторенном кормовом фосфате, полученном во вращающейся печи из апатитового концентрата (I) и в циклонной плавке из фосфорита Каратау (II):

	I	II
Фосфатное сырье, т P ₂ O ₅	1,080	1,134
Топливо условное, т	1,903	2,235
Фосфорная кислота (100%-ная), т	0,099	—
Сода кальцинированная, т	—	0,125
Электроэнергия, МДж	1782	3280
Вода, м ³ :		
химически очищенная	—	0,017
техническая	31,4	—

Обесфторенные фосфаты как удобрение

Содержание β-модификации трикальцийфосфата в обесфторенных фосфатах уменьшает растворимость P₂O₅ в цитратном и лимоннокислом растворах. Обесфторенные фосфаты, получаемые методом спекания из фосфоритов, растворимы в 2%-ной лимонной кислоте в среднем на 40—60%. Растворимость и агрохими-

ческая эффективность обесфторенных фосфатов значительно увеличивается при добавлении к сырью (оболовые фосфориты) фосфорной кислоты и соды. Оптимальное соотношение в шихте $\text{CaO} : \text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 3 : 0,45 : 1$ [76].

Изучена агрохимическая эффективность обесфторенных фосфатов (табл. VI.13). Установлено [77], что обесфторенные фосфаты, полученные существующими методами из различного сырья, могут быть рекомендованы для основного внесения на всех почвах СССР, нуждающихся в фосфорных удобрениях, под все сельскохозяйственные культуры и, в особенности, для применения в черноземной зоне.

Таблица VI.13

Характеристика удобрительных обесфторенных фосфатов

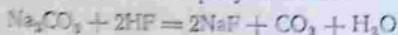
Фосфатное сырье	Метод производства	Растворимость, % P_2O_5	
		в 2%-ной лимонной кислоте	в цитратном растворе
Апатитовый концентрат	Спекание	26—36	—
Егорьевские и вятские фосфориты	»	21—23,6	—
Фосфориты Каратау	Плавление	19—21	16,3—17,6

Выделение и абсорбция фтора

Отходящие газы вращающихся печей содержат продукты горения, пыль и смесь $\text{HF} + \text{SiF}_4$ (с преобладанием HF). Газы после котла-утилизатора очищаются от пыли в батарейном циклоне и электрофильтре, после чего последовательно проходят полую и насадочную абсорбционные башни, орошаемые циркулирующим слабым раствором HF и H_2SiF_6 . Заключительным этапом является очистка газа от фтора в санитарной абсорбционной башне, орошаемой водой. Содержание фтора в отходящих газах соответствует санитарным нормам. Полученный в абсорбционной системе фторсодержащий раствор нейтрализуют известковым молоком и направляют на очистную станцию.

При обесфторивании фосфоритов Каратау в циклонной печи из 1 т фосфата выделяется 20—23 кг фтора, из которых до 90% находится в виде HF . Концентрация фтора в газе составляет 1,5—2,5 г/м³. После очистки от пыли последовательно в циклоне и электрофильтре газ разветвляется на два потока, из которых один проходит скруббер Вентури, а другой — механический абсорбер, орошаемый слабым раствором. Газ из обоих аппаратов окончательно очищается от фтора в полой санитарной башне, орошаемой слабым (до 0,2%-ным) раствором HF . Концентрация циркулирующего раствора соды — от 1 до 3,5% Na_2CO_3 .

При взаимодействии Na_2CO_3 с HF образуется NaF :



Растворимость NaF в условиях процесса не превышает 3,8%, поэтому он выпадает из раствора в кристаллическом виде в абсорбционной системе (вместе с небольшим количеством Na_2SiF_6) и отделяется на центрифуге. Твердый осадок микроустраивает внутренние поверхности абсорберов, что осложняет их эксплуатацию [78].

Показатели работы абсорбционных аппаратов при улавливании фтора, выделяющегося в циклонных печах [78], приведены ниже:

Скруббер Вентури	
Диаметр горловины, мм	730
Угол, град.	
кофузора	30
диффузора	9
Удельное орошение, л/м ³	1—1,5
Скорость газа в горловине, м/с	17

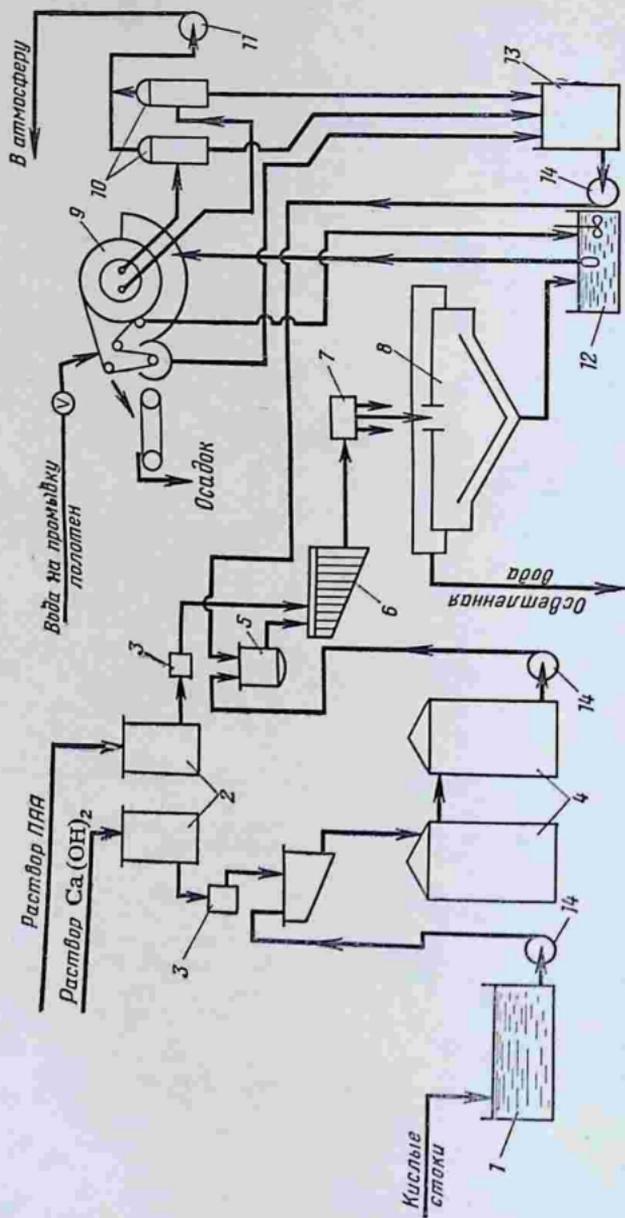


Рис. VI-24. Схема очистки фосфорсодержащих сточных вод в производстве фосфорных удобрений:

1 — сборник — усреднитель кислых стоков; 2 — напорные баки для полиакриламида (ПАА) и известкового молока; 3 — дозаторы; 4 — нейтрализаторы; 5 — бак — гаситель напора; 6 — смеситель; 7 — распределительная коробка; 8 — отстойник; 9 — вакуум-фильтр; 10 — ресиверы; 11 — вакуум-насосы; 12 — сборник гущеной пульпы; 13 — сборник фильтрата; 14 — центробежные насосы.

Фторсодержащие растворы образуются при следующих технологических операциях:

промывка газов, выделяющихся в вакуум-испарителе экстракционной пульпы; очистка газов, отсасываемых из экстракторов, в скрубберах Вентури; конденсация паров, выделяющихся при фильтровании пульпы и промывке фосфогипса на вакуум-фильтре;

промывка водой фильтровального полотна; очистка газов, выделяющихся при аммонизации фосфорной кислоты и сушке пульпы в распылительных сушилках;

смывы кислот и растворов при промывке оборудования.

Часть (около 70%) конденсата экстракционной системы расходуется для промывки фильтровального полотна. Около 60% полученной промывной воды используется для промывки фосфогипса на фильтре. Неиспользованные в самом цехе фосфорной кислоты стоки подвергаются повторной очистке по схеме, представленной на рис. VI-24.

Показатели технологического режима нейтрализации и осветления фторсодержащих сточных вод в производстве удобрений [80] приведены ниже:

Состав растворов, поступающих на очистку, мг/л		
F		70—300
NH ₃		До 7000
P ₂ O ₅		1500—4000
pH раствора до очистки		1,5
Отношение Ж : Т в растворе до очистки	(70—30) : 1	
Содержание СаО активной в известковом молоке, %		10
Продолжительность реакции нейтрализации, ч		1
pH нейтрализованных растворов		7—8
Расход СаО от стехиометрического на образование СаF ₂ и Са ₃ (PO ₄) ₂ , %		120—150
Скорость осаждения твердой фазы при введении коагулянта — полиакриламида, м/ч		0,6—0,8
Отношение Ж : Т в сгущенном осадке	(3—5) : 1	
Влажность отфильтрованного осадка, %		60
Состав осветленной воды, мг/л		
F		15—20
P ₂ O ₅		20—50
взвешенных частиц, не более		80
pH воды после очистки		7—8
Температура воды после очистки, °С		40

Осадок направляется в отвал вместе с фосфогипсом. Осветленная вода поступает на повторное использование в производстве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цыпина Э. И., Забелешинский Ю. А., Унанянц Т. П. Экономика производства минеральных удобрений. М., «Химия», 1975. 278 с.
2. Копылев Б. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. Л., «Химия», 1972. 311 с.
3. Электротермическая переработка фосфоритов Каратау. «Труды Ленингипрохим», 1972, вып. 5. 198 с.
4. Вейдерма М., Вескимяэ Х. В кн.: Труды научно-технической конференции. «Оболовые фосфориты как сырье для химической промышленности». Таллин, 1968, с. 19—37. (Сравнительная физико-химическая и агрохимическая характеристика фосфоритных концентратов СССР).
5. Цуцукловский В. Я. и др., Хим. пром., 1972, № 9, с. 683—684. (Обогащение основных типов руд месторождения Тоолсе).

8. Уманский Р. П., Киселевский Г. К., Шендеровский А. Н. Химические товары. Справочник. Т. 13. М., «Химия», 1987—1974.
9. Киселевский Г. К., Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технолог., 1963, т. 6, № 3, с. 90—97. (О технологии и системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$).
8. Понин М. В. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). Изд. 4-е. Ч. II, Л., «Химия», 1974, с. 794—1358.
9. Киселевский Г. К., Бруцкис Е. В. Суперфосфат. М., Госхимиздат, 1958, 277 с.
10. Суперфосфат. Пер. с англ. Под ред. А. А. Соколовского. М., «Химия», 1969, 386 с.
11. Дорвич Л. Л. В кн.: Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей. М., «Наука», 1968, с. 129—135. (Прогресс в технологии суперфосфата).
12. Понин М. В. Технология минеральных удобрений. Изд. 4-е. Л., «Химия», 1974, 375 с.
13. Соколовский А. А., Янко Е. В. Технология минеральных удобрений и кислот. М., «Химия», 1970, 456 с.
14. Набиев М. Н., Валиахмедов А. А. Аммонизированный суперфосфат из фосфоритов Каратау. Ташкент, изд. АН УзССР, 1960, 177 с.
15. Мамедов И. М., Бруцкис Е. В., Трубицына Г. Я., «Труды НИУИФ», 1971, вып. 220, с. 119—124. (Способы уменьшения выбросов фтористых соединений при складском выдерживании простого суперфосфата).
16. Ross W. H., Jones R. M., J. Am. Chem. Soc., 1925, v. 47, № 8, p. 2165—2171. (Исследование системы фосфорная кислота — вода).
17. Постников Н. Н. Термическая фосфорная кислота. М., «Химия», 1970, 303 с.
18. Мельник Б. Д. Инженерный справочник по технологии неорганических веществ. Изд. 2-е. М., «Химия», 1975, 542 с.
19. Ван Везер Дж. Фосфор и его соединения. Пер. с англ. Под ред. А. И. Шерешевского. М., Издательский центр, 1962, 687 с.
20. Ваггаман В. Фосфорная кислота, фосфаты и фосфорные удобрения. Пер. с англ. Под ред. А. И. Шерешевского. М., Госхимиздат, 1957, 724 с.
21. Постников Н. Н., «Труды НИУИФ», 1968, вып. 1 (209), с. 3—20. (Достижения фосфорной промышленности за 50 лет Советской власти).
22. Бланкштейн В. А., Бродский А. А. Эксплуатация производств термической фосфорной кислоты. Л., «Химия», 1973, 76 с.
23. Воскресенский С. К. В кн.: Химия — производству. (Основные направления в развитии промышленности минеральных удобрений), вып. 1. М., «Знание», 1974, с. 55—67. (Производство фосфорной кислоты).
24. Воскресенский С. К., Зотов Б. Г., Серебрянная Р. М., Хим. пром., 1969, № 10, с. 745—747. (Прогресс в технологии экстракционной фосфорной кислоты).
25. Кармышов В. Ф. и др. Обзорная информация НИУИФ. М., изд. НИИТЭХим, 1974, 47 с. (Состояние и развитие производства аммофоса).
26. Хамидов В. А., Хим. пром., 1972, № 2, с. 108—110. (Опыт освоения производства аммофоса на Алмалыкском химическом заводе).
27. Борисов В. М. и др., Хим. пром., 1973, № 2, с. 114—117. (Получение аммофоса из фосфоритов месторождения Каратау).
28. Воскресенский С. К. и др. «Труды НИУИФ», 1971, вып. 215, с. 27—32. (Получение фосфорной кислоты и аммофоса из фосфоритов Кингисеппского месторождения).
29. Дохолова А. Н., Кармышов В. Ф., Кинзебаева М. А., Реферат. инф. НИУИФ, 1974, вып. 8, с. 3—7. (Получение аммофоса из фосфоритов Актюбинского месторождения).
30. Козлова Т. Г., Копылев Б. А., «Труды ЛТИ им. Ленсовета», 1973, вып. 4, с. 74—84. (О влиянии ионов магния на процесс сернокислотного разложения апатита).
31. Орехов И. И. и др., Хим. пром., 1973, № 7, с. 35—37. (Получение аммофоса с уменьшенным расходом фосфорной кислоты); 1976, № 1, с. 30—31. (Получение концентрированных фосфорнокислых растворов).
32. Гинзбург Э. Н., Мельников В. И., «Труды НИУИФ», 1969, вып. 211, с. 3—15.

- (Общая характеристика и особенности технологии производства экстракционной фосфорной кислоты).
33. Гинзбург Э. И., Реферат, инф. НИУИФ, 1975, вып. 2, с. 15—16. (Общая сравнительная оценка эффективности технологических систем производства экстракционной фосфорной кислоты).
 34. Михайлин А. Д. и др., Реферат, инф. НИУИФ, 1975, вып. 4, с. 16—18. (Технико-экономическая оценка производства экстракционно-термической фосфорной кислоты).
 - 34а. Михайлин А. Д. и др., Хим. пром., 1976, № 2, с. 113—115. (Производство экстракционно-термической фосфорной кислоты).
 35. Ласман Э. Э., Вейдерма М. А., Векманс Х. И., Хим. пром., 1976, № 11, с. 756—759. (Получение экстракционной фосфорной кислоты из термически обработанных фосфоритов бассейна Каратау).
 36. Кармышов В. Ф. Бюлл. постоянной комиссии по хим. пром. ССР, 1974, вып. 6(51), с. 66—70. (Фосфориты Каратау—сырье для химической промышленности).
 37. Боккарев Г. С. Информ. о научно-техн. сотрудничестве ССР, 1971, приложение 21Т, с. 5—26. (Теоретические основы процессов получения экстракционной фосфорной кислоты и прогресс в ее производстве).
 38. Попов Н. П., Выпарные аппараты в производстве минеральных удобрений. М., «Химия», 1974. 126 с.
 39. Серебряная Р. М. Кандидатская диссертация. М., НИУИФ, 1969. (Исследование процесса получения концентрированной фосфорной и полифосфорной экстракционной кислоты из апатитового концентрата).
 40. Попов Н. П., Лыков М. В., Ледшева М. Г., «Труды НИУИФ», 1971, вып. 219, с. 35—54. (Современное состояние аппаратов для концентрирования фосфорной кислоты).
 41. Воскресенский С. К. и др. Реферат. инф. НИУИФ, 1971, вып. 7, с. 8—16. (Концентрирование фосфорной кислоты до полифосфорной).
 42. Зотов Б. Г. и др., Хим. пром., 1973, № 10, с. 759—762. (Исследование распределения фтора при получении фосфорной кислоты).
 43. Васильева О. В., «Труды НИУИФ», 1971, вып. 220, с. 78—82. (О выделении фтористых соединений при концентрировании экстракционной фосфорной кислоты).
 44. Архипова Л. Н., Васильева О. В., Рокова Н. Г., «Труды НИУИФ», 1971, вып. 220, с. 83—89. (Состав фтористых соединений при получении полифосфорной кислоты).
 45. Боярчук П. Г., Рамм В. М., Смирнова М. В., «Труды НИУИФ», 1971, вып. 220, с. 3—7. (Абсорбция фтористых газов при производстве фосфорных удобрений).
 46. Зайцев В. А. и др., Хим. пром., 1971, № 6, с. 593—597. (Отходы производства фосфорных удобрений — перспективное сырье для получения фтора).
 47. Соколовский А. А., Сладкова М. В., Гофман И. Л., «Труды НИУИФ», 1940, вып. 153, с. 111—121. (Выделение фтора и кремния из фосфорной кислоты).
 48. Миркина Л. И. Кандидатская диссертация. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1972. (Исследование обесфторивания и упаривания экстракционной фосфорной кислоты, полученной из фосфоритов Каратау).
 49. Симановская Р. Э. и др., «Труды НИУИФ», 1958, вып. 160, с. 9—49. (Фосфогипс и его применение в производстве серной кислоты и портланд-цемента).
 50. Ломовцева С. Б. и др., Хим. пром., 1971, № 11, с. 842—844. (Вязущие свойства полугидрата сульфата кальция — отхода производства экстракционной фосфорной кислоты).
 51. Васильева А. Л., Кувшинников Н. М., Раудорских Л. М., Реферат. инф. НИУИФ, 1972, вып. 2, с. 19—23. (Гигроскопические свойства фосфогипса).
 52. Чепелевецкий М. Л., Рубинова С. С., «Труды НИУИФ», 1937, вып. 137, с. 10—73. (Кинетика разложения минералов фосфатного комплекса кислотами).
 53. Орехов И. И., Терещенко Л. Я., Смородинов А. В. в кн.: Новые исследования по технологии минеральных удобрений. Л., «Химия», 1970, с. 116—122. (Скорость взаимодействия апатитового концентрата с кислотами).

54. Цырлин Д. Л. В кн.: Химия — производству. (Основные направления в развитии промышленности минеральных удобрений), вып. 1. М., «Знание», 1974, с. 70—78. (Производство двойного суперфосфата).
55. Лыков М. В. Сушка в химической промышленности. М., «Химия», 1970. 429 с.
56. Соколовский А. А., Тарасова М. Е., Окунева Е. И., Эконом. и НОТ в хим. пром., 1971, вып. 5, с. 44—47. (Повышение экономической эффективности производства двойного суперфосфата).
57. Аасамяэ Э. Э., Вейдерма М. А., Труды Таллинского политехнического ин-та, 1973, № 344, с. 59—62. (Получение двойного суперфосфата по поточному способу с применением повышенной нормы фосфорной кислоты).
58. Шпунт С. Я. и др. Авт. свид. № 242183 (1969); Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1969, № 15, с. 28. (Способ получения двойного суперфосфата).
59. Архипова Л. Н., Рамм В. М., Мальцева И. М., Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1969, № 4, с. 415—420. (Методы очистки и переработки фторсодержащих газов от производства фосфорных удобрений).
60. Архипова Л. Н., «Труды НИУИФ», 1971, вып. 215, с. 67—75. (Распределение фтористых соединений в производстве фосфорных соединений).
61. Белов В. Н. Бюлл. постоянной комиссии по хим. пром. (СЭВ), 1975, № 1(52), с. 59—64. (Роль кормовых фосфатов в развитии животноводства).
62. Соколовский А. А., Тобелко И. Л., Унаняц Т. П., «Химия в сельском хозяйстве», 1969, № 3, с. 61—63. (Пути развития промышленности кормовых фосфатов).
63. Вольфович С. И. и др., Хим. пром., 1969, № 12, с. 916—918. (Исследование процессов получения кормового монокальцийфосфата).
64. Куркинский В. В., Червоных Н. Е., Фосфорная пром., 1969, вып. 1, с. 18. (Охлаждение кормового монокальцийфосфата в кипящем слое).
65. Игнатова Н. В., Соколовский А. А., Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технол., 1969, т. 12, вып. 1, с. 55—58. (Исследование технологии получения кормового монокальцийфосфата циклическим способом по безударочной схеме).
66. Соколовский А. А., Тобелко И. Л., Сергеева Л. З., Техн. и эконом. инф. Сер. Эконом. хим. и нефтехим. пром., 1965, вып. 2, с. 16—20. (Экономичность способов производства кормового преципитата — дикальцийфосфата).
67. Зуссер Е. Е., Белокоп Л. М., Хим. пром., 1971, № 1, с. 42. (Получение кормового дикальцийфосфата).
68. Производство фосфорных солей на основе термической фосфорной кислоты. Под ред. Е. А. Фоминой. М., изд. НИИТЭхим, 1973. 70 с.
69. Вольфович С. И. и др., Гидротермическая переработка фосфатов из удобрения и кормовые средства. М., «Химия», 1964. 171 с.
70. Карпович Э. А. и др., Хим. пром., 1973, № 9, с. 672—674. (Освоение производства обогащенного кормового фосфата).
71. Вольфович С. И. и др., Хим. пром., 1971, № 4, с. 274—276. (Получение обогащенного кормового фосфата из фосфорита месторождения Каратау).
72. Вейдерма М. А., Хим. пром., 1971, № 4, с. 279—284. (Действие добавки фосфорной кислоты на гидротермическую переработку природных фосфатов).
73. Вейдерма М. А. и др. В кн.: Труды научно-технической конференции «Оболовые фосфориты как сырье для химической промышленности», Таллин, 1968, с. 241—253. (Обесфторивание оболочковых фосфоритов в псевдооживленном слое).
74. Кочетков В. Н. Гранулирование минеральных удобрений. М., «Химия», 1975. 223 с.
75. Ионас А. А., Сидельковский Л. Н. В кн.: Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей. М., «Наука», 1966, с. 182—200. (Переработка фосфоритов методом циклонной плавки).
76. Вейдерма М. А., Карьюс А. А. В кн.: Исследования в области неорганической технологии. Соли, окислы, кислоты. Л., «Наука», 1972, с. 140—144. (Об увеличении растворимости обесфторенных фосфатов из фосфоритов).

77. *Вольфович С. И., Ионасс А. А.*, «Агрохимия», 1969, № 8, с. 148—153. (Эффективность обесфторенных фосфатов, применяемых в качестве удобрений).
78. *Калач В. С. и др.*, Реферат. инф. НИУИФ, 1973, вып. 7, с. 3—6. (Содовая абсорбция фторсодержащих газов, выделяющихся в процессе гидротермического разложения фосфатов).
79. *Копылов В. А. и др.* Хим. пром., 1973, № 4, с. 279. (Бессточный способ производства гранулированного боросуперфосфата).
80. *Архипова Л. Н. и др.*, Бюлл. постоян. комиссии по хим. пром. СЭВ, 1975, вып. 1 (52), с. 55—59. (Повторное использование очищенных сточных вод в производстве фосфорных удобрений).
81. *Бочкарев Г. С., Михеева И. Е.*, «Труды НИУИФ», 1971, вып. 215, с. 92—101. (Некоторые свойства экстракционной полифосфорной кислоты).
82. *Шварцштейн Я. В. и др.*, «Труды НИУИФ», вып. 210, 1969, с. 26—41. (Обработка газа жидкостью в аппаратах с плавающей насадкой).
83. *Воскресенский С. К., Белых В. А., Грачева Н. А.*, Реферат. сборник НИУИФ, 1976, вып. 4, с. 1—3. (Скорость перекристаллизации полугидрата сульфата кальция в гипсе в водных суспензиях в присутствии добавок карбонатов аммония и кальция и гидроксида кальция).
84. *Андронов В. И., Земельман В. Б.*, Реферат. сборник НИУИФ, 1976, вып. 4, с. 6—11. (Временные характеристики экстракторов для получения фосфорной кислоты).
85. *Михайлин А. Д. и др.*, Хим. пром., 1975, № 17, с. 513—515. (Технология получения термической полифосфорной кислоты).
86. *Воскресенский С. К., Белых В. А.*, Реферат. инф. НИУИФ, 1975, вып. 5, с. 16—19. (Определение температур при смешении серной и фосфорной кислот в процессе экстракции фосфорной кислоты).
87. *Хрящев В. М. и др.* Реферат. инф. НИУИФ, 1975, вып. 12, с. 3—7. (Определение вязкости экстракционной фосфорной кислоты, полученной из фосфоритов Каратау).
88. *Клецицкий А. И., Бродский А. А.*, Фосфорная пром., 1976, № 2 (22), с. 8—13. (О получении термической орто-фосфорной кислоты по испарительному методу).
89. *Воскресенский С. К. и др.*, Хим. пром., 1975, № 6, с. 435—437. (Получение концентрированной H_3PO_4 из фосфоритов месторождений Каратау и Кингисепп).
90. *Борисов В. М. и др.*, Хим. пром., 1975, № 3, с. 192—193. (Получение аммофоса на основе экстракционной фосфорной кислоты из кингисеппских фосфоритов).
91. *Попов Н. П. и др.*, Реферат. сборник НИУИФ, 1976, вып. 3, с. 5—8. (Концентрирование экстракционной фосфорной кислоты из чилисайских фосфоритов).
92. *Коршунов Л. И., Попов Н. П., Лыков М. В.*, Реферат. инф. НИУИФ, 1975, вып. 11, с. 5—9. (Аппаратурное оформление процесса концентрирования в производстве полифосфорной кислоты).
93. *Кармышов В. Ф. и др.*, Реферат. инф. НИУИФ, 1975, вып. 11, с. 3—5. (Получение экстракционной фосфорной кислоты из чилисайского флотационного концентрата в полузаводских условиях).
94. *Борисов В. М. и др.*, Хим. пром., 1975, № 7, с. 508. (Получение экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау).
95. *Пащенко В. Н. и др.*, Хим. пром., 1976, № 4, с. 277—278. (Новый способ гранулирования апатита в промышленных условиях).
96. *Токарев Г. И. и др.*, Фосфорная пром., 1976, № 2 (22), с. 13—18. (Некоторые органические вещества в качестве ингибиторов пены при получении экстракционной фосфорной кислоты).
97. *Борисов В. М., Аженина Ю. В., Шпунт С. Я.*, «Труды НИУИФ», вып. 226, 1975, с. 207—208. (Получение подвижной концентрированной фосфорной кислоты из магнийсодержащих руд).
98. *Попов Н. П. и др.*, Хим. пром., 1975, № 7, с. 556. (Расчет количества фтора, выделяющегося при концентрировании фосфорной кислоты).

99. Орехов И. И., Власова Т. Л., Хим. пром., 1975, № 10, с. 755—757. (Влияние сульфат-иона на механизм взаимодействия природных фосфатов с фосфорной кислотой).
100. Кармышов В. Ф. и др., Хим. пром., 1976, № 2, с. 111—112. (Получение двойного суперфосфата из фосфоритного концентрата Егорьевского месторождения).
101. Кармышов В. Ф., Леонтьева С. И., Бруцкус Е. Б., Хим. пром., 1974, № 11, с. 830. (Получение двойного суперфосфата из фосфоритов Чилисайского месторождения по камерно-поточной схеме).
102. Архипова Д. Н. и др., Хим. пром., 1975, № 7, с. 510—512. (Очистка отходящих газов производства двойного суперфосфата поточным методом).
103. Архипова Л. Н. и др., Хим. пром., 1975, № 8, с. 595—597. (Бессточное производство фосфорных удобрений).
104. Хрипунов Н. Ф., Абрамович А. Я., Копылов В. А., Хим. пром., 1975, № 2, с. 110—112. (Пути снижения фторсодержащих сточных вод в производстве экстракционной H_3PO_4).
105. Жданова М. В. и др., «Труды ЛТИ им. Ленсовета», 1976, вып. 5, с. 23—28. (Теплоемкость и теплоты образования растворов системы $H_3PO_4-H_2SO_4-H_2O$).
106. Гинзбург Э. Н., Реферат. сборник НИУИФ, 1976, вып. 6, с. 13—17. (Классификация типов и основных показателей наиболее характерных экстракторов для получения фосфорной кислоты).
107. Корчагин А. В., Садовская Р. А., Переплетчикова Г. В. Обзорная информация НИИТЭхим—ЛенНИИГипрохим, 1976. 36 с. (Производство кормовых фосфатов в СССР).
108. Кармышов В. Ф. Обзорная информация НИИТЭхим—НИУИФ, 1975. 66 с. (Химическая переработка низкосортных фосфоритов в фосфорные и комплексные удобрения).

ТЕХНОЛОГИЯ КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ

КАЛИЙНОЕ СЫРЬЕ

Калийные руды содержат солевые горные породы, образованные полезными (калийсодержащими) минералами, состоящими из хлоридов, сульфатов и силикатов, и примесями минералов пустой породы [1—4].

Характеристика важнейших калийных минералов и основных минералов-примесей дана ниже:

Название	Солевой состав	Содержание, K ₂ O, %	Плотность, кг/м ³
Калийные минералы			
Сильвин	KCl	63	2000
Карналлит	KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O	17	1600
Каинат	KCl·MgSO ₄ ·3H ₂ O	19	2100
Шенит	K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·6H ₂ O	23	—
Лангбейнит	K ₂ SO ₄ ·2MgSO ₄	23	2800
Полигалит	K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·2CaSO ₄ ·2H ₂ O	16	2700
Алунит	(K, Na) ₂ SO ₄ ·Al ₂ (SO ₄) ₃ ·4Al(OH) ₃	23	—
Нефелиновый концентрат	(K, Na) ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	6—7	—
Основные минералы-примеси			
Галит	NaCl	—	2200
Гипс	CaSO ₄ ·2H ₂ O	—	2300
Ангидрит	CaSO ₄	—	2800—3000
Кизерит	MgSO ₄ ·H ₂ O	—	2600

Калийным рудам сопутствуют глинисто-карбонатные породы. Ценные примеси калийных руд: бром, иод, рубидий, медь, цинк и др. Основным сырьем для производства хлоридных калийных удобрений в СССР служит сильвинит — механическая смесь (агломерат) сильвина и галита, содержащая 22—25% K₂O. Для производства сульфатных калийных удобрений используются каинитовые, лангбейнитовые и смешанные лангбейнитно-каинитовые породы. Осваивается производство сульфата калия из алунитов. Осуществлена комплексная переработка нефелинового концентрата на

окись алюминия, цемент, соду и поташ. Из карналлитовых руд извлекается магний, а отход магниевое производство — «электролит», применяется как калийное удобрение.

В СССР разрабатываются три основные калийные месторождения: Верхнекамское (район Соликамска и Березняков), Старобинское (Белорусская ССР), Прикарпатское (Калуш-Голынский и Стебниковский районы).

Крупнейшее Верхнекамское месторождение (запасы K_2O 24 млрд. т) сложено из пластов сильвинита и карналлита (калийно-магниевое хлоридное месторождение по мощности (разведанные запасы — преобладает старобинское — преобладает прикарпатское месторождение содержит калийно-магнезитовые породы, частично каинитовые и лабанитовые).

Средний состав калийных руд Верхнекамского и Старобинского месторождений:

Месторождение			$MgCl_2$	$CaSO_4$	H.O. (SiO_2)	
Верхнекамское	сильвинитовые руды	25,5	68,3	0,3	1,9	2,3
	карналлитовые руды	20,8	26,0	24,6	—	до 1,5
Старобинское	сильвинитовые руды	22,2	67,8	1,4	1,6	6,7

Состав (в %) каинито-лангбейнитовых руд Предкарпатья [17] приведен ниже:

Район залегания	K_2O	MgO	H.O. (SiO_2)
Калуш-Голынский	8—12	7—10	5—12
Стебниковский	8—10	9—10	до 20

ХЛОРИСТЫЙ КАЛИЙ

Состав и свойства

Хлористый калий — основное калийное удобрение в СССР (см. стр. 338). Концентрация K_2O в чистом хлориде калия 63,1%. Хлористый калий — удобрение (по ГОСТ 4568—74 и ТУ 6-12-84—75) может содержать от $53,7 \pm 0,6$ до $60 \pm 0,6\%$ K_2O (см. табл. II.6).

В дополнение к данным табл. II.6 ниже приведены технические условия на гранулометрический состав (в %) хлористого калия:

Размер частиц	Прессованный		Крупнозернистый
	I сорт	II сорт	
—4 +1 мм, не менее . . .	60	50	55
—1 мм, не более	30	50	45

Хлористый калий — электролит отработанный содержит по ТУ 48-10-40—76 45,5% K_2O (марка А).

Физико-химические свойства хлорида калия в дополнение к сведениям гл. IV показаны ниже:

Масса 1 кмоль, кг/моль	74,56
Плотность, кг/м ³	1990
Удельная теплоемкость при 25 °С, Дж/(кг·К)	691,3
Теплота, кДж/моль:	
плавления	26,8
сублимации	223,6
Температура, °С:	
плавления	768
кипения	1417

Хлорид калия кристаллизуется в кубической форме, часто в виде кристаллов с притупленными углами. В чистом виде кристаллы бесцветные и водяно-прозрачные, из-за примесей — красновато-желтые, ярко-красные или розовые. Твердость кристаллов (по шкале Мооса) равна 2.

Зависимость растворимости KCl (концентрации насыщенного раствора C) в воде [7] от температуры показана ниже:

$t, ^\circ C$	$C, \%$ (масс.)	$t, ^\circ C$	$C, \%$ (масс.)	$t, ^\circ C$	$C, \%$ (масс.)
-5	20,95	40	28,7	100	35,9
0	21,9	50	30,1	125	38,2
10	23,8	60	31,4	150	40,5
20	25,6	70	32,6	200	44,9
25	26,45	80	33,8	250	49,5
30	27,2	90	34,9	300	54

Зависимость плотности водных растворов KCl от концентрации C при 20 °С [9] показана ниже:

$C, \%$ (масс.)	2	10	20	24
$\rho, \text{кг/м}^3$	1011	1063	1323	1623

Зависимость давления паров воды над насыщенными растворами KCl от температуры [8] показана ниже:

$t, ^\circ C$	24,5	32,3	41,8	55,4	95,5	100
$P, \text{кПа}$	2,67	4,00	6,67	26,66	66,65	75,7

Зависимость температуры кипения водных растворов KCl от концентрации [8] показана ниже:

$C, \%$ (масс.)	9,1	20,0	33,3
$t, ^\circ C$	101,1	103,3	107,7

Изменение энтальпии (ΔH в кДж/моль) при образовании водных растворов KCl [8] при 18 °С показано ниже (концентрация n выражена числом моль воды на 1 моль KCl):

ΔH .	18,43	18,57	18,61	18,64	18,67	18,67	18,62	18,38	17,90	17,10	16,75	16,23	15,84
n . .	∞	6400	3200	1600	800	400	200	100	50	25	20	15	12

Зависимость удельной теплоемкости [c_p в кДж/(кг·К)] водных растворов KCl [8] от концентрации n (выражена числом моль воды на 1 моль KCl) показана ниже:

c_p	3,46	3,78	3,97	4,06
n	25	50	100	200

Зависимость коэффициента теплопроводности (λ) водных растворов KCl от концентрации (C) при 30°C [8] показана ниже:

C , % (масс.)	0	10	20
λ , Вт/(м·К)	2,586	2,550	2,405

Зависимость динамической вязкости водных растворов KCl от температуры [8] показана в табл. VII.1.

Таблица VII.1

Динамическая вязкость (в мПа·с) водных растворов KCl

Концентрация, % (масс.)	Температура, °C								
	0	10	20	30	40	50	60	70	80
5	1,70	1,27	0,99	0,80	0,66	0,56	0,48	0,42	0,38
10	1,63	1,25	0,99	0,81	0,67	0,57	0,49	0,44	0,40
15	1,58	1,24	1,00	0,83	0,69	0,59	0,52	0,46	0,42
20	—	1,25	1,02	0,85	0,72	0,62	0,54	0,49	0,44
25	—	—	—	—	—	—	—	0,52	0,47

Хлористый калий производится в СССР двумя способами: флотационным и растворенном с отдельной кристаллизацией. Из них флотационным способом вырабатывается 80% KCl [5].

Флотационные способы производства

Хлористый калий способом флотации производится из силвинитовых руд. Сущность способа состоит в разделении KCl и NaCl с предварительным выделением глинистого шлама. Флотационное разделение минералов основано на различной способности их поверхности смачиваться водой. Предварительно измельченную руду взмучивают в воде (или водном растворе) и через пульпу пропускают воздух, распределяющийся в виде мелких пузырьков. Гидрофобные минералы прилипают к пузырькам воздуха и выносятся на поверхность пульпы в виде пены, которая затем удаляется и фильтруется для выделения твердых частиц. Гидрофильные минералы остаются на дне флотационной машины и выводятся через сливное отверстие [1—4, 6, 10].

Непрерывный процесс флотации осуществляется при участии следующих видов флотационных реагентов специфического действия: 1) собиратели (коллекторы) — избирательно адсорбируются на поверхности минералов, делая ее несмачивающейся; 2) активаторы — улучшают адсорбцию собирателей; 3) пенообразователи —

способствуют образованию устойчивой обильной пены; 4) депресоры — увеличивают смачиваемость минералов, затрудняя их всплывание; 5) регуляторы — изменяют состав и рН жидкой фазы пульпы.

Флотационное обогащение сильвинитовых руд включает следующие основные операции:

- 1) дробление и измельчение руды;
- 2) предварительное удаление глинистого шлама;
- 3) основная флотация с выделением КСl в пенный продукт и последующей перечисткой полученного концентрата;
- 4) перечистка глинистого шлама с целью снижения потерь КСl;
- 5) обезвоживание хвостов, шлама и концентрата с возвратом в цикл оборотного раствора.

Технологические схемы получения КСl флотацией различаются в зависимости от содержания нерастворимого остатка в исходных сильвинитовых рудах, а также от степени их измельчения.

Для сильвинитовых руд Верхнекамского месторождения, содержащих не более 2,5% нерастворимого остатка, применяется схема с предварительной флотацией глинистого шлама (рис. VII-1). Руда измельчается в стержневой мельнице мокрого помола, работающей в замкнутом цикле с дугowymi ситами. Глинистый шлам флотируется с применением в качестве собирателя реагента ФР-2 (продукт окисления уайт-спирита), с добавлением керосина для улучшения свойств пены и раствора полиакриламида (флокулянт, снижающий расход реагентов). После перечистки пенного продукта без дополнительной подачи реагентов он осветляется в сгустителе; сгущенный шлам подвергается противоточной промывке и откачивается насосами в отвал, а осветленный раствор возвращается в производственный цикл.

Сильвинитовая пульпа после шламовой флотации подвергается основной флотации (собиратель — водный раствор солянокислых аминов). Пенный продукт после перечистки является концентратом КСl, который обезвоживается на центрифуге и поступает на сушку. Галитовые хвосты флотации разделяются на сите на две фракции — крупные частицы (+0,2 мм) фильтруются на барабанном вакуум-фильтре непосредственно, а мелкие (—0,2 мм) предварительно сгущаются в сгустителе, и, затем, тоже фильтруются на вакуум-фильтре. Фильтрат и слив сгустителя возвращаются в цикл производства. Кристаллы галита на фильтре отмываются от КСl теплой водой. Так как NaCl в этой схеме не содержит глинистых примесей, продукт может быть использован для производства кальцинированной соды или технической соли.

Для более полного извлечения КСl галитовые хвосты с некоторым содержанием сильвина нагревают до 60—70 °С. При этом растворимость КСl увеличивается и кристаллический КСl переходит в раствор. После обезвоживания галитовой пульпы маточный раствор охлаждают с выделением в осадок КСl.

Показатели технологического режима производства хлористого калия флотационным способом по схеме с предварительной флотацией глинистого шлама [1,4] приведены ниже:

Содержание глинистого шлама в сильвинитовой руде, %, не более	2,5
Размер частиц сильвинитовой руды после измельчения и классификации на сите, мм, не более	0,75
Концентрация раствора полиакриламида, %	0,25
Степень извлечения нерастворимого остатка на стадии шламовой флотации, %	85
Ж:Т в пульпе после шламовой флотации	1,6—2,0

Водный раствор солянокислых аминов:	
концентрация, %	1
температура, °С	40
Влажность концентрации КСl после центрифугирования, %	5
Ж:Т галитовых хвостов флотации	2,4—2,8
Размер частиц NaCl после классификации на сите:	
поступающих на фильтрование, мм, не менее	0,2
направляемых на сгущение, мм, не более	0,2
Ж:Т сгущенной пульпы NaCl	0,8—1,2
Температура воды для промывки галитовых хвостов на вакуум-фильтре, °С	30—40
Влажность галитовых хвостов после промывки, %	11
Содержание КСl в продукте, %	93—95
Степень извлечения КСl из руды (без учета механических потерь), %	90—92

Расходные нормы на 1 т 95%-ного хлористого калия [1] в производстве его флотационным способом по схеме с предварительной флотацией глинистого шлама приведены ниже:

Сильвинитовая руда (в пересчете на 22% КСl), т	5,2
Флотреагент ФР-2, г	1200
Керосин, г	1100
Полиакриламид, г	120
Солянокислый аммиак, г	225
Мазут, кг	9,5
Электрическая энергия, МДж	306
Вода свежая, м ³	4

Сильвинитовые руды Старобинского месторождения, содержащие до 5—6% нерастворимого осадка, обогащаются с применением депрессии шлама. По схеме с депрессией руду подвергают мокрому измельчению и классифицируют на дуговом сите с получением зерен размером не более 0,75 мм. Полученную пульпу смешивают в течение 2,5—3 мин с 2%-ным водным раствором карбоксиметилцеллюлозы (тилозы) — депрессора и передают на основную флотацию с применением собирателя (1%-ный раствор солянокислого аммиака) и вспенивателя (соснового масла). Пенный продукт дважды подвергается перемешиванию, сгущается и фильтруется на вакуум-фильтре. Отфильтрованные кристаллы КСl высушиваются до содержания влаги не более 1%.

Галитовые хвосты от основной флотации, содержащие глинистый шлам, классифицируют на дуговых ситах (или в гидrocиклонах) для выделения частиц размером более 0,25 мм. Эта фракция отфильтровывается на вакуум-фильтре, а фракция, содержащая частицы размером менее 0,25 мм, сгущается. Часть сгущенной пульпы отфильтровывают вместе с крупной фракцией, а часть идет в отвал. Загрязнение галита глинистым шламом осложняет обработку галитовых хвостов и увеличивает потери КСl.

Готовый продукт содержит 93% КСl и 0,8% н.о. (нерастворимого остатка) при степени извлечения КСl из руды 85—90%.

Расходные нормы на 1 т 95%-ного хлористого калия [1] в производстве его флотационным способом по схеме с депрессией глинистого шлама для руды с содержанием 24% КСl и 5% нерастворимого остатка приведены ниже:

Сильвинитовая руда (в пересчете на 22% КСl), т	5,0—5,2
Тилоза, кг	3

Солянокислый аммиак, г	500
Сосновое масло, г	80
Электроэнергия, МДж	306
Вода свежая, м ³	5

При содержании в силвинитовой руде 6% н.о. и выше применяют схему флотационного обогащения с механическим отделением глинистого шлама в гидро-сепараторах или гидроциклонах на стадии измельчения и классификации руды (рис. VII-2).

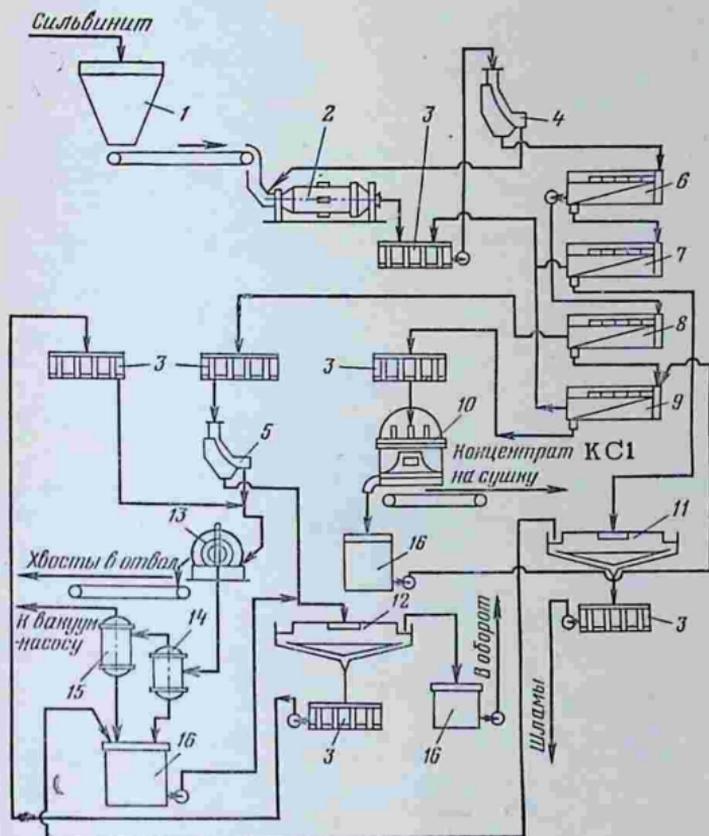


Рис. VII-1. Схема флотационного способа производства хлористого калия из силвинитовых руд Верхнекамского месторождения с предварительной флотацией глинистого шлама:

1 — бункер; 2 — стержневая мельница; 3 — мешалки; 4 — дуговые сита радиусом кривизны соответственно 1,5 и 0,55 м; 6 — флотационная машина для шламовой флотации; 7 — то же, для пересортики шлама; 8 — то же, для основной флотации силвинита; 9 — то же, для пересортики концентрата КС1; 10 — центрифуга; 11 — сгуститель для шлама; 12 — то же, для галитовых хвостов; 13 — вакуум-фильтр для галитовых хвостов; 14 — вакуум-сборник; 15 — ресивер; 16 — сборник оборотного раствора.

Современный способ обогащения силвинитовых руд — крупнозернистая флотация (получение несслеживающегося продукта с размером частиц 1—3 мм, что приводит к повышению удельной производительности основного оборудования, особенно дробильного отделения). Возможность флотационного разделения при грубом измельчении руды определяется величиной отдельных кристаллов силвина

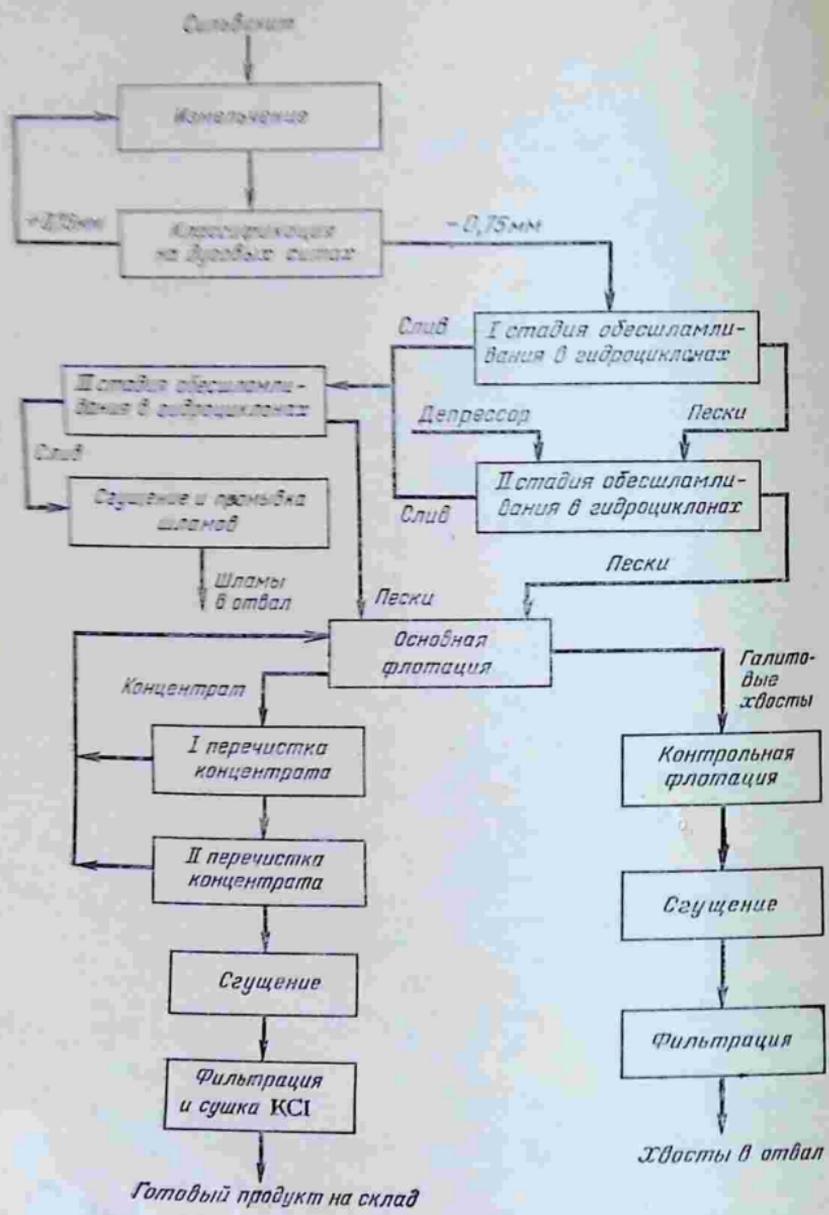


Рис. VII-2. Схема флотационного способа производства хлористого калия из сильвинитовых руд с высоким содержанием нерастворимого остатка (механическое отделение глинистого шлама).

и галита и степенью взаимного их прорастания в руде [6]. Технологическая схема крупнозернистой флотации представлена на рис. VII-3.

Процесс состоит из трех циклов: 1) цикл подготовки руды к обогащению; 2) цикл крупнозернистой флотации и 3) цикл мелкозернистой флотации. Исходная руда с размерами частиц не более 10 мм подвергается мокрой классификации (Ж:Т в пульпе 8:1) на ситах для выделения фракции с размерами частиц более 3 мм, которые измельчаются затем в стержневой мельнице в замкнутом цикле с дуговым ситом. Фракция с частицами не более 3 мм классифицируется при Ж:Т=3:1 для выделения мелких частиц размером от 0,8 мм и менее. Крупная фракция (класс $-3 +0,8$ мм) дополнительно оттирается от глинистого шлама в мешалке и повторно классифицируется для удаления глинистого шлама и частиц сильвинита размером менее 0,8 мм.

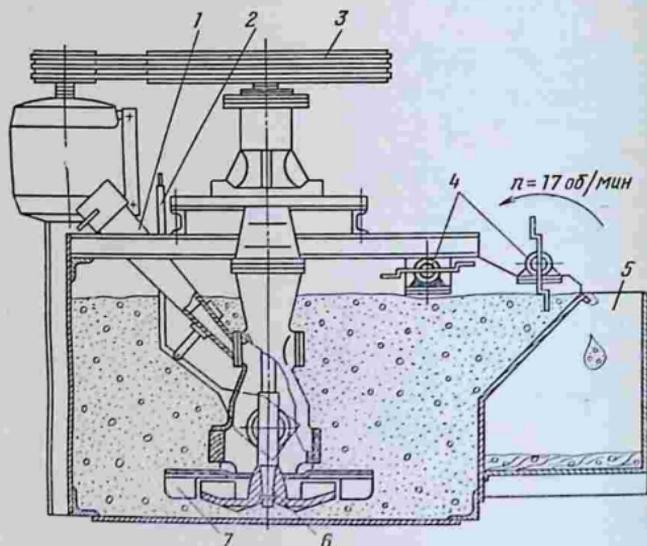


Рис. VII-4. Флотационная машина Механобр-7ВМ (поперечный разрез):

1 — всасывающая труба; 2 — шибер; 3 — привод импеллера; 4 — пеногоны; 5 — желоб; 6 — импеллер; 7 — статор.

Крупнозернистый класс ($-3 +0,8$ мм) идет на основную флотацию с аминами, основным маслом и мазутом. Концентрат подвергается перечистке, сгущению и, затем, фильтруется на ленточном вакуум-фильтре и высушивается в аппарате кипящего слоя. Хвосты основной флотации обезвоживаются на барабанном грохоте, смешиваются дополнительно с аминами и мазутом и подвергаются контрольной флотации. Хвосты после перечистки концентрата соединяются с пенным продуктом контрольной флотации и возвращаются в стержневую мельницу. Слив сгустителя после перечистки концентрата основной флотации, содержащий мелкозернистый КС1, отстаивается в сгустителе, и сгущенная пульпа с зернами менее 1 мм смешивается с продукцией мелкозернистой флотации, а осветленный слив возвращается в производственный цикл.

Мелкозернистый класс ($-0,8$ мм) обесшламливается в гидроциклонах в три стадии и смешивается с депрессором — карбоксиметилцеллюлозой и с коллектором — амином с основным маслом. После основной флотации и перечистки концентрат фильтруется на центрифуге и сушится в аппарате кипящего слоя.

По опытным данным крупнозернистая флотация сильвинитовой руды Верхнекамского месторождения позволяет получать концентрат с содержанием 93% КС1

(в хвостах — 2,9% КСl) при степени извлечения КСl 90—92%. Расход реагентов на 1 т руды: 100—120 г аминов, 400—500 г топочного мазута, 130—170 г соляного масла [1].

Флотационные машины — служат для разделения сильвинитовой пульпы на концентрат КСl и галитовые хвосты. Стандартная (Механобор-7ВМ) флотационная машина механического типа для мелкозернистой флотации (рис. VII-4) состоит из нескольких (до 20) металлических камер, соединенных друг с другом [1]. Пульпа поступает в камеры по трубе, через которую под действием импеллера засасывается также воздух благодаря интенсивному механическому перемешиванию. Воздух в виде мелких пузырьков выбрасывается в камеру вместе с

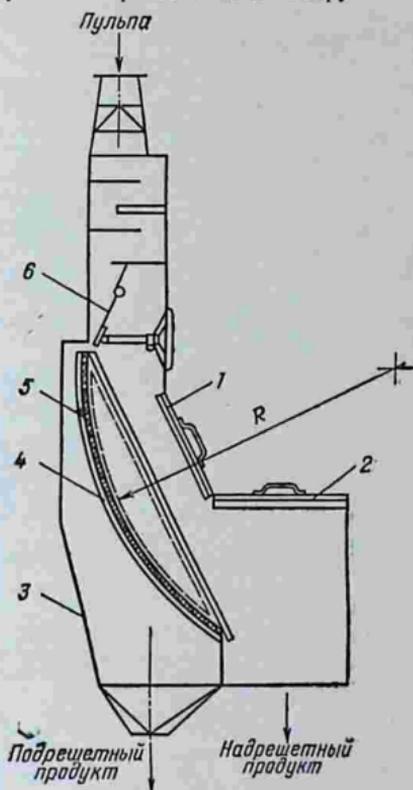


Рис. VII-5. Дуговое (вогнутое) сито:

1, 2 — крышки; 3 — корпус; 4 — колосниковая решетка сита; 5 — прижимной сегмент; 6 — шибер; R — радиус кривизны.

пульпой. Частицы гидрофобного сильвина прилипают к пузырькам воздуха и всплывают на поверхность, образуя слой минерализованной пены, которая сгребается лопастями пеногонов в общий желоб. Оставшиеся в пульпе гидрофильные частицы руды (галитовые хвосты) последовательно проходят все камеры и выходят через сливное отверстие на дальнейшую переработку.

Размеры камеры: длина и ширина 2,2 м; высота 1,2 м, объем 6 м³. Производительность камеры 3,7 м³/мин пульпы.

Режим работы флотационной машины Механобор-7ВМ приведен ниже:

Стадии флотации	Продолжительность флотации, мин	Отношение Ж : Т в пульпе
Основная шламовая флотация	10	1,8:1
Перечистка шлама	12	5,7:1
Основная сильвинитовая флотация	6	1,8:1
Перечистка концентрата КСl	10	3,9:1

Для крупнозернистой флотации сильвинитовых руд разработаны флотационные машины механического типа с кипящим слоем (ГИГХС) и пневматические (Госгорхимпроект) [2].

Дуговое (вогнутое) сито (рис. VII-5) — служит для обезвоживания и классификации мелких частиц, взвешенных в растворе солей [1]. Вогнутая поверхность сита с радиусом кривизны 1,5 и 0,55 м образуется металлическими колосниками, поставленными на ребро. Размер щели регулируется расстоянием между колосниками. Просеиваемый материал движется попереку установленных колосников. Вследствие высокой (до 3 м/с) скорости движения пульпы в щель проходят частицы диаметром в 1,5—2 раза меньше ширины щели. Площадь просеивания сит соответственно указанным радиусом кривизны равна 2,0 и 0,95 м². Эффективность разделения частиц на дуговых ситах достигает 80—84% при Ж:Т пульпы в пределах (1,3—3,5) : 1. Этот показатель зависит только от гранулометрического состава просеиваемого материала — эффективность разделения снижается при уменьшении размера частиц.

Удельная производительность дуговых сит на 1 м² рабочей поверхности составляет 200—250 м³/ч пульпы, или 110—130 т/ч твердого материала.

Сушилка кипящего слоя (рис. VII-6). В выносной топке сжигается природный газ или мазут для получения топочных газов при температуре около 750 °С. Влажный материал вводится на решетку сушильной камеры разбрасывателем. Площадь живого сечения отверстий решетки — 10%. Греющий газ давлением 6—8 кПа (600—800 мм вод. ст.) подается под решетку. Температура топочных газов на выходе из сушилки 100—115 °С. Температура материала в слое 130 °С. Сухой материал выводится из сушилки через герметичное разгрузочное устройство.

Удельный влагосъем сушилок кипящего слоя в производстве хлористого калия флотационными способами достигает 250 т/(м²·ч), интенсивность сушки по хлористому калию составляет 1300 кг/(м²·ч).

В зависимости от гранулометрического состава хлористого калия отходящими газами уносится 5—25% сухого продукта, который улавливается в пылесадельной камере и батарее циклонов. Газы окончательно очищаются в пенном промывателе, орошаемом водой.

Галургический способ производства

Производство хлористого калия из сильвинитовой руды галургическим способом — растворением и отдельной кристаллизацией [1, 2, 6, 10, 11] — основано на различной растворимости в воде KCl и NaCl (см. табл. VII.2).

Процесс растворения ведут при 90—100 °С с последующим охлаждением раствора до 20—25 °С.

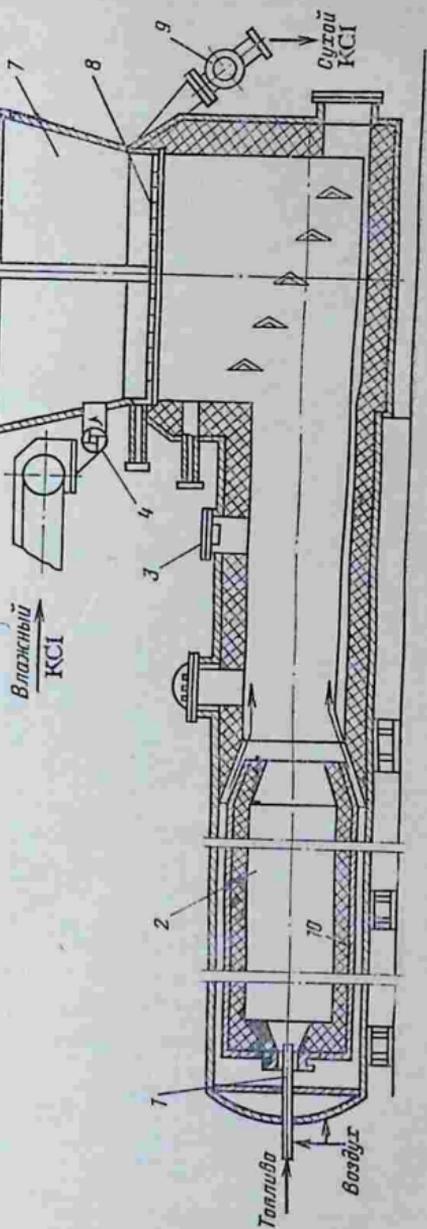
В растворах, насыщенных обеими солями, с повышением температуры от 20—25 до 90—100 °С содержание KCl возрастает примерно в 2 раза, а хлорида натрия уменьшается. При охлаждении горячего раствора, насыщенного KCl+NaCl, будет кристаллизоваться только KCl, а NaCl останется в растворе. Это свойство растворов KCl+NaCl использовано в циклическом процессе получения KCl из сильвинита.

Основные стадии производства KCl в замкнутом цикле перечислены ниже:

- 1) дробление сильвинитовой руды;
- 2) выщелачивание KCl из сильвинита горячим оборотным маточным раствором;
- 3) отделение горячего щелока от отвала и его осветление от левого и илстого шлама;

Рис. VII-6. Сушилка кипящего слоя для сушки хлористого калия:

1 — форсунка; 2 — тонка; 3 — распорный клапан; 4 — разбрасыватель; 5 — смотровое стекло; 6 — осветительный фонарь; 7 — камера сушилки; 8 — газораспределительная решетка; 9 — разгрузочное устройство; 10 — жаропрочный стакан.



Растворимость в системе NaCl—KCl—H₂O [7]

Температура, °C	Концентрация, %		Твердая фаза	Температура, °C	Концентрация, %		Твердая фаза	
	NaCl	KCl			NaCl	KCl		
10	26,3	0	NaCl	60	15	18,7	KCl	
	23,6	5	NaCl		5	26,8	KCl	
	21,5	8,9	NaCl + KCl		0	31,4	KCl	
	15	12,5	KCl	70	27,3	0	NaCl	
	5	19,5	KCl		24,6	5	NaCl	
0	23,75	KCl	19,3		15	NaCl		
20	26,4	0	NaCl	18,0	17,6	NaCl + KCl		
	23,7	5	NaCl	15	19,8	KCl		
	20,7	10,4	NaCl + KCl	5	28,0	KCl		
	15	13,85	KCl	0	32,6	KCl		
	5	21,3	KCl	80	27,55	0	NaCl	
0	25,55	KCl	24,9		5	NaCl		
25	26,45	0	NaCl		19,6	15	NaCl	
	23,75	5	NaCl		17,55	19,05	NaCl + KCl	
	21,0	10	NaCl		15	20,9	KCl	
	20,4	11,15	NaCl + KCl	5	29,2	KCl		
	20	11,3	KCl	0	33,8	KCl		
30	15	14,5	KCl	90	27,85	0	NaCl	
	10	18,2	KCl		25,1	5	NaCl	
	5	22,1	KCl		19,9	15	NaCl	
	0	26,4	KCl		17,15	20,4	NaCl + KCl	
	40	26,5	0		NaCl	15	22,0	KCl
23,8		5	NaCl	5	30,3	KCl		
20,1		11,85	NaCl + KCl	0	34,9	KCl		
15		15,1	KCl	100	28,2	0	NaCl	
5		22,9	KCl		25,4	5	NaCl	
0	27,2	KCl	22,7		10	NaCl		
50	26,6	0	NaCl		20,1	15	NaCl	
	23,9	5	NaCl		17,6	20	NaCl	
	19,6	13,25	NaCl + KCl	16,8	21,7	NaCl + KCl		
	15	16,4	KCl	15	23,0	KCl		
	5	24,3	KCl	10	27,1	KCl		
60	0	28,65	KCl	5	31,4	KCl		
	27,0	0	NaCl	0	35,9	KCl		
		24,1	5	NaCl	125	29,0	0	NaCl
		21,4	10	NaCl		26,2	5	NaCl
		19,1	14,7	NaCl + KCl		23,5	10	NaCl
15		17,6	KCl	21,0		15	NaCl	
10	21,5	KCl	18,5	20		NaCl		
60	5	25,6	KCl	16,3	24,9	NaCl + KCl		
	0	30,1	KCl	15	25,8	KCl		
	27,0	0	NaCl	10	29,7	KCl		
	24,3	5	NaCl	5	33,9	KCl		
	19,15	15	NaCl	0	38,3	KCl		
18,6	16,15	NaCl + KCl						

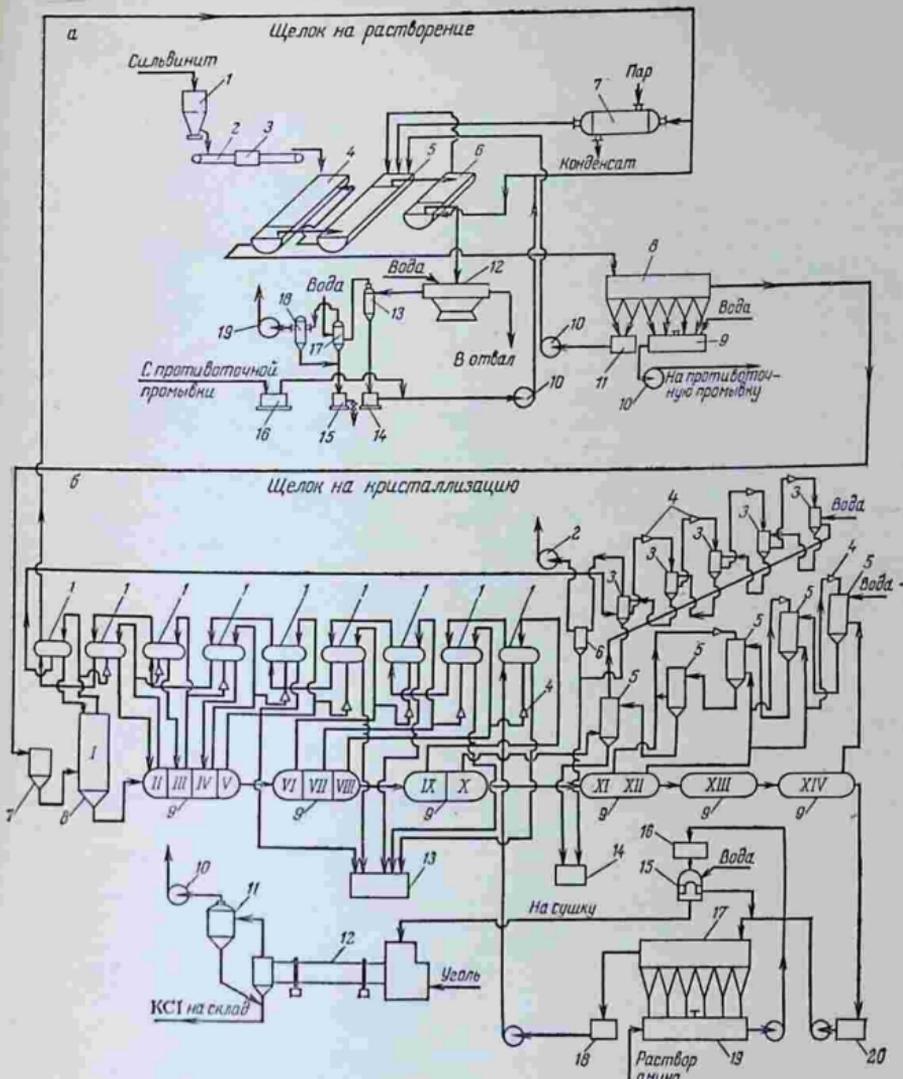


Рис. VII-7. Схема производства хлористого калия из сильвинита способом растворения и раздельной кристаллизации:

а — операция выщелачивания, промывки отвала и осветления насыщенного раствора: 1 — бункер с питателем; 2 — ленточный транспортер; 3 — автоматические весы; 4, 5 — первый и второй шнековые растворители; 6 — шнековая мешалка; 7 — трубчатый подогреватель; 8 — отстойник-сгуститель; 9 — мешалка для глинистого шлама; 10 — центробежные насосы; 11 — сборник соевого шлама; 12 — планфильтр; 13 — вакуум-котел; 14 — бак для промывной воды; 15 — барометрический бак; 16 — бак для промывной воды; 17 — барометрический конденсатор смешения; 18 — брызгоуловитель; 19 — вакуум-насос;

б — операции кристаллизации, отделения от маточного раствора и сушки: 1 — поверхностные конденсаторы; 2 — вакуум-насос; 3 — дополнительные конденсаторы; 4 — пароструйные эжекторы; 5 — конденсаторы смешения; 6 — ловушка; 7 — бак; 8 — вертикальный вакуум-корпус (I ступень); 9 — горизонтальные вакуум-корпуса (II—XIV ступени); 10 — вентилятор-дымосос; 11 — циклон; 12 — барабанная сушилка; 13, 14 — барометрические баки; 15 — центрифуга; 16 — мешалка; 17 — сгуститель; 18 — бак для маточного щелока; 19 — мешалка хлоркаалиевой пульпы; 20 — бак хлоркаалиевой пульпы.

- 4) кристаллизация KCl при охлаждении раствора;
- 5) отделение кристаллов KCl от маточного раствора и их сушка;
- 6) нагревание маточного раствора и возвращение его на растворение сильвинита.

Технологическая схема производства KCl из сильвинита галургическим методом приведена на рис. VII-7. Измельченная сильвинитовая руда выщелачивается горячим оборотным щелоком в двух шнековых растворителях: в первом раствор и руда перемещаются по принципу прямотока, а во втором — противотока. Отвал дополнительно обрабатывается в шнековой мешалке щелоком для более полного извлечения из него KCl и для рекуперации тепла отвала. Для удаления маточного раствора, содержащегося в отвале после шнековой мешалки, его промывают горячей водой на вакуумном план-фильтре, откуда промытый отвал выбрасывается.

Горячий насыщенный щелок KCl + NaCl, содержащий взвешенные солевые и глинистые частицы, осветляется в шестиконусном отстойнике-сгустителе. Для ускорения осаждения тонких илистых частиц в щелок вводят коагулянт — щелочной раствор крахмала или водный раствор полиакриламида. В конусах отстойника имеются мешалки, предназначенные для уплотнения осадка и для облегчения его выгрузки. В первых конусах оседает преимущественно солевой шлам, который возвращают в растворитель или отфильтровывают на барабанном вакуум-фильтре. Глинистый шлам из последних конусов отстойника смешивается с горячей водой и подвергается противоточной промывке в 2—4 сгустителях Дорра (на рис. VII-7 не показано), после чего шлам удаляется в отвал.

Кристаллизация KCl из горячего насыщенного щелока производится охлаждением его в 14-ступенчатой системе вакуум-кристаллизаторов. Вакуум в системе создается с помощью пароструйных эжекторов, отсасывающих из кристаллизаторов паровоздушную смесь, образующуюся при самоиспарении раствора. Пар из паровоздушной смеси конденсируется в поверхностных конденсаторах, нагревая оборотный маточный раствор. Перед поступлением в растворители маточный раствор дополнительно нагревается в трубчатом теплообменнике, обогреваемом паром.

Пulpа из последнего вакуум-кристаллизатора осветляется в шестиконусных отстойниках. Осветленный холодный маточный раствор проходит конденсаторы кристаллизационной установки, в которых он подогревается, а из сгущенной pulpы KCl отфильтровывается и промывается на полунепрерывных центрифугах типа АГ-1800. Для уменьшения слеживаемости KCl перед фильтрованием в pulpу вводят 1%-ный водный раствор первичных жирных аминов с числом углеродных атомов $C_{15} - C_{20}$ [12, 13]. Влажный KCl высушивается в барабанной сушилке или в сушилке кипящего слоя (см. рис. VII-6) до содержания влаги 0,5—1%.

Показатели технологического режима производства хлористого калия из сильвинитовой руды галургическим методом приведены ниже:

Размер частиц сильвинита после измельчения, мм	1—4
Температура щелока, поступающего на растворение руды в шнековые растворители, °C	105—115
Содержание в растворяющем щелоке, г/л	
KCl	110—130
NaCl	≈ 240
Температура щелока, поступающего на дополнительное извлечение KCl в шнековую мешалку, °C	70
Содержание маточного раствора в отвале после шнековой мешалки, %	15—17
Влажность промытого отвала, %	5—6
Содержание KCl в отвале, %	2,5

Температура насыщенного щелока, °С	97—107
Содержание в насыщенном щелоке, г/л	
KCl	245—265
NaCl	270
Содержание взвешенных частиц в насыщенном щелоке (на 1 т верхнекамского сальвинита), кг	
солевых	160
глинистых	20
Отношение Ж:Т в шламах, выгружаемых из конусных отстойников	
солевых	(0,8—1):1
глинистых	(2—2,5):1
Состав солевого осадка, выгружаемого из 1—2 конусов, %	
NaCl+CaSO ₄	92,4
KCl	3,4
глина	4,2
Состав шлама, выгружаемого из 3—6 конусов, %	
NaCl+CaSO ₄	30
глина	70
Отношение Ж:Т в пульпе илистого шлама, поступающего в сгуститель на противоточную промывку	4:1
Температура, °С	
насыщенного щелока, вытекающего из отстойника	87—98
щелока после охлаждения в вакуум-кристаллизационной установке	17—27
Размер основной массы кристаллов (90%) KCl, мм	0,15—0,20
Остаточное давление в вакуум-кристаллизаторах, кПа	
в аппарате I ступени	42,6
в аппарате XIV ступени	2,7
Скорость охлаждения раствора в кристаллизаторах, °С/мин	2
Перепад температур между ступенями вакуум-кристаллизационной установки, °С	4—5
Температура маточного раствора, °С	
после поверхностных конденсаторов	65—70
после нагревания в трубчатом теплообменнике	113—115
Давление пара, поступающего в подогреватель, кПа	196—294
Отношение Ж:Т в пульпе KCl после конусных сгустителей	2:1
Влажность KCl после центрифуги, %	5—8
Температура топочных газов, °С	
на входе в барабанную сушилку KCl	800—900
на выходе из сушилки	140—160
Удельный влагосъем в барабанной сушилке KCl, кг/(м ³ ·ч)	35—45
Общая степень извлечения KCl	90—92

Расходные нормы на 1 т 95%-ного хлористого калия [1] в производстве его из сальвинитовых руд галургическим способом приведены ниже:

Сильвинитовая руда (в пересчете на 22% KCl), т	5
Пар, т	0,75
Топлива, условное (при сжиге в барах сжигания топлива), кг	15
Электроэнергия, МДж	90
Вода, м ³	9
Давление, атм	180
Потребляемый, т	12
Количество отвалов, т	2,5—3

Гранулирование хлористого калия

Мелкозернистый хлористый калий, получаемый мелкозернистой флотацией в галургическом методе из сильвинитовых руд, обладает свойством слеживаться при хранении. Особенно интенсивно слеживается продукт с большим содержанием частиц размером меньше 0,15 мм.

Гранулометрический состав кристаллов KCl, полученных в 14-ступенчатой вакуум-кристаллизационной установке [1] представлен ниже:

Размер кристаллов, мм	+0,42	+0,30	+0,21	+0,15	—0,15
Выход фракций, %	5,7	9,0	50,6	17,8	16,9

Мелкозернистый хлористый калий гранулируют для получения зерен размером от 1 до 3 мм. В СССР получил применение способ гранулирования KCl на вальцовых прессах [3, 14, 15]. На гранулирование поступает горячий продукт непосредственно из сушильных аппаратов. Вальцовый пресс состоит из двух вращающихся навстречу друг другу гладких валков, между которыми устанавливается определенный зазор. Гранулируемый материал поступает из бункера в зазор между валками, где он опрессовывается, при этом его насыпная плотность удваивается (от 1000 до 2000 кг/м³) при давлении прессования 245—294 МПа. Наибольшая прочность полос спрессованного хлористого калия достигается при его влажности в пределах 0,2—0,5% и температуре 100—110 °C [14].

Выходящие из-под валков полосы измельчаются в дробилке, сортируются на грохоте на три фракции: —1 мм, +1—3 мм и +3 мм. Средняя фракция является готовым продуктом, крупная фракция доизмельчается на второй дробилке и возвращается на грохочение, мелкая фракция смешивается с исходным материалом и снова прессуется.

На рис. VII-8 показана схема вальцового пресса производительностью 75 т/ч. Усилие валков на прессуемый материал создается гидравлической системой. Валки и шнековый питатель пресса приводятся во вращение регулируемыми приводами. Валки делают 42 об/мин, усилие валков 46 кН/см.

Мощность привода валков, шнекового питателя, дробилки и гидравлического насоса составляет соответственно 680, 27, 14 и 2,5 кВт.

Утилизация галитовых отходов [1]

Выход и состав глинистых отвалов показаны ниже:

Выход галитовых отвалов при флотационной переработке сильвинитовых руд на 1 т KCl, т	3—4
Средний состав галитовых отвалов (на сухое вещество), %	
NaCl	91—95

KCl	1,2-1,5
MgCl ₂	0,2-0,3
CaSO ₄	0,2-0,3
и о. (SiO ₂)	0,2-0,3
Влажность отвала, %	2-3

Отвалы содержат примесь адсорбированных фракций (аминов, жирных аминов), Галитовые отвалы почти без примесей для получения технической, кормовой и пищевой соли (NaCl). Требования к технической соли NaCl — не менее 93%, примесей, не более: KCl — 2%, MgCl₂ — 0,3%, CaSO₄ — 2,6%, не растворимого остатка — 2%. Поваренная соль из отходов получается удалением примесей KCl, не растворимого остатка и токсичных аминов.

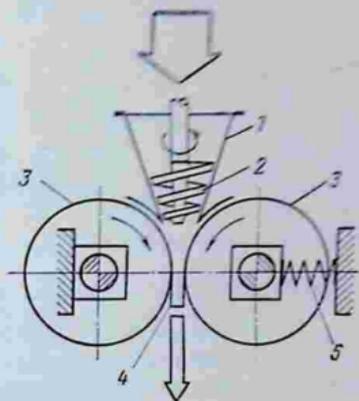


Рис. VII-8. Схема валкового пресса для гранулирования хлористого калия:

1 — загрузочная воронка; 2 — конический загрузочный шнек; 3 — валки пресса; 4 — спрессованная плита; 5 — пружина.

Отходы галургической переработки Верхнекамских сильвинитовых руд содержат до 1,5% KCl и 1—1,5% не растворимого остатка. Для получения технической соли примесь KCl удаляется промывкой отвалов оборотными растворами, насыщенными NaCl и ненасыщенными KCl. Содержание не растворимого остатка снижается путем отделения мелких фракций с наибольшим содержанием глинистых примесей. Наиболее простой и экономичный способ получения кормовой соли — противоточная отмывка отходов от адсорбированных аминов с последующим прогревом соли до 450 °С для окончательного удаления аминов.

Галитовые отвалы по своему составу пригодны для получения рассола в производстве кальцинированной соды. Приготовленные на калийных комбинатах рассолы можно передавать на содовые заводы по трубам. Такая возможность реализована на Березниковском содовом заводе. Значительная часть галитовых отходов не используется. Наиболее надежный способ их захоронения, предохраняющий почву и реки от засоления, — гидрозакладка в выработанное пространство калийных шахт. С этой целью приготавливают пульпу (Ж:Т=1:1) из галитовых отходов и оборотного насыщенного раствора NaCl и перекачивают ее насосами в выработанные сильвинитовые камеры по пульпопроводу, уложенному в стволе шахт. Накапливающийся в шахте раствор откачивается насосами на поверхность и снова используется для приготовления отбросной пульпы.

БЕСХЛОРНЫЕ КАЛИЙНЫЕ УДОБРЕНИЯ

В состав бесхлорных калийных удобрений входит обычно сульфат калия K₂SO₄ (арканит). Чистый сульфат калия содержит 54,06% K₂O. Масса 1 кмоль K₂SO₄ 174,27 кг; плотность 2662 кг/м³, температура плавления 1069 °С (см. также табл. II.6).

Растворимость K_2SO_4 в воде [7] — концентрация насыщенного раствора (С) при различной температуре приведена ниже:

$t, ^\circ C$	С, % (масс.)	$t, ^\circ C$	С, % (масс.)	$t, ^\circ C$	С, % (масс.)
10	8,5	60	15,4	150	22,9
20	10,0	70	16,55	200	25,5
30	11,5	80	17,6	250	26,5
40	12,9	90	18,6	300	25,4
50	14,2	100	19,4	350	6,7

Сульфат калия для сельского хозяйства по ТУ 6-12-14—74 содержит $46 \pm 1\%$ K_2O , содержание ионов хлора должно быть не более 3% при влажности не более 2%.

Бесхлорное удобрение калимагнезия, получаемое из каинито-лангбейнитовых руд, согласно ТУ 6-12-77—74 содержит $29 \pm 1\%$ K_2O в виде K_2SO_4 , $9 \pm 1\%$ MgO , не более 25% (на сухое вещество) иона хлора и до 12% влаги (кристаллической и свободной).

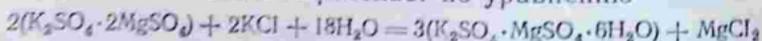
Калийно-магниевое гранулированное удобрение — продукт переработки полиминеральных калийных руд по ТУ 46-12-44—73 содержит $18,5 \pm 1\%$ K_2O , $9 \pm 1\%$ MgO и до 7% влаги; остаток на сите 5 мм не должен превышать 10%.

Сульфатный способ производства

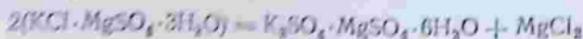
Сложный процесс получения бесхлорных калийных удобрений [1, 2, 6, 10] из полиминеральных каинито-лангбейнитовых руд Предкарпатья (Калуш-Голынский район), содержащих в основном минералы лангбейнит $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ и каинит $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, основан на разделении компонентов растворов с получением сульфата калия K_2SO_4 или калимагнезии, главной составной частью которой является шенит $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$. Процесс разделения разработан на основе анализа совместной растворимости в воде соответствующих солей. Одновременно выпускаются побочные продукты: сульфат натрия Na_2SO_4 , поваренная соль $NaCl$ и бишофит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. В процессе образуются галитовые и глинистые отвалы.

Соотношение между выходом сульфата калия и калимагнезии (шенита) определяется составом исходной руды и заданным объемом производства сульфата натрия и бишофита. При максимально возможном получении сульфата натрия и бишофита калимагнезия не производится и в качестве калийного удобрения выпускается только сульфат калия. Доля калимагнезии в выпуске готовой продукции растет при уменьшении выхода сульфата натрия и бишофита.

Конверсия лангбейнита протекает по уравнению



При выщелачивании руды, содержащей каинит, также образуется шенит и хлорид магния:



Кристаллизация K_2SO_4 возможна при инконгруэнтном растворении в воде шенита, при этом $MgSO_4$ переходит в раствор. Протекает также следующий процесс:



Накапливающийся в системе хлорид магния выводится из цикла с маточными щелочами.

Технологическая схема переработки каинито-лангбейнитовых руд Прикарпатья (рис. VII-9) складывается из следующих основных производственных циклов [2,6]:

- 1) сульфатный (главный) цикл получения сульфата калия и калимагнезии;
- 2) цикл флотационного разделения труднорастворимых калийных минералов и галита;
- 3) регенерация калийных солей из маточных растворов;
- 4) получение в качестве промежуточного продукта искусственного карналлита и переработка его в бишофит.

1 цикл. Исходная руда измельчается до крупности 5 мм и растворяется последовательно в трех горизонтальных растворителях с рамными мешалками по противоточно-прямоточной схеме: руда поступает в первый растворитель, а горячий (105—110 °C) щелок (смесь маточного раствора и промывной воды от промывки шлама) — в третий растворитель; в самих растворителях движение материалов прямоточное. Растворяющий щелок нагревается в трубчатых теплообменниках.

Глинистая тонкодисперсная примесь на 80% выносятся в виде взвеси вместе со щелоком, а нерастворившиеся минералы (полигалит, лангбейнит, галит) из последнего растворителя подаются на планфильтр.

Насыщенный щелок первого растворителя осветляется в отстойнике от солевого шлама, состоящего из NaCl и двойной соли сульфата натрия и магния, выпадающих вследствие высаливания. Слив отстаивается от глинистого шлама в осветлителе с добавлением к раствору полиакриламида в качестве коагулянта. Сгущенный шлам подвергается противоточной промывке для отмывки солей калия.

Из осветленного насыщенного щелока кристаллизуется шенит сначала в девятиступенчатой вакуум-кристаллизационной установке, где температура снижается с 65 до 32 °C, а затем последовательно в шести поверхностных кристаллизаторах при температуре до 20 °C. Шенитовая пульпа осветляется в сгустителях-солеотделителях, слив из которых нагревается в поверхностных конденсаторах вакуум-кристаллизационной системы до 45—50 °C и разделяется на два потока: часть щелока возвращается на растворение руды (через подогреватели), а избыточный маточник направляется на регенерацию калийных солей (3-й цикл производства).

Сгущенная шенитовая пульпа фильтруется на барабанных вакуум-фильтрах и высушивается для получения готового продукта — калимагнезии или же перерабатывается в две стадии в сульфат калия. В первой стадии в реакторе (в течение 30—60 мин) смешивают шенит и разбавленный сульфатный щелок со второй стадии с добавлением воды. Происходит разложение части шенита с образованием сульфата калия и концентрированного сульфатного щелока. Твердые соли осаждаются в сгустителе-солеотделителе, а из осветленного шлама (в смеси с насыщенным щелоком отделения растворения руды) кристаллизуется шенит в вакуум-кристаллизационной системе.

Сгущенная шенито-сульфатная пульпа доразлагается водой в течение 10—15 мин во второй стадии процесса. Здесь осаждается кристаллический сульфат калия. Разбавленный сульфатный щелок используется в первой стадии процесса. В обеих стадиях процесса поддерживается температура 48—49 °C. Сгущенная пульпа сульфата калия фильтруется на барабанном вакуум-фильтре и высушивается в сушилке кипящего слоя.

2 цикл. Нерастворившаяся (в растворителях) часть руды, содержащая 3,5—4% K_2O , имеет следующий солевой состав: — 17% лангбейнита

($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$, 53,3% галита ($NaCl$), 9,2% полигалита ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$), 7,4% кизерита ($MgSO_4 \cdot H_2O$), 3,9% каннита ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$), 1,8% ангидрита ($CaSO_4$), 7,3% глины.

Для извлечения калийно-магневых минералов этот остаток после отделения на план-фильтре измельчается и классифицируется по крупности в гидроциклонах на фракцию +0,5 мм (которая доизмельчается) и фракцию -0,5 мм. Измельченный материал смешивается с 2%-ным водным раствором кремневой кислоты (депрессор для глины), затем к нему добавляются щелочь, коллектор (жирные кислоты $C_7 - C_9$) и раствор полиакриламида, и калийные минералы флотируются (пенный продукт), а галит с основной массой глинистого шлама выводится из камер флотмашин в сгуститель-солеотделитель, затем на вакуум-фильтр и сбрасывается в отвалы.

Флотационный концентрат после двух перечисток сгущается, фильтруется и растворяется в трех растворителях смесью воды и эпсомитового щелока (раствор $MgSO_4 \cdot 7H_2O$) при температуре 75—90°C (обогрев острым паром, вводимым в растворители). Нерастворенный полигалитовый остаток отделяется в сгустителях и на фильтрах и высушивается в аппарате кипящего слоя. Насыщенный лапгбейнитовый щелок из первого растворителя флотационного концентрата после осветления поступает в первый (сульфатный) цикл производства на стадию кристаллизации шенита.

3 цикл. Для регенерации калийных солей и извлечения хлорида магния из избыточного маточника первого цикла производства он подогревается до 85—90°C в аппаратах погружного горения и выпаривается в двухкорпусной вакуум-выпарной установке с выносными греющими камерами и принудительной циркуляцией раствора. Температура в 1-м корпусе 110—112°C, во втором — 75—80°C. При выпаривании кристаллизуется $NaCl$, который отделяется в сгустителе и на центрифуге и высушивается в сушилке кипящего слоя.

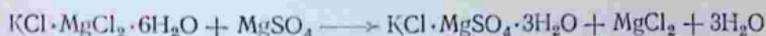
Слив раствора из сгустителя подогревается и концентрируется далее на второй стадии выпаривания, где кристаллизуется каннит. Упаренная пульпа, содержащая 25% $MgCl_2$, охлаждается водой до 30—25°C в поверхностных кристаллизаторах, где дополнительно осаждается каннит.

После сгущения каннитовой пульпы и фильтрования на дисковом вакуум-фильтре осадок смешивается с шенитовым маточным раствором и передается в первый поверхностный кристаллизатор шенита в первом цикле производства, где происходит конверсия каннита в шенит.

Осветленный каннитовый щелок нагревается до 95—100°C и обрабатывается в течение 10 минут 25%-ным раствором $CaCl_2$ для выделения сульфатного иона. Образовавшийся гипс отстаивается в сгустителе, отфильтровывается и сбрасывается в отвалы.

4 цикл. Слив из гипсового сгустителя концентрируется в третьей стадии выпаривания в аппаратах погружного горения при температуре 108—110°C. Щелок охлаждается в поверхностных кристаллизаторах, где кристаллизуется смесь солей, в основном карналлит ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

Карналлитовая пульпа сгущается в сгустителе и соль отделяется на центрифуге. Карналлит подается в кристаллизаторы, где происходит его конверсия в каннит:



Осветленный в сгустителе карналлитовый щелок проходит четвертую стадию выпарки в аппаратах погружного горения при температуре 140—145°C до образования плав бишофита ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), содержащего 45—46% $MgCl_2$. Плав бишофита затвердевает на охлаждаемых вальцах и снимается с них в виде чешуек. Степень извлечения калия в оптимальных условиях производства составляет 83,5%.

Выход продуктов в т на 100 т перерабатываемой каннито-лапгбейнитовой руды Предкарпатья [2] показан ниже:

$$\text{Отношение эквивалентов} \\ SO_4^{2-} / (K_2^+ + Mg^{2+}) \text{ в руде} \quad 0,881$$

Сульфат калия (K_2SO_4)	17,26
Мирабилит (Na_2SO_4)	17,61
Бишофит ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)	37,20
Галит ($NaCl$)	10,40
Галитовые отходы	0,85

Расходные нормы на 1 т K_2O товарной продукции с содержанием 38% K_2O [10] приведены ниже:

Исходная руда, т	12
Пар, т	5
Топливо, условное, т	0,066
Электроэнергия, МДж	792

Другие способы производства

Переработка полиминеральных руд Предкарпатья флотационным способом [6]. Каннит-лангбейнитовые руды Предкарпатья (Стебниковский район), содержащие до 20% нерастворимого остатка (см. с. 208), перерабатывают на калийно-магниевое удобрение флотационным способом. Измельченная до крупности $-0,5$ мм руда флотируется с депрессией глинистого шлама. Реагент — депрессор — смесь кремниевой кислоты и полиакриламида. В качестве коллектора применяются жирные кислоты (C_7-C_9). Добавляется также едкий натр, поддерживающий рН среды на уровне 7. Флотация ведется при $Ж : Т = 3,5 : 1$.

Концентрат основной флотации подвергается флотационной перемешке, сгущается в отстойниках, фильтруется на барабанных вакуум-фильтрах и высушивается в аппаратах кипящего слоя. Хвосты перемешной флотации возвращаются на стадию классификации исходной руды после измельчения (выделение класса $-0,5$ мм). Хвосты основной флотации, содержащие в основном галит и глинистый шлам, классифицируются на две фракции: фракция с размерами частиц $+2$ мм фильтруется и непосредственно сбрасывается в отвалы, а фракция с частицами -2 мм сначала сгущается и направляется на противоточную промывку для отмывки калийных солей, после чего глинистые шламы тоже сбрасываются в отвалы, а промывной раствор возвращается в производство.

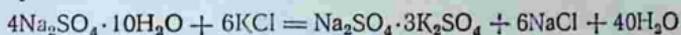
Для улучшения технологических показателей разрабатываются варианты предварительного выделения шлама механическими (в гидроциклонах) и физическими (избирательное дробление руды, электросепарация) методами.

Конверсионные способы получения сульфата калия [6, 18—21].

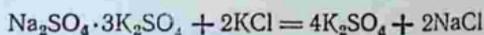
Для удовлетворения растущей потребности сельского хозяйства в бесхлорных калийных удобрениях в СССР организуется производство сульфата калия конверсией хлорида калия. Из нескольких известных конверсионных способов наиболее разработанными являются конверсия хлорида калия с сульфатом натрия и с серной кислотой [6, 18].

Получение сульфата калия из хлорида калия и сульфата натрия [19, 20]. Исходным сырьем является стандартный хлорид калия и сульфат натрия различного происхождения. Конверсия хлорида калия протекает в две ступени. При переработке мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) процесс изображается следующими уравнениями:

1-я ступень



2-я ступень



В первой ступени в качестве промежуточного соединения образуется глазерит, который во второй ступени превращается в сульфат калия. Глазерит фактически содержит избыток сульфата натрия по сравнению с его химической формулой (твердый раствор). Это ухудшает качество получаемого сульфата калия. Поэтому схема предусматривает операцию обогащения глазерита обработкой его циркулирующим сульфатным щелоком.

Последовательность операций технологического процесса получения сульфата калия конверсией хлорида калия с мирабилитом показана на рис. VII-10.

Показатели технологического режима производства сульфата калия конверсией хлорида калия с мирабилитом приведены ниже:

Температура, °С	
1-й ступени конверсии	25—30
процесса обогащения глазерита	50
2-й ступени конверсии	30
выпаривания глазеритового раствора при атмосферном давлении	110—112
Продолжительность реакций, мин:	
1-й ступени конверсии	60
процесса обогащения глазерита	30
2-й ступени конверсии	50
Степень использования сульфат-иона мирабилита, %	70
Содержание K_2O в готовом продукте, %	51

Обе ступени конверсии и процесс обогащения глазерита проводятся в горизонтальных мешалках с перегородками. Операции сгущения пульпы осуществляются в стандартных декантаторах непрерывного действия, фильтрование — на барабанных вакуум-фильтрах. Глазеритовый раствор выпаривается при атмосферном давлении или под вакуумом в аппарате с принудительной циркуляцией.

Установлено [20], что описанная выше схема конверсии хлорида калия применима при использовании сульфата натрия, образующегося в качестве отхода производства синтетических жирозаменителей. Необходимым условием переработки этого отхода в суль-

фат калия является его термическая обработка при 650—700 °С в течение 0,5—1 ч для полного удаления органических примесей.

Получение сульфата калия конверсионной хлорида калия серной кислотой [21]. Проведены промышленные испытания производства сульфата калия методом сернокислотного разложения хлорида калия в муфельных печах по реакции $2\text{KCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$.

Установлена пригодность для проведения этой реакции муфельных печей, применяемых в промышленности для производства тех-

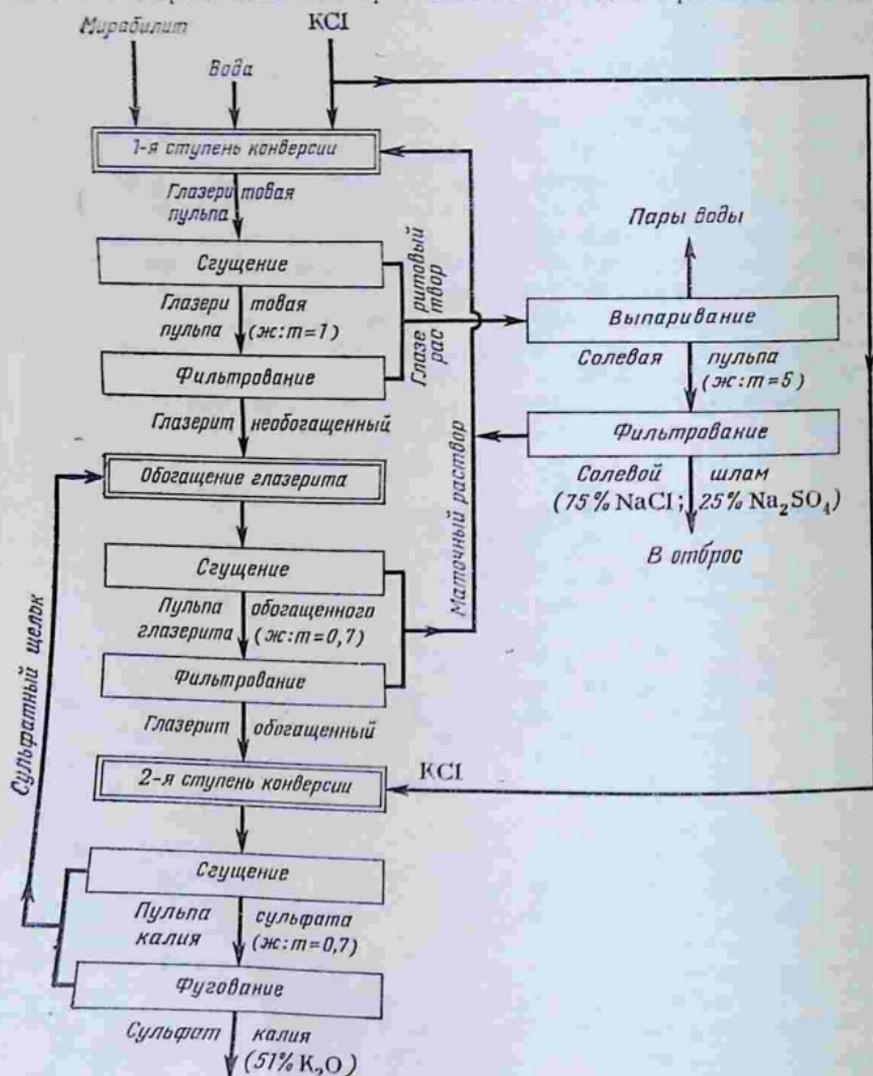


Рис. VII-10. Принципиальная схема производства сульфата калия из хлорида калия и мирабилита.

нической соляной кислоты (и в качестве побочного продукта — сульфата натрия) разложением серной кислотой поваренной соли. Стандартный (для сельского хозяйства) сульфат калия с содержанием 46—52% K_2O получается при температуре в газовом пространстве муфеля в пределах 400—450°C; норма хлорида калия составляет 101—102% от стехиометрической.

Вследствие низкой производительности муфельной печи (по сульфату калия 0,4 т/ч) разрабатывается печь вращающегося типа, рассчитанная на получение 40—45 т сульфата калия в 1 ч [18].

ЛИТЕРАТУРА

1. Печковский В. В., Александрович Х. М., Пинаев Г. Ф. Технология калийных удобрений. Минск, «Вышэйшая школа», 1968. 264 с.
2. Здановский А. Б., Галургия Л., «Химия», 1972. 527 с.
3. Белов В. Н., Соколов А. В. Добыча и переработка калийных солей. Л., «Химия», 1971. 391 с.
4. Пермяков Р. С. и др. Технология и автоматизация производства калийных удобрений. Л., «Химия», 1973. 158 с.
5. Цылина Э. И., Заболеишинский Ю. А., Унанянц Т. П. Экономика производства минеральных удобрений. М., «Химия», 1975. 278 с.
6. Соколов И. Д. В кн.: Химия — производству. Основные направления в развитии промышленности минеральных удобрений. Вып. 1. М., «Знание», 1974, с. 124—146. (Сырье для калийной промышленности. Производство хлористого калия. Производство бесхлорных калийных удобрений).
7. Справочник по растворимости солевых систем. Т. 1, 3. М. — Л., Госхимиздат, 1953—1961.
8. Справочник химика. Т. 1, 3. «Химия», 1962—1963.
9. Перельман В. И. Краткий справочник химика. Изд. 6-е. М., Госхимиздат, 1963. 620 с.
10. Позин М. Е. Технология минеральных солей, удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот. Часть I. Изд. 4-е. Л., «Химия», 1974, 791 с.
11. Соколовский А. А., Яшке Е. В. Технология минеральных удобрений и кислот. М., «Химия», 1971, 456 с.
12. Юркина М. И. Кандидатская диссертация. Пермский политехн. ин-т, 1974. (Исследование процесса устранения слеживаемости хлористого калия с помощью добавок ферроцианида и аминов).
13. Юркина М. И., Попов Г. Н., Лимонова В. В., Хим. пром., 1975, № 4, с. 288—290. (Влияние неравномерности распределения амина на поверхности хлористого калия на его слеживаемость).
14. Крестинин Н. А., Хим. пром., 1969, № 9, с. 690—692. (О некоторых вопросах грануляции хлористого калия).
15. «Агрохимия», 1968, № 2, с. 141. (Валковые прессы для изготовления гранул калийных удобрений).
16. Кочетков В. Н. Гранулирование минеральных удобрений. М., «Химия», 1975.
17. Кашкаров О. Д., Фивег М. П. Требования промышленности к качеству минерального сырья. Калийные и магниевые соли. Изд. 2-е. Вып. 22. М., Госгеолтехиздат, 1963. 56 с.
18. Соколов И. Д. и др., «Труды ВНИИГ», 1973, вып. 63, с. 3—10. (Состояние и перспективы развития производства сульфата калия).
19. Останина В. А. и др., «Труды ВНИИГ», 1974, вып. 72, с. 38—57. (Результаты исследования процесса получения сульфата калия методом конверсии мирабилита хлористым калием).
20. Соколов И. Д., «Труды ВНИИГ», 1974, вып. 72, с. 20—38. (Основные закономерности переработки сульфата натрия — отхода производства синтетических жирозаменителей — с получением сульфата калия).
21. Букиа Ю. В., Соколов И. Д., Адельский З. И., «Труды ВНИИГ», 1974, вып. 72, с. 3—19. (Промышленные испытания процесса получения сульфата калия).

ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ

Комплексные удобрения содержат два и более действующих веществ (питательных элементов). Выпускаются они в виде твердых (гранулированных) и жидких продуктов. Твердые комплексные удобрения делятся на сложные и смешанные. **Сложные** производятся методами химического взаимодействия сырья и реагентов. **Смешанные** получают механическим смешением гранулированных или порошкообразных удобрений. Если в процессе смешения готовых удобрений добавляются реагенты или полупродукты, удобрения называются **сложно-смешанными**.

В зависимости от потребности сельского хозяйства необходим выпуск комплексных сложных удобрений с различным отношением $N:P_2O_5:K_2O$ (как правило, за единицу принимается содержание в удобрении азота или P_2O_5 для фосфорно-калийных удобрений).

Комплексные удобрения содержат от 30 до 70% суммы действующих (питательных) веществ ($N+P_2O_5+K_2O$), большей частью в водорастворимой форме.

Многочисленные технологические процессы производства комплексных удобрений могут быть объединены в следующие 4 группы:

I. Получение твердых сложных удобрений на основе фосфорной и полифосфорной кислот.

II. Получение жидких комплексных удобрений на основе фосфорной и полифосфорной кислот.

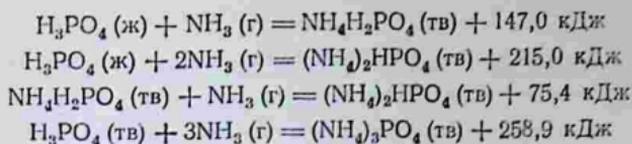
III. Получение сложных удобрений на основе азотнокислотного разложения природных фосфатов.

IV. Получение смешанных и сложно-смешанных удобрений.

Ниже приведены сведения о производстве комплексных удобрений по указанным выше группам.

ОРТОФОСФАТЫ АММОНИЯ

В основе переработки ортофосфорной кислоты в сложные твердые удобрения лежит процесс ее нейтрализации аммиаком с получением моно-, ди- или триаммонийфосфата:



Состав моно-, ди- и триаммонийфосфата представлен в табл. VIII.1.

Таблица VIII.1

Химический состав фосфатов аммония

Формула	Молекулярная масса	Состав, %				Сумма $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{N}$, %	Массовое отношение $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{N}$
		P_2O_5	NH_3	N	H_2O		
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	115,03	61,7	14,8	12,2	23,4	73,9	5,1:1
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	132,06	53,8	25,7	21,2	20,4	75,0	2,5:1
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	149,06	48,3	34,2	28,6	19,9	76,9	1,7:1

В дополнение к сведениям гл. IV ниже представлены физико-химические свойства фосфатов аммония [2—4]:

Показатели	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$
Форма кристаллов	Тетрагональная	Моноклиная	Ромбическая
Плотность при 19 °С, кг/м ³	1803	1619	—
Давление пара NH_3 , кПа:			
при 100 °С	0,00	0,7	85,7
при 125 °С	0,007	4	156,9
Температура плавления, °С	190,5	Разлагается	
Теплота плавления, кДж/моль	35,4	—	—

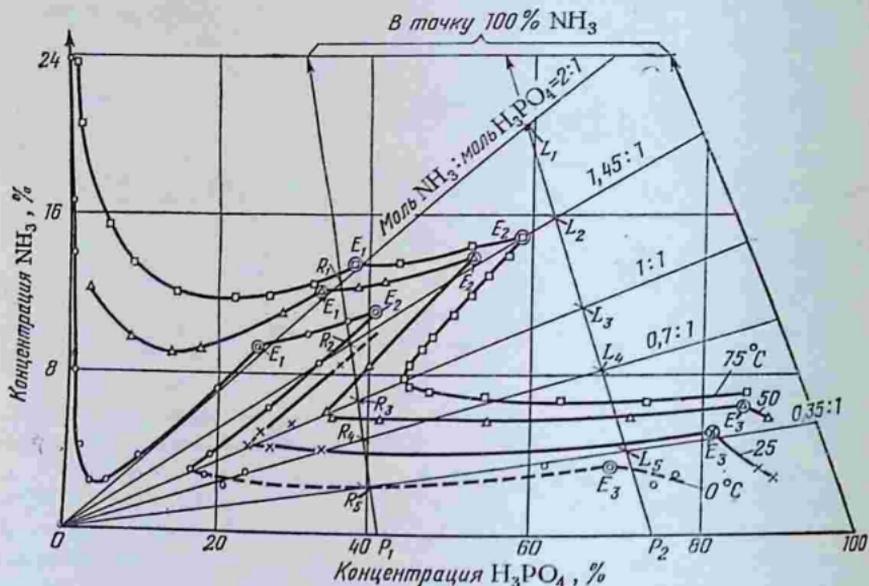
Моноаммонийфосфат — наиболее устойчивое соединение — при температуре 100—110 °С потеря NH_3 не наблюдается. Диаммонийфосфат при температуре около 70 °С начинает заметно терять аммиак, превращаясь в моносоли [5]. Триаммонийфосфат неустойчив — разлагается при температуре 30—40 °С. Поэтому в составе комплексных удобрений находится преимущественно моноаммонийфосфат и, частично, диаммонийфосфат. В ограниченных количествах производится также диаммонийфосфат (в качестве минеральной подкормки).

Растворимость в системе $\text{NH}_3\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при температурах 0,25, 50 и 75 °С представлена на рис. VIII-1 [6, 7], состав твердых фаз в эвтонических (насыщенных двумя солями) точках этой системы приведен в табл. VIII.2, а солевой состав (содержание N и P_2O_5 в составе фосфатов различной степени гидратации) при термической обработке моноаммонийфосфата — в табл. VIII.3.

На рис. VIII-2 приведены значения pH (при 60—75 °С), а на рис. VIII-3 — давление паров NH_3 для насыщенных водных растворов фосфатов аммония [8].

Твердые фазы системы $\text{NH}_3-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$

Температура, °C	Точки на рис. VIII-1		
	E_1	E_2	E_3
0	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
25	—	—	То же
50	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	»
75	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	То же	—

Рис. VIII-1. Система $\text{NH}_3-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при 0, 25, 50 и 75 °C.

Значения точек: E_L — эвтонические; P_1 — 41,4% H_3PO_4 (30% P_2O_5); P_2 — 74,5% H_3PO_4 (54% P_2O_5); R_i и L_i — составы нейтрализованных растворов фосфорной кислоты (комплексов) при мольных отношениях NH_3 : H_3PO_4 от 0,35 до 2.

Давление паров аммиака и воды над моноаммонийфосфатом и продуктами его дегидратации при различных температурах [123] показано ниже:

t , °C	125,1	135,0	144,9	160,7	170,0	179,1	199,0	219,5	299,2
P_{NH_3} , Па	8,0	13,3	36,0	149,3	1340	1693	5516	6702	18223
$P_{\text{H}_2\text{O}}$, Па	0	0	0	11,7	3879	7638	20522	19306	17912

Солевой состав в условиях дегидратации $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [123]

Температура, °C	Содержание N, %	Содержание P_2O_5 , %				
		общ.	орго-	пиро-	триполи-	тетраполи-
160,7	11,7	62,4	62,4	—	—	—
170,0	11,8	61,1	58,5	2,6	—	—
199,0	10,9	59,5	42,3	8,7	4,2	4,2
299,2	9,1	61,5	20,7	15,8	12,5	12,5

В табл. VIII.4 приведено давление паров воды (данные в числителе — над чертой) и аммиака (под чертой) над аммонизированными растворами фосфорной кислоты [9].

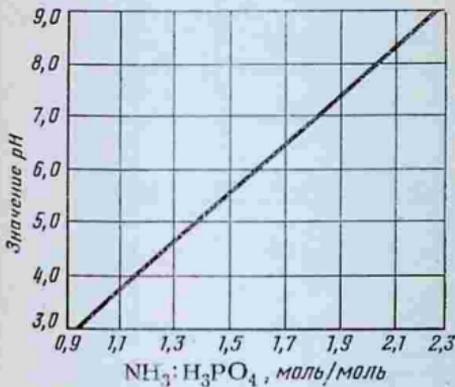


Рис. VIII-2. Значения pH насыщенных водных растворов фосфатов аммония при 60–75 °C.

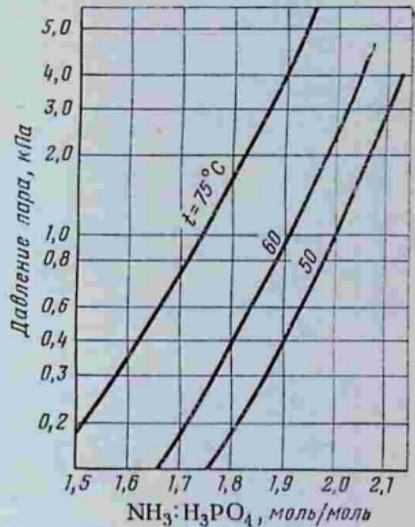


Рис. VIII-3. Давление паров NH_3 над насыщенными водными растворами фосфатов аммония.

Диаграмма, приведенная на рис. VIII-4, позволяет определять плотность и температуры кипения растворов моноаммонийфосфата (линии постоянного давления) в зависимости от их концентрации [10].

Плотность и вязкость насыщенных растворов моноаммонийфосфата [10] представлены ниже:

Температура, °C	Концентрация $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, %	Плотность, кг/м ³	Вязкость мПа·с
20	27,22	1156	0,857
30	31,69	1181	1,170
40	36,19	1205	1,494
50	40,48	1227	1,828
60	45,20	1252	2,117
70	49,80	1279	2,320
80	54,19	1314	2,480

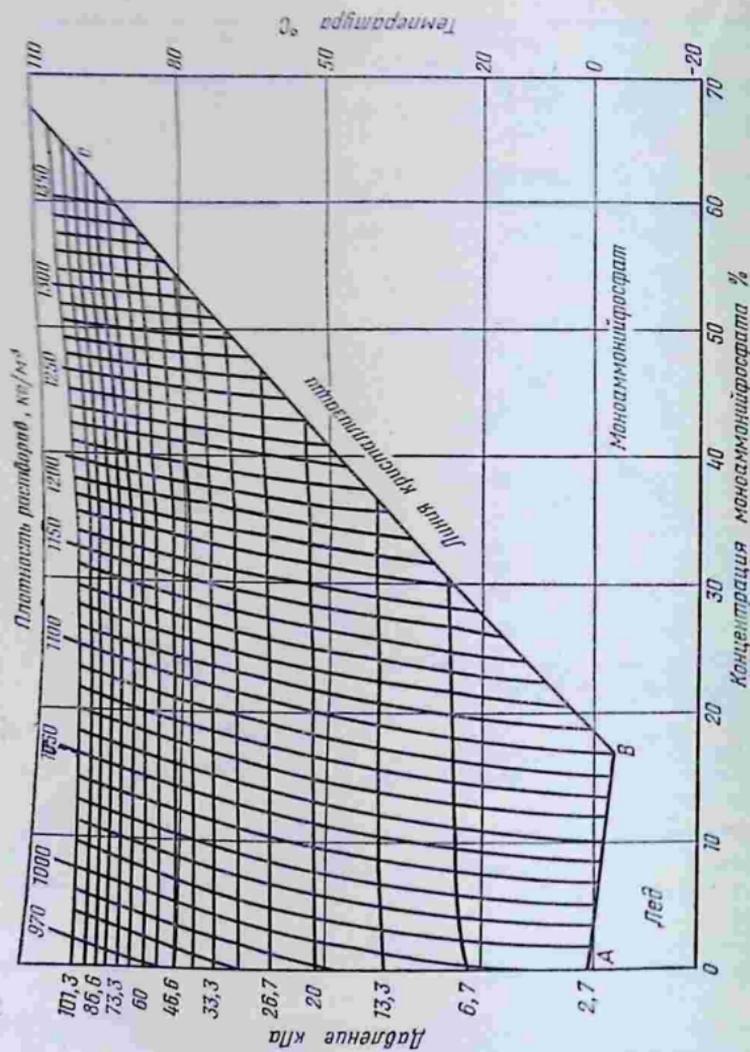


Рис. VIII-4. Плотность и температура кипения водных растворов моноаммонийфосфата.

Давление паров воды и NH_3 над аммонизированными растворами фосфорной кислоты

Молярное отношение $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$	Состав раствора, %			Содержание P_2O_5 в растворе, %	Температура, °C				
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	H_2O		30	45	60	75	90
1,0	32,4	0,0	67,6	20	0,0	0,0	0,4	0,6	0,9
					6,5	12,9	22,1	36,7	59,3
	48,6	0,0	51,4	30	0,0	0,0	0,6	0,7	1
					4,9	9,7	12,7	29,9	49,5
1,5	16,2	18,6	65,2	20	0,0	0,0	0,5	0,9	1,4
					4,3	8,6	15,4	26,8	42,7
					24,3	27,9	47,8	30	0,0
3,0	5,8	9,4	24,2	36,7					
	32,4	37,2	30,4	40	—	—	—	1,5	4
								18	29,3
2,0	0,0	18,6	81,4	10	0,0	0,0	2,3	3,2	4,4
					4,3	8,4	16,4	29,1	40
					0,0	37,2	62,8	20	0,0
3,4	7,2	13,8	24,4	36,1					
	0,0	55,8	44,2	30	—	—	—	6,6	9,0
								20,1	33,4

На рис. VIII-5 показано влияние температуры на динамическую вязкость пульпы аммофоса, полученной нейтрализацией аммаком экстракционной фосфорной кислоты (27—28% P_2O_5) из апатитового концентрата до pH 5 [11].

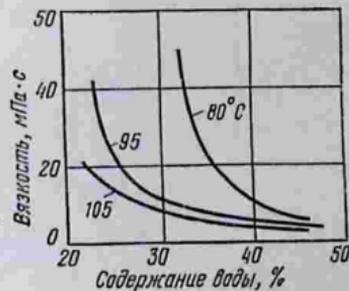
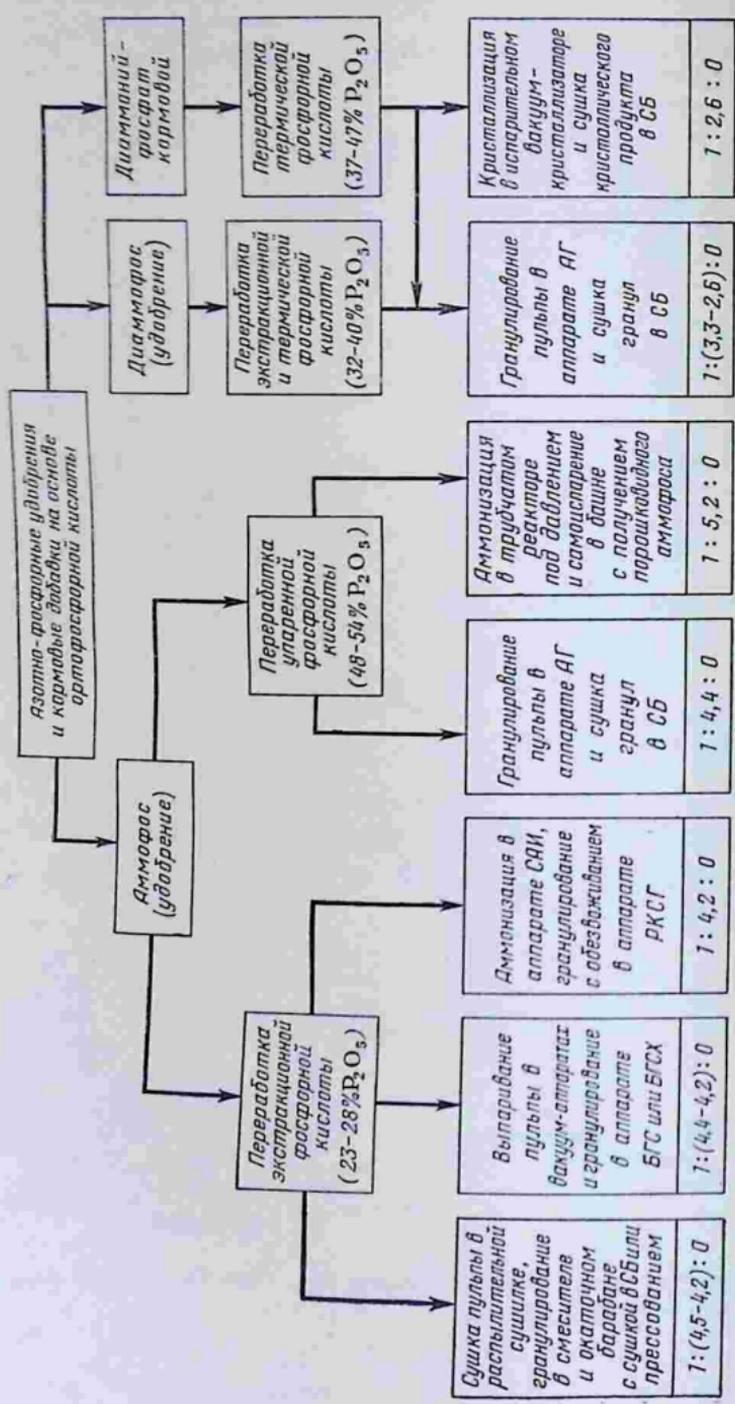


Рис. VIII-5. Динамическая вязкость аммофосной пульпы при pH 5.

Температуры кипения аммофосной пульпы [11] различной влажности и кислотности приведены ниже:

H_2O , %	44	44	22	22
pH	4,6	5,0	4,6	5,0
$t_{\text{кип}}$, °C	105,00	105,25	112,00	112,25



Классификация методов производства азотно-фосфорных удобрений и кормовых фосфатов на основе ортофосфорной кислоты.

Классификация методов производства азотно-фосфорных удобрений и кормовых добавок на основе ортофосфорной кислоты приведена на стр. 240.

Аммофос

Аммофос — двойное азотно-фосфорное удобрение содержит моноаммонийфосфат с примесью диаммонийфосфата. Аммонизация экстракционной фосфорной кислоты, содержащей примеси Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO и MgO вызывает образование водонерастворимых соединений $\text{NH}_4(\text{Al}, \text{Fe})(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [12], NH_4MgPO_4 и CaHPO_4 .

Установлено, что для алюможелезоаммонийфосфатов растворимость P_2O_5 в цитратном растворе не может служить критерием их усвояемости растениями. Действие комплекса $\text{NH}_4(\text{Al}, \text{Fe})(\text{HPO}_4)_2$ равно действию или превышает действие половинной дозы чистого аммофоса на всех почвах [12], магнийаммонийфосфат NH_4MgPO_4 и дикальцийфосфат CaHPO_4 полностью усвояемы растениями.

Ионы SiF_6^{2-} образуют с аммиаком $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, в присутствии полупроцентных окислов вероятно образование в осадке фосфатфторида типа $\text{NH}_4(\text{Al}, \text{Fe})\text{HF}_2\text{PO}_4$ [12].

Относительное содержание водорастворимой P_2O_5 и N в стандартном аммофосе (см. также табл. II.8) показано ниже:

Продукт	ГОСТ или ТУ	$\frac{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ вод.}}{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ усв.}} \times 100$	$\frac{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ усв.}}{\text{N}}$
Аммофос гранулированный	ГОСТ 18918—73		
марка А — из апатитового концентрата		92	4,5
марка Б — из фосфоритов Каратау		74	4,2
Аммофос порошкообразный	ТУ 6-08-293—74		
марка А — из апатитового концентрата		94	4,5
марка Б — из фосфоритов Каратау		80	4,2
Аммофос удобрительный	ТУ 95-255—74	74	3,2

Относительное содержание P_2O_5 и N в стандартных образцах аммофоса близко соответствует составу двойных уравновешенных удобрений с соотношением $\text{P}_2\text{O}_5:\text{N}=4:1$. Однако, потребность сельского хозяйства в аммофосе для непосредственного внесения

ограничена (см. с. 350). Часть его используется в качестве полу-продукта для получения сложных и смешанных тройных удобрений.

Механическая прочность гранул аммофоса на раздавливание по ГОСТ 18918—73 должна составлять не менее 2 МПа (20 кгс/см^2), содержание гранул размером менее 1 мм не должно превышать 5%, гранулы размером 1—3,2 мм должны составлять не менее 90%, гранулы 3,2—5 мм — не более 5%.

Аммофос, как и другие сложные удобрения, содержащие азот в аммонийной форме, обладает физиологической кислотностью, так как ионы NH_4^+ в почве нитрифицируются.

При переработке термической и обесфторенной экстракционной фосфорной кислот с допустимым содержанием вредных примесей получают фосфаты аммония, пригодные в качестве азотно-фосфорной подкормки для питания жвачных животных.

Аммофос получается следующими методами, отличающимися преимущественно способами выделения воды, поступающей с экстракционной фосфорной кислотой различной концентрации:

I. Переработка разбавленной (23—28% P_2O_5) фосфорной кислоты с удалением воды из аммофосной пульпы:

- а) последовательно в распылительной и барабанной сушилке;
- б) в распылительно-кипящей сушилке-грануляторе (РКСГ);
- в) последовательно в вакуум-выпарных аппаратах и барабанной сушилке-грануляторе (БГС).

II. Переработка концентрированной (48—54% P_2O_5) фосфорной кислоты с выделением воды:

- а) последовательно в аммонизаторе-грануляторе (АГ) и барабанной сушилке;
- б) самоиспарением аммонизированной в трубчатом реакторе под давлением фосфорной кислоты с получением порошкообразного аммофоса в распылительной башне;
- в) сушкой в барабанной сушилке-грануляторе БГС пульпы, аммонизированной под давлением в аппарате с механическим перемешиванием.

В перечисленных выше схемах применяются различные методы гранулирования: окатыванием в шнековом смесителе и барабане с последующей сушкой гранул в сушильном барабане, прессованием на вращающихся валах, образованием гранул в аппаратах РКСГ, БГС или АГ.

Производство аммофоса из фосфорной кислоты концентрации 23—28% P_2O_5 [13—40]

Основные стадии технологического процесса:

- 1) ступенчатая нейтрализация фосфорной кислоты аммиаком;
- 2) выделение воды из аммофосной пульпы;
- 3) гранулирование продукта;
- 4) сушка гранул аммофоса;

- 5) сортировка гранул аммофоса по величине частиц;
- 6) измельчение крупных частиц аммофоса;
- 7) фасовка готового продукта.

Технологическая схема производства аммофоса с распылительной сушилкой и гранулированием в смесителе и окаточном барабане (см. рис. VIII-6) [26, 119, 120]. Фосфорная кислота нейтрализуется аммиаком последовательно в двух-трех реакторах-сатураторах до pH 4,5—5,0. В последний сатуратор поступают также стоки из абсорберов. Распределение аммиака по сатураторам преследует цель предотвратить разогревание реакционной пульпы за счет тепла реакции до температуры выше 115 °С, во избежание сильного выделения аммиака в газовую фазу. В первом сатураторе поддерживают pH не менее 2,5—2,7, так как при более низком pH возможно образование неусвояемого соединения $\text{NH}_4\text{H}_2(\text{Al, Fe})_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [12].

Большая часть аммофосной пульпы высушивается в распылительной сушилке* (см. рис. VI-18). Отработанные топочные газы обеспыливаются в циклонах и, затем, проходят абсорберы для улавливания аммиака и соединений фтора кислотными растворами фосфата аммония.

Высушенный порошковидный аммофос смешивается с остальной частью аммофосной пульпы в горизонтальном лопастном двухвальном смесителе, в котором начинается образование гранул. Этот процесс завершается в окаточном барабане. Влажные гранулы высушиваются в сушильном барабане в режиме прамотока. Отработанные газы обеспыливаются в циклоне, аммиак и фтор поглощаются в абсорбере.

Сухой гранулированный продукт сортируется по крупности на двухситовом грохоте. Фракция 1—3,2 мм является товарным продуктом, который охлаждается в аппарате кипящего слоя (КС) и упаковывается в мешки. Крупная фракция измельчается и вновь поступает на сита, а мелкая фракция возвращается в смеситель вместе с пылью, улавливаемой в циклонах.

По схеме с распылительной сушилкой и гранулированием в горизонтальном смесителе и окаточном барабане в СССР производят аммофос на основе экстракционной фосфорной кислоты из флотационного концентрата хибинского апатита, фосфоритов месторождений Каратау («богатая» фосфоритная мука) и Кингисеппского. Состав аммофоса, полученного по этой схеме, приведен в табл. VIII.5.

Таблица VIII.5

Лимический состав аммофоса

Фосфатное сырье	Содержание, %							$\frac{\text{P}_2\text{O}_5}{\text{N}}$	$\frac{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ вод.}}{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ усв.}}$, %
	P_2O_5 усв.	P_2O_5 вод.	N	SO_3	R_2O_3	MgO	F		
Апатитовый концентрат	51,5	50,0	12,5	4,8	2,0	—	3,5	4,1	97,0
«Богатая» фосфоритная мука Каратау	46,0	42,0	11,0	5,2	3,1	4,0	3,0	4,2	91,0
Кингисеппский флотконцентрат	46,0	41,6	10,7	4,6	2,8	3,8	3,0	4,3	90,5

* Вследствие недостаточной экономичности и затруднений при эксплуатации распылительные сушилки в производстве аммофоса в дальнейшем не будут применяться в СССР.

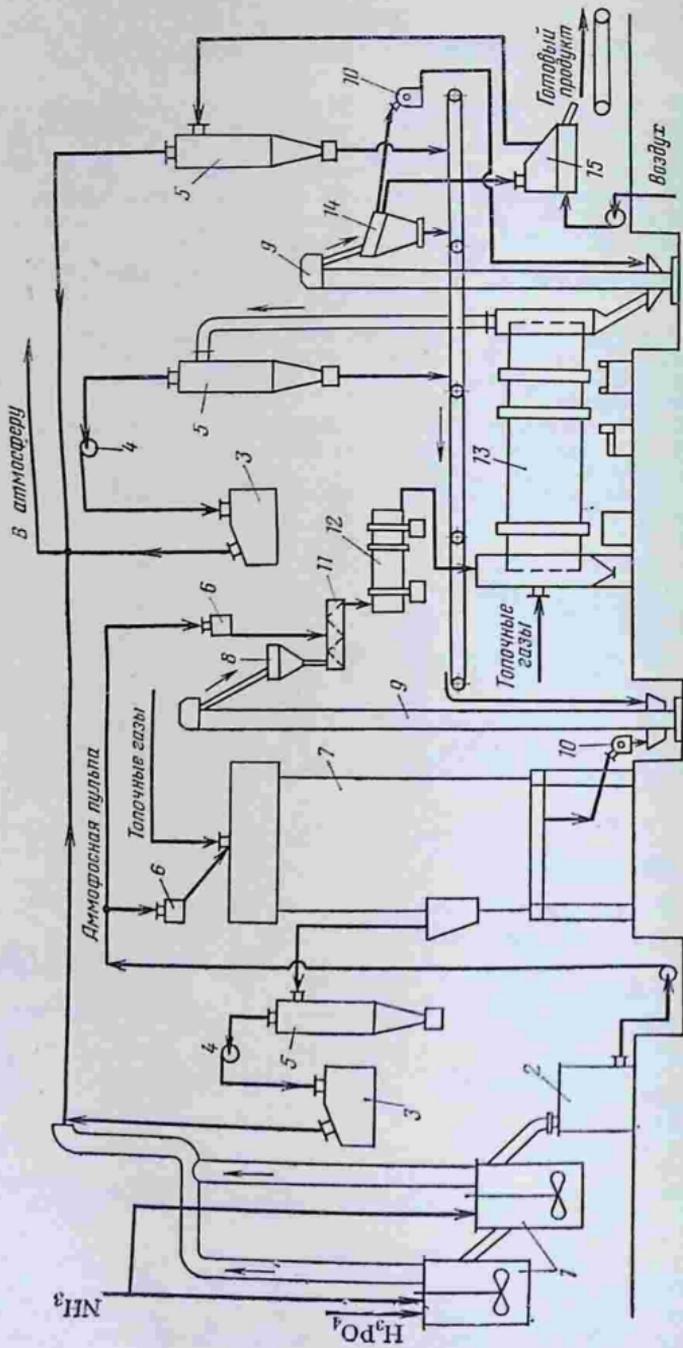


Рис. VII-6. Схема производства аммиака с распылительной сушкой:

1 — сатуратор; 2 — сборник пыли; 3 — абсорбер пыли; 4 — циклон; 5 — вентилятор; 6 — дозатор пыли; 7 — распылительная сушка; 8 — бункер; 9 — элеватор; 10 — циклон; 11 — дозатор; 12 — дозатор; 13 — окаточный барабан; 14 — грохот; 15 — холодильник КС.

Показатели технологического режима производства аммофоса с распылительной сушкой и гранулированием в смесителе и окаточном барабане [25—27] приведены ниже:

Концентрация исходной фосфорной кислоты, % P_2O_5 :	
при переработке апатитового концентрата	28—29
при переработке «богатой» фосфоритной муки Каратау	22—23
Продолжительность аммонизации кислоты в сатураторах, ч	2,0
Мольное отношение $NH_3 : H_3PO_4$	1,05—1,1
Значение pH:	
в первом сатураторе, не более	3,0
в последнем сатураторе	5,0
Температура реакционной пульпы, °C	
для кислоты 22—23% P_2O_5	
в 1-м сатураторе	80—85
во 2-м и 3-м сатураторах	90—95
для кислоты 28—29% P_2O_5	
в 1-м сатураторе	100—105
во 2-м сатураторе	110—115
Содержание H_2O в пульпе, %:	
для кислоты 22—23% P_2O_5	60—65
для кислоты 28—29% P_2O_5	50—55
Выделение аммиака в газовую фазу из сатураторов, %	1,5—2
Расход пульпы, направляемой в распылительную сушилку, % (от общего ее расхода)	70—80
Температура, °C:	
пульпы на входе в распылительную сушилку	100—105
топочных газов на входе в сушилку	600—650
отходящих из сушилки газов	110—115
Число оборотов распылительного диска в 1 мин	9000
Влажность высушенного аммофоса после распылительной сушилки, %	1
Гранулометрический состав аммофоса после распылительной сушилки, %:	
частицы до 1 мм	80
частицы до 2 мм	20
Температура, °C:	
пульпы, поступающей в лопастной смеситель-гранулятор	95—105
порошковидного аммофоса	85—90
шихты в окаточном барабане	85—90
Продолжительность смешения, мин	3—4
Влажность шихты в окаточном барабане, %	10—12
Расход ретурна на 1 т готового продукта, т	0,5—0,8
Температура, °C:	
топочных газов на входе в сушильный барабан	350
отходящих из сушильного барабана газов	110
аммофоса на выходе из сушильного барабана	80—95
Влажность аммофоса, %	1
Влагосъем в барабанной сушилке, кг/(м ³ ·ч)	20—30

Гранулометрический состав аммофоса после сушильного барабана, %:	
частицы более 3,2 мм	35—40
частицы менее 1 мм	20—30
частицы 1—3,2 мм (товарная фракция)	45—50
Температура продукта, после охлаждения в аппарате КС, °С	40—45
Мольное отношение $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ в растворах, орошающих скрубберы, не более	1,25
Значение рН в растворах, орошающих скрубберы, не более	5,0
Плотность орошающего раствора, кг/м ³ , не более	1300
Концентрация газов на выхлопе, г/м ³	
фтора	0,03
аммиака	0,3
Степень поглощения аммиака в скрубберах, %	90

Расходные нормы на 1 т суммы питательных веществ ($\text{N} + \text{P}_2\text{O}_5$) при получении аммофоса с содержанием 11,2% N и 49,6% P_2O_5 [25] приведены ниже:

Фосфорная кислота (100% P_2O_5), т	0,852
Аммиак (в пересчете на N), т	0,233
Электроэнергия, МДж	890
Пар, т	0,26
Топливо (условное), м ³	60
Вода, м ³	16,5
Мешки бумажные	41

Гранулирование порошковидного аммофоса методом прессования [28]. Схема и режим получения аммофосной пульпы и ее сушки в распылительной сушилке не отличаются от описанного выше. Порошковидный аммофос из сушилки подается элеватором на односитовый грохот для отсева крупных частиц, которые доизмельчаются в дробилке и снова поступают в элеватор. Сюда же направляется и порошок, оставшийся не спрессованным в плитку на прессе («просыпь»). Мелкая фракция аммофоса после грохота собирается в напорном бункере пресса, в который поступает и ретурный продукт.

Прессование аммофоса производится на валковых прессах (см. рис. VII-8, с. 225). Спрессованная плитка аммофоса проходит устройство для ее дробления и образовавшаяся смесь крупки и порошка сортируется на грохоте на 3 фракции: мелкую (ретур), крупную (идет на доизмельчение) и товарную (1—3,2 мм).

Рис. VIII-7 иллюстрирует схему материальных потоков (в масс. единицах) гранулирования аммофоса на валковых прессах [28]. Большой объем циркулирующих в процессе оборотных материалов указывает на необходимость дальнейших исследований метода прессования аммофоса.

Технологическая схема производства аммофоса с распылительно-кипящей сушилкой-гранулятором (РКСГ). Схема предусматривает усовершенствованный способ аммонизации экстракционной фосфорной кислоты (30—32% P_2O_5) и объединение в одном аппарате операций обезвоживания аммофосной пульпы и гранулирования аммофоса.

Для нейтрализации кислоты при атмосферном давлении разработан [29] скоростной аммонизатор-испаритель (САИ), обеспечивающий высокую производительность процесса и выделение за счет тепла реакции пара, который, вследствие отсутствия подсоса воздуха, может быть использован для дополнительного выпаривания воды из пульпы (рис. VIII-8).

Показатели технологического процесса аммонизации фосфорной кислоты в аппарате САИ [29] приведены ниже:

Продолжительность аммонизации,	1—2
мин	

Время пребывания пульпы в реакционной зоне, мин	9
pH аммофосной пульпы	5—5,5
Скорость подачи аммиака в сопле, м/с	60
Скорость потока пульпы в реакционной зоне, м/с	0,7
Температура, °С	
исходной кислоты	20
пульпы в реакционной зоне	110
пульпы на выходе из аппарата	100
водяных паров на выходе из аппарата	105
Испарение влаги, %	До 48
Содержание влаги в аммофосной пульпе, %	36—40
Выделение аммиака в газовую фазу, %	0,1—0,2

Аммофосная пульпа высушивается до содержания 1% влаги и гранулируется в аппарате РКСГ (рис. VIII-9) [25, 26]. В этом аппарате пульпа распыляется топочными газами при начальной температуре 600—700 °С и подсушенные частицы аммофоса сепарируются в кипящий слой, создаваемый током топочного газа при температуре 170—200 °С, подаваемого из второй топки. В кипящем слое происходит гранулирование частиц и окончательное высушивание аммофоса. Выход товарной фракции 1—3,2 мм составляет 85—95%. Шарообразные гранулы обла-

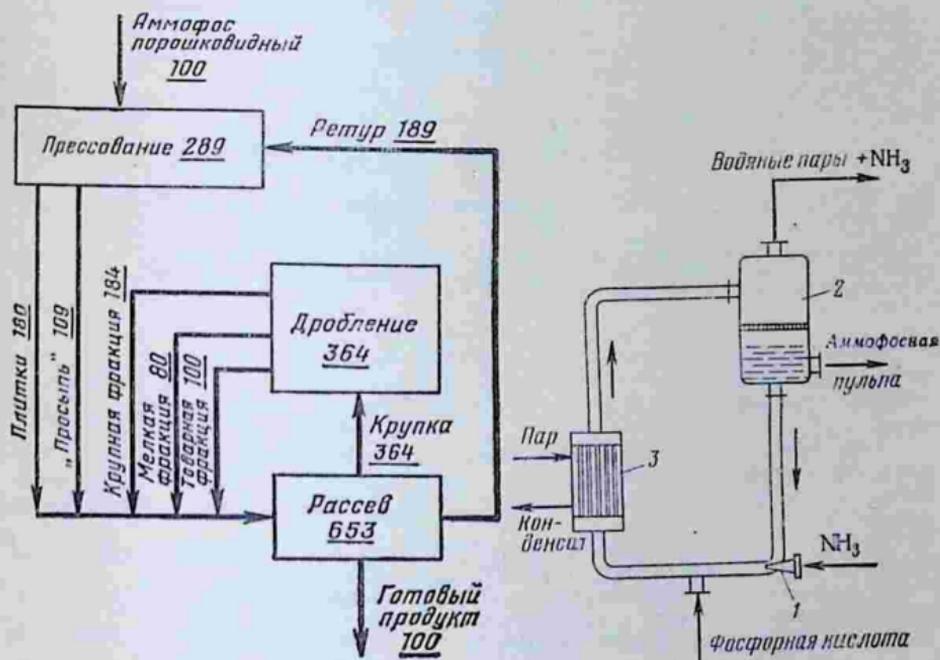


Рис. VIII-7. Схема материальных потоков прессования аммофоса (в массовых единицах).

Рис. VIII-8. Схема аммонизации фосфорной кислоты в аппарате САИ:
1 — сопло; 2 — реакционная зона; 3 — теплообменник.

дают высокой (5—8 МПа, или 50—80 кгс/см²) механической прочностью. Влажно-напряжение аппарата РКСГ достигает 50—60 кг/(м³·ч).

Гранулированный материал поступает на односитный грохот, крупные частицы додрабываются, а товарная фракция охлаждается в аппарате КС. Воздух, поступающий в этот аппарат, охлаждается в испарителе аммиака. Полученный здесь газообразный аммиак используется для аммонизации фосфорной кислоты.

Отходящие из аппарата РКСГ газы обеспыливаются. Пыль из циклонов возвращается в кипящий слой аппарата РКСГ. Очищенные от пыли газы поступают на мокрую абсорбцию аммиака и фтора.

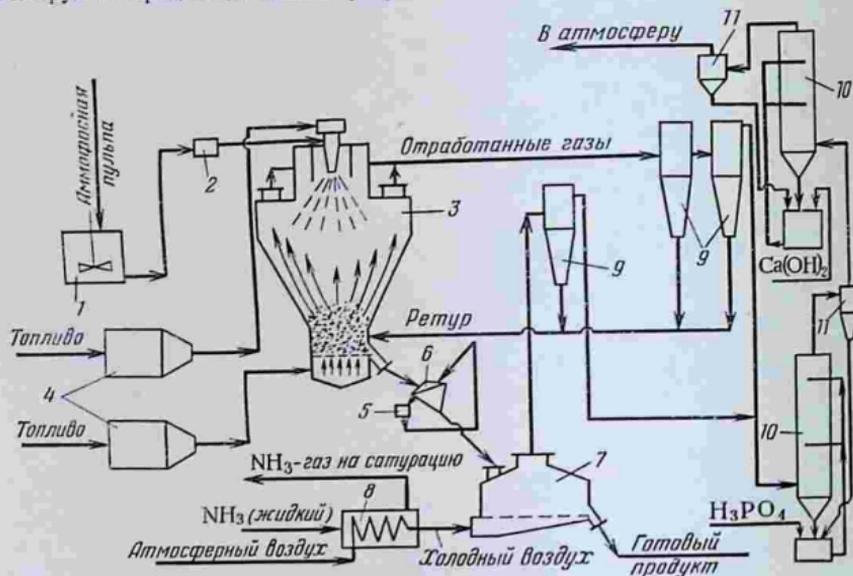


Рис. VIII-9. Схема производства аммофоса с сушкой и гранулированием в аппарате РКСГ:

1 — сборник аммофосной пыли; 2 — дозатор; 3 — аппарат РКСГ; 4 — топки; 5 — дробилка; 6 — грохот; 7 — аммиачный холодильник для воздуха; 8 — аммиачный холодильник для воздуха; 9 — циклоны; 10 — абсорберы; 11 — брызгоуловители.

На рис. VIII-10 показан аппарат РКСГ. Габариты аппарата мощностью 50 000 т/год готового продукта: высота 10 м, рабочий объем 100 м³, площадь решетки кипящего слоя 5 м². На испарение 1 кг воды расходуется 3300 кДж тепла.

Технологическая схема производства аммофоса с выпариванием пульпы, сушкой и гранулированием в аппарате БГС и БГСХ [26, 30—35, 121, 134]. Производство аммофоса по этой схеме (рис. VIII-11) состоит из следующих основных стадий:

- 1) нейтрализация фосфорной кислоты газообразным аммиаком в цилиндрических сатураторах или в аппаратах САИ (см. рис. VIII-8);
- 2) выпаривание аммофосной пульпы в многокорпусной противоточной установке поверхностного типа с принудительной циркуляцией [30] или в аппарате барботажно-скрубберного типа [36, 37];
- 3) сушка и гранулирование продукта в барабанном грануляторе-сушилке БГС [121];
- 4) сортировка гранул по крупности с доизмельчением крупных частиц;
- 5) охлаждение товарной фракции в аппарате кипящего слоя КС;
- 6) очистка отходящих газов в циклонах от пыли и мокрая абсорбция аммиака и фтора.

Процесс рассчитан на переработку экстракционной фосфорной кислоты, получаемой из апатитового концентрата [31, 32], из «бедной» фосфоритной муки Каратау [33] и из флотконцентрата актюбинских фосфоритов Чилисайского месторождения [34].

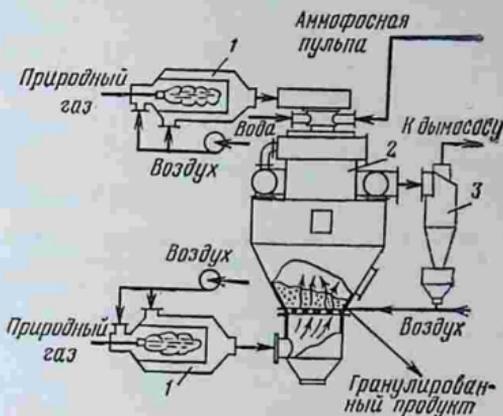


Рис. VIII-10. Аппарат РКСГ:
1 — топки; 2 — корпус аппарата РКСГ; 3 — циклон.

При получении аммофоса из каратауских и актюбинских фосфоритов предусматривается обесфторивание экстракционной фосфорной кислоты осадением Na_2SiF_6 или K_2SiF_6 содой или сульфатами натрия или калия [134].

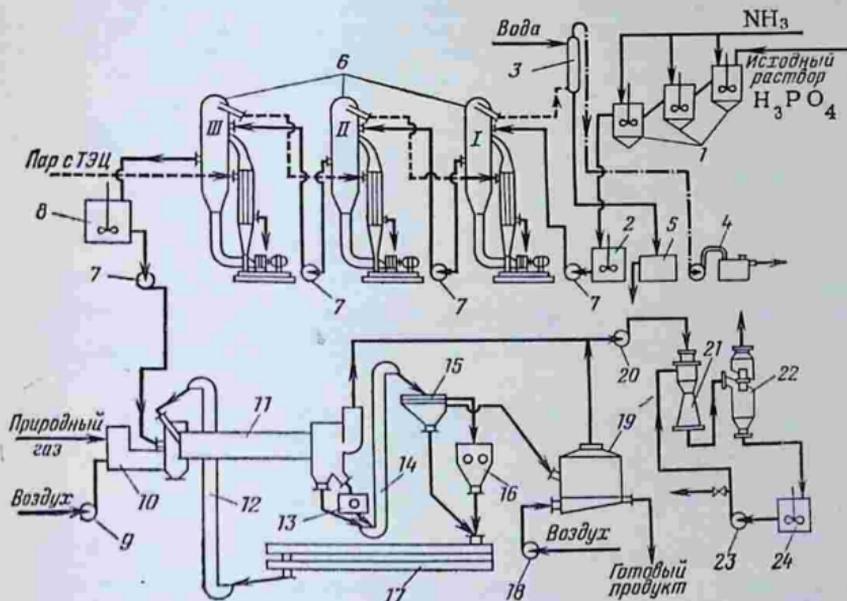


Рис. VIII-11. Схема производства аммофоса с выпариванием пульпы, сушкой и гранулированием в аппарате БГС:

1 — аммонизаторы; 2 — промежуточная емкость; 3 — барометрический конденсатор; 4 — вакуумный насос; 5 — емкость для конденсата и воды; 6 — выпарные аппараты; 7, 23 — центробежные насосы; 8 — бак упаренной пульпы; 9, 18, 20 — вентиляторы; 10 — топка; 11 — барабанный гранулятор-сушилка; 12, 14 — элеваторы; 13 — молотковая дробилка; 15 — грохот; 16 — валковая дробилка; 17 — вибротранспортер; 19 — холодильник КС; 21 — турбулентный промыватель; 22 — центробежный брызгоуловитель; 24 — рециркуляционный бак.

Аммофосная пульпа после цилиндрических сатураторов или аппарата САИ проходит последовательно в I, II, III и доупарочный (на схеме не показан) корпуса выпарной установки. В корпусе I выпаривание ведется при разрежении, а в корпусе III поддерживается давление выше атмосферного. Это вызвано высокой вязкостью упаренной до содержания 20—25% H₂O пульпы при пониженной (80 °C) температуре, затрудняющей распыление пульпы в аппарате БГС. Концентрированная аммофосная пульпа обладает хорошей текучестью при температуре 112—115 °C; такую температуру и поддерживают в последнем корпусе выпарной установки.

Свежий пар давлением 0,3—0,6 МПа поступает в греющую камеру корпуса III (и доупарочного корпуса); в греющих камерах корпусов II и I применяется соковый пар. Загрязненный конденсат выпарных аппаратов используется для испарения жидкого аммиака, промывки фосфогипса и других технологических нужд.

В зоне загрузки аппарата БГС при вращении барабана создается завеса из мелких частиц ретурта, которые укрупняются осаждающейся на частицах пульпы, распыляемой форсункой. Внутренний ретурный продукт подается в зону загрузки обратным шнеком. В зоне гранулирования и сушки происходит окатывание и подсушивание гранул (см. рис. VIII-12).

Высушенные гранулы классифицируются на двухситном грохоте, крупные частицы додрабливаются, товарная фракция охлаждается в аппарате КС и упаковывается.

Разработан вариант аппарата БГС, в котором осуществляется также и охлаждение гранул (БГСХ). При использовании аппарата БГСХ отпадает стадия охлаждения в аппарате КС.

Предусматривается бессточная схема производства аммофоса с выпариванием аммофосной пульпы и применением аппарата БГС с утилизацией фтора и замкнутым водооборотом при минимальном выбросе в атмосферу фтора и аммиака. Состав аммофоса, полученного по схеме с выпариванием пульпы, гранулированием и сушкой в аппарате БГС дан в табл. VIII.6.

Таблица VIII.6

Химический состав аммофоса

Исходное фосфатное сырье	Содержание, %						
	P ₂ O ₅ общ.	P ₂ O ₅ усв.	P ₂ O ₅ вод.	N	MgO	F	H ₂ O
Апатитовый концентрат	—	49,0—49,8	47,0—47,3	12,7—13,0	—	0,5	0,3—0,8
«Бедная» фосфоритная мука Каратау: из необесфторенной кислоты	45—48	43—46	37—38	10—12	6—7	3,0—3,5	0,5—1
из обесфторенной кислоты . . .	49—50	47—48	37—42	11—12	5,5—7,0	1,0—1,5	0,5—1

Показатели технологического режима производства аммофоса на основе апатитового концентрата (I) и «бедной» фосфоритной муки Каратау (II) с выпариванием пульпы, гранулированием и сушкой в аппарате БГС [31—33] приведены ниже:

Показатели	I	II
Концентрация обесфторенной фосфорной кислоты, % P_2O_5	23—28	19—21
Мольное отношение $NH_3 : H_3PO_4$	1,1	1,1
pH аммофосной пульпы	5,3—5,5	5—5,2
Температура пульпы, °C	100—105	95—100
Время аммонизации		
в сатураторах, ч	1,5	—
в аппарате САИ, мин	—	1—2
Влажность аммонизированной пульпы, %		
до выпаривания	63—64,5	60—65
после выпаривания	18—19	20—25
Температура пульпы, °C:		
в I корпусе	75	—
во II корпусе	100	—
в III корпусе и доупаривателе	112	113
Давление пара (абс), кПа		
в греющих камерах:		
I корпуса	74,5	—
II корпуса	117,7	—
III корпуса	186,4—196,2	—
корпуса доупаривания	274,7—294,3	—
в сепараторах:		
I корпуса	25,5	—
II корпуса	78,5	—
III корпуса	122,6	—
корпуса доупаривателя	78,5	—
Температура, °C:		
топочных газов на входе в БГС	560—580	450—500
отходящих из БГС гранул	80—87	90—100
на входе в аппарат КС	74—80	80—90
на выходе из аппарата КС	40—45	40—45
Прочность гранул, МПа (кгс/см ²)	—	9,0(90)

Расходные нормы сырья на 1 т суммы питательных веществ ($N + P_2O_5$) в аммофосе на основе «бедной» фосмуки Каратау, содержащем 46% P_2O_5 усв. и 11% N, приведены ниже:

Фосфорная кислота (100% P_2O_5), т	0,842
Аммиак (в пересчете на N), т	0,206
Степень использования P_2O_5 , %	97
Степень использования NH_3 , %	97

Исследование [34] процесса получения аммофоса на основе флотконцентрата чилийского фосфорита по схеме с выпариванием пульпы, образованной аммонизацией экстракционной фосфорной кислоты (21—22% P_2O_5), установило возможность концентрирования при атмосферном давлении и температуре 95—100 °C пульпы, содержащей 57—64% H_2O , до влажности 22—25%. При этом пульпа обладала достаточной текучестью.

В полужаводских условиях разработана [122] схема получения аммофоса с применением упаренной экстракционной фосфорной кислоты из флотконцентрата чилийских фосфоритов. Состав кислоты: 35,3% P_2O_5 ; 5,0% SO_3 ; 0,45% CaO ; 1,21% MgO ; 1,01% Fe_2O_3 ; 2,42% Al_2O_3 ; 0,71% F; плотность 1450 кг/м³.

Условия аммонизации фосфорной кислоты из чилисайских фосфоритов приведены ниже:

Давление в актоклаве-аммонизаторе, кПа	101—127
Температура пульпы в аммонизаторе, °С	110—115
pH пульпы	5,2—5,3
Плотность пульпы, кг/м ³	1450
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К):	
пульпы	2,737
аммофоса	1,385

Аммофосная пульпа обезвоживается и гранулируется в аппарате БГС.

Состав аммофосной пульпы и готового продукта на основе чилисайских фосфоритов (в %) приведен ниже:

Показатели	Пульпа	Аммофос	Показатели	Пульпа	Аммофос
P ₂ O ₅ общ.	31,9	49,0	$\frac{P_2O_5 \text{ усв.}}{P_2O_5 \text{ общ.}} \cdot 100$	96,2	96,2
P ₂ O ₅ усв.	30,6	47,9			
P ₂ O ₅ вод.	25,6	39,5	$\frac{P_2O_5 \text{ вод.}}{P_2O_5 \text{ общ.}} \cdot 100$	80,3	79,5
N	7,0	11,5			
H ₂ O	39,7	1,0	$\frac{P_2O_5 \text{ вод.}}{P_2O_5 \text{ усв.}} \cdot 100$	83,5	83,1

Условия сушки и гранулирования аммофоса из чилисайских фосфоритов в аппарате БГС показаны ниже:

Температура, °С		
горячего воздуха		225
отходящих газов		80—85
продукта		75
Выход товарной фракции (2—4 мм), %		90
Коэффициент гигроскопичности, ммоль/(г·ч)		0,96
Прочность на раздавливание, МПа (кгс/см ²):		
для гранул диаметром 2 мм		6,8(68)
для гранул диаметром 3 мм		5,5(55)

Показатели работы многокорпусной выпарной установки поверхностного типа в производстве аммофоса на основе апатитового концентрата [31, 32] приведены ниже:

Общая поверхность теплообмена установки, м ²	700
Производительность, т/ч:	
по исходной пульпе	45
по испаренной влаге	25—26
Расход пара, т/ч	12—13
Расход воды в поверхностном конденсаторе, м ³ /ч	500—520
Коэффициенты теплопередачи, Мдж/(м ² ·ч·К):	
I корпус	5—9
II корпус	4,7
III корпус	4,2
доупариватель	3,3

Выпаривание аммофосной пульпы может производиться в барботажном аппарате такого же типа, как и для экстракционной фосфорной кислоты (см. VI-14, с. 170).

Показатели работы барботажного выпарного аппарата в производстве аммофоса на основе фосфорита Каратау [37] приведены ниже:

Производительность, т/ч:	
по исходной пульпе	40—65
по испаряемой влаге	12—14
Влажность аммофосной пульпы, %:	
начальная	52—55
конечная	30—40
Расход природного газа на 1 т P_2O_5 , кг (на условное топливо)	100
Температура топочных газов, °С:	
на входе	800—1100
на выходе	85—90
Съем испаренной влаги с 1 м ³ объема аппарата, т	1,5—1,75
Содержание в отходящих газах, мг/м ³ :	
P_2O_5	140—180
NH_3	50—70
F	9—15

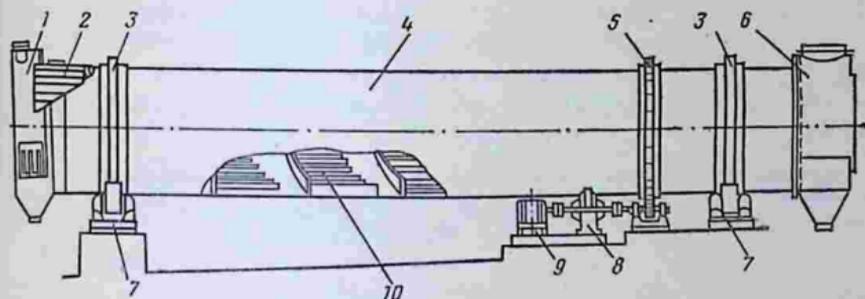


Рис. VIII-12. Барабанный гранулятор-сушилка (БГС):

1—камера подачи топочных газов; 2—лопатки зоны загрузки аппарата; 3—бандажи; 4—корпус; 5—зубчатый венец; 6—выгрузочная камера; 7—опорные ролики; 8—редуктор; 9—электродвигатель; 10—обратный шнек.

Устройство аппарата БГС показано на рис. VIII-12. Характеристика этого аппарата [35] приведена ниже:

Производительность, т/ч	15
Размеры аппарата, м:	
диаметр	3,5 и 4
длина	16
Число пневматических форсунок	1
Угол наклона барабана, град	3
Число оборотов барабана в 1 мин	4
Продолжительность пребывания материала в барабане, мин	40
Коэффициент заполнения барабана, %	13—15
Кратность внешнего ретура	0,5—1
Влагосъем, кг/(м ³ ·ч)	15—20
Запыленность отходящих газов, г/м ³	до 4

Производство сульфоаммофоса [33, 38—40]. Производство сульфоаммофоса (сульфат-фосфата аммония) освоено на основе фосфорнокислых растворов отходов производства, содержащих 8—15% P_2O_5 , 4—6% SO_3 , 0,5—1,5% Fe_2O_3 , 0,3—1,22% Al_2O_3 , 0,5—1,2% F; плотность 1120—1230 кг/м³. Переработка этих разбавленных по P_2O_5 растворов наиболее целесообразна по схеме с выпариванием аммонизированной пульпы в системе выпарных аппаратов поверхностного типа или в барботажных испарителях, работа которых описана выше. Концентрированная (20—25% H_2O) пульпа гранулируется, и гранулы высушиваются в аппарате БГС.

Получаемый по такой схеме сульфоаммофос имеет сумму питательных веществ 48—52%, в том числе содержит не менее 26,5% P_2O_5 вод., до 11,7% N и не более 1% влаги.

Производство аммофоса из фосфорной кислоты концентрацией 48—54% P_2O_5 [41—45]

Схемы с переработкой концентрированной экстракционной фосфорной кислоты, получаемой из апатитового концентрата дигидратным или полугидратным способом включают операцию выпаривания кислоты. Назначение этой операции — выделение воды и до 80% газообразных соединений фтора (см. с. 165). Выделенный фтор утилизируется в виде раствора H_2SiF_6 , а из обезфторенной кислоты получается аммофос высокого качества.

Освоены две технологические схемы производства аммофоса из концентрированной экстракционной фосфорной кислоты: 1) с получением гранулированного продукта в аммонизаторе-грануляторе (АГ) и 2) с получением порошковидного продукта в реакторе-трубе.

Технологическая схема производства гранулированного аммофоса в аммонизаторе-грануляторе (АГ) [41—42]. Концентрированная фосфорная кислота нейтрализуется газообразным аммиаком в две стадии (рис. VIII-13): сначала в двух

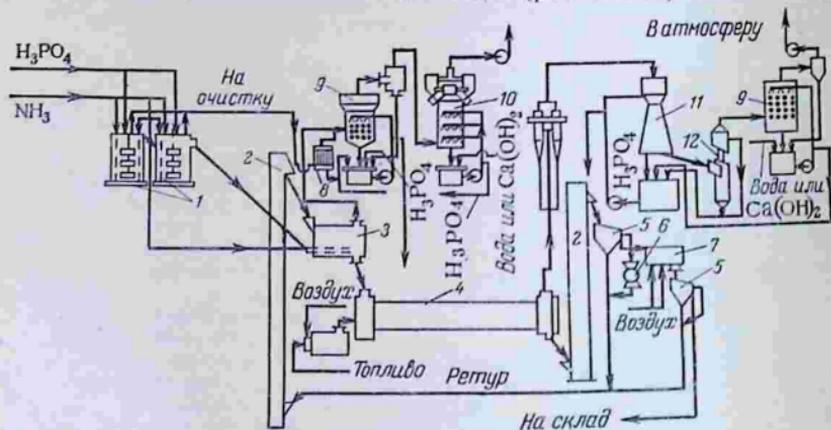


Рис. VIII-13. Схема производства аммофоса из концентрированной экстракционной фосфорной кислоты с гранулированием в аппарате АГ:

1 — нейтрализаторы H_3PO_4 ; 2 — элеваторы; 3 — аммонизатор-гранулятор; 4 — барабанная сушилка; 5 — грохоты; 6 — дробилка; 7 — холодильник КС; 8 — поверхностный конденсатор; 9 — абсорбер с плавающей насадкой (первая ступень абсорбции); 10 — полая башня (вторая ступень абсорбции); 11 — абсорбер Вентури; 12 — брызгоуловитель.

сатураторах, затем в аппарате АГ; в последнем одновременно протекает процесс гранулирования с введением большого количества порошкообразного ретурного продукта. За счет тепла нейтрализации в аппарате АГ гранулы аммофоса частично подсушиваются. Окончательная сушка аммофоса производится в прямоточном сушильном барабане, после чего гранулы сортируются по крупности на двухситовом грохоте, крупные частицы додрабливаются и вместе с мелкой фракцией составляют ретурный материал. Товарная фракция охлаждается в аппарате КС и упаковывается.

Отходящие газы из сатураторов и аппарата АГ адсорбируются в две ступени: сначала увлажняется избыточный аммиак кислыми растворами фосфата аммония в абсорбере с плавающей насадкой (АПН), затем поглощается фтор в абсорбере, орошаемом водой или известковым молоком. Растворы после абсорбции возвращаются в сатураторы.

Очистка отходящих газов сушильного барабана и охладителя КС производится в самостоятельной системе, состоящей из циклона (пылеочистка) и двух абсорберов, включенных последовательно (увлажнение аммиака и фтора). Схема предусматривает замкнутый цикл водооборотов с минимальными выбросами газов, содержащих NH_3 и F, в атмосферу.

Показатели технологического режима производства гранулированного аммофоса в аппарате АГ [26, 41, 42] приведены ниже:

Концентрация упаренной фосфорной кислоты, % P_2O_5	50—54
Концентрация фосфорной кислоты после смешения со стоками абсорбером, % P_2O_5	47—48
Мольное отношение $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$:	
в 1-м сатураторе	0,35—0,5
во 2-м сатураторе	0,5—0,75
в аммонизаторе-грануляторе (АГ)	1,0—1,05
рН раствора:	
в 1-м сатураторе	2,5
во 2-м сатураторе	2,5—3,5
Температура, °С:	
в 1-м сатураторе	115
во 2-м сатураторе	125
пульпы, поступающей в аппарат АГ	120—125
ретура, поступающего в аппарат АГ	70
смеси в аммонизаторе-грануляторе	90—95
Испарение влаги, % (от введенной в аппараты):	
в сатураторах	20—25
в аммонизаторе-грануляторе	50
Плотность пульпы после сатураторов, $\text{кг}/\text{м}^3$	1670
Влажность, %:	
пульпы после сатураторов	17—18
шихты после аппарата АГ	2,5—3,5
аммофоса после сушильного барабана	0,5—1
Расход ретура на 1 т товарного продукта, т	4—6
Выход товарной фракции гранул после аппарата АГ, %	50—70
Температура топочных газов, °С:	
на входе в сушилку	250—350
на выходе из сушилки	105—115
Температура продукта, °С	75—90
Влагодьем в сушильном барабане, $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$	6
Испарение воды в сушильном барабане, % (от ее содержания в исходной кислоте)	25
Выход товарной фракции гранул после сушки, %	60—80
Прочность гранул аммофоса, МПа ($\text{кгс}/\text{м}^2$)	6,0—9,8 (60—98)
Содержание в отходящих газах из аппарата АГ:	
NH_3 , $\text{г}/\text{м}^3$	8—27
F, $\text{мг}/\text{м}^3$	45—50

Содержание в отходящих газах из сушильного бара-

бана:		4—5
NH_3 , г/м ³		17—20
F, мг/м ³		
Состав готового продукта, %		52—53
P_2O_5 усв.		11—12
N		

Расходные нормы сырья на 1 т суммы питательных веществ ($\text{N} + \text{P}_2\text{O}_5$) в аммофосе на основе апатитового концентрата, содержащего 52,5% P_2O_5 усв. и 12% N, приведены ниже:

Фосфорная кислота (100% P_2O_5), т	0,870
Аммиак (в пересчете на N), т	0,197
Степень использования P_2O_5 , %	95

Аммонизатор-гранулятор (рис. VIII-14) — полый открытый вращающийся барабан, установленный с наклоном. Для предотвращения просыпания материала на входе материала в барабан и на выходе из барабана имеются подпорные кольца. Аммиак и пульпа подаются в барабан непрерывно по трубопроводам.

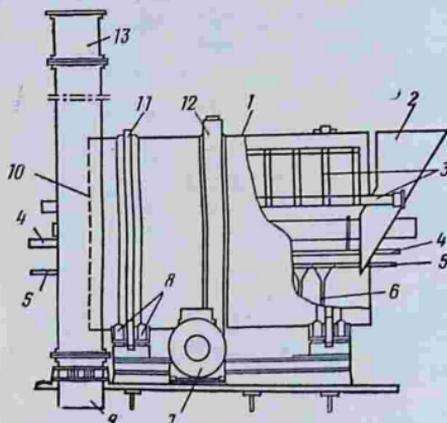


Рис. VIII-14. Аммонизатор-гранулятор:

1 — корпус; 2 — тетка для загрузки сыпучих компонентов; 3 — нож для очистки внутренней стенки; 4 — трубопроводы для подачи жидких компонентов; 5 — аммиакпроводы; 6 — распылители аммиака; 7 — привод; 8 — несущий и опорный ролик; 9 — тетка для влажных гранул; 10 — подпорное кольцо; 11 — бандаж; 12 — зубчатое колесо; 13 — газоход.

Жидкий аммиак поступает в аппарат со стороны входа и выхода материала под слой гранулируемой массы. Ретурный продукт вводится через загрузочную течку, влажные гранулы выводятся с противоположной стороны барабана. Для очистки внутренних стенок барабана установлены ножи-обдиратели.

Характеристика аппарата АГ [35] приведена ниже:

Размеры барабана, м:	
диаметр	4
длина	6
Число оборотов в мин	10
Угол наклона барабана, град	1,8
Производительность, т/ч	40

Технологическая схема производства порошковидного аммофоса в трубчатом реакторе [43—45]. В этом процессе вода удаляется выпариванием фосфорной кислоты (с одновременным выделением большей части фтора), и, кроме того, за счет тепла реакции при нейтрализации кислоты аммиаком. Нейтрализация осуществляется в трубчатом (струйном) реакторе под давлением: аммиак подается непрерывно через сопло в трубу, по которой течет фосфорная кислота, при этом пульпа в реакторе разогревается. Из реактора пульпа впрыскивается через фор-

сунку в закрытую башню, где давление снижается до атмосферного; при этом происходит самоиспарение воды за счет генерированного в пульпе тепла, и подсушенный аммофос в виде мелких шариков падает на дно башни. Пары воды вместе с газами и аммофосной пылью из башни направляются в циклон и водяной скруббер.

Состав порошковидного аммофоса: 50—55% P_2O_5 усв., 10—11% N, 2—4% H_2O . Насыпная плотность 850 кг/м³.

Порошковидный аммофос может быть использован для получения гранулированного продукта, а также уравновешенного азотнофосфорного удобрения с использованием аммиачной селитры или карбамида. При производстве тройного азотно-фосфорно-калийного удобрения добавляется также третий компонент — фторид или сульфат калия.

Показатели технологического режима производства порошковидного аммофоса в трубчатом реакторе приведены ниже:

Концентрация фосфорной кислоты, %	
P_2O_5	50—54
pH нейтрализованной пульпы	4—5
Давление в трубчатом реакторе, кПа	304—355
Температура пульпы в реакторе, °С	180—200
Продолжительность процесса в реакто- ре, с	0,1
Степень использования на получение ам- мофоса, %:	
аммиака	92
P_2O_5	98

Трубчатый реактор диаметром 0,3 м и длиной 3 м обеспечивает производи-
тельность 1000 т/сут порошковидного аммофоса. Реактор изготавливается из стали
X23H28M3ДЗТ (ЭИ-943).

Получение гранулированного аммофоса с аммонизацией фосфорной кислоты под давлением [135]. Технологический процесс производства гранулированного аммофоса с аммонизацией фосфорной кислоты под давлением состоит из следующих операций:

- 1) сатурация фосфорной кислоты аммиаком под давлением в аппарате с механическим перемешиванием;
- 2) гранулирование и сушка аммофосной пульпы в аппарате БГС;
- 3) классификация продукта на двухситном грохоте;
- 4) охлаждение товарной фракции в аппарате КС;
- 5) сухая очистка отходящих газов из аппарата БГС в циклонах;
- 6) мокрая очистка газов от аммиака в аппарате АПН, орошаемом фосфорной кислотой;
- 7) улавливание фтора в полый башне, орошаемой водой или известковым раствором.

В процессе сушки аммофосной пульпы в аппарате БГС частично используется тепло реакции нейтрализации фосфорной кислоты. Показатели технологического режима производства гранулированного аммофоса с аммонизацией под давлением приведены ниже:

Концентрация, % P_2O_5 :	
исходной фосфорной кислоты	52—54
фосфорной кислоты после абсорберов	45—47
Давление в сатураторе, кПа	253—304
Мольное отношение $NH_3 : H_3PO_4$ в аммо- фосной пульпе	1,05
Влажность аммофосной пульпы, %	23—25
Время пребывания пульпы в реакторе, мин	5
Температура, °С:	
аммофосной пульпы	135—140
топочных газов на входе в БГС	450—500

Выход товарной фракции (+2 —4мм), %	90
Состав аммофоса, %:	
P ₂ O ₅ усв	53
P ₂ O ₅ вод	51
N	11,5
H ₂ O	1

Диаммофос (диаммонийфосфат)

Диаммофос — двойное азотно-фосфорное удобрение содержит в основном диаммонийфосфат с различными примесями, содержание которых зависит от состава исходной фосфорной кислоты. Диаммонийфосфат содержит вдвое больше NH₃ на единицу P₂O₅; он термически менее устойчив по сравнению с моноаммонийфосфатом (см. с. 235).

Производится удобрительный гранулированный диаммонийфосфат (см. табл. II.8, ТУ 6-08-191—71) с содержанием 90% гранул 1—3,2 мм, до 5% гранул 3,2—5 мм и до 5% частиц меньше 1 мм. Выпускается также кормовой диаммонийфосфат (см. табл. II.14, ГОСТ 19 651—74), содержащий 52±1% P₂O₅ и 19% N, растворимых в 0,4%-ной HCl, не более 0,1% F, 0,008% As и 0,008% Pb; рН 0,1 M раствора — не менее 6,5. Разработана технология производства диаммонийфосфата из экстракционной фосфорной кислоты, полученной переработкой апатитового концентрата и флотконцентратов каратауских и кингисеппских фосфоритов, а также из термической фосфорной кислоты [25, 35, 46—48]. Состав продукта из этих видов сырья приведен в табл. VIII.7.

Таблица VIII.7

Состав диаммонийфосфата

Исходная фосфорная кислота	Содержание, %			P ₂ O ₅ усв. N
	P ₂ O ₅ усв.	P ₂ O ₅ вод.	N	
Термическая с добавлением H ₂ SO ₄	49	44—46,5	19	2,6
Экстракционная из апатитового концентрата	48	43—45,5	18	2,7
из флотконцентрата каратауского	41	32,4	13,5	3,0
кингисеппского	48	41,3	13	3,7

Технологическая схема производства гранулированного диаммофоса с применением аммонизатора-гранулятора АГ. Стадии производства диаммонийфосфата с гранулированием в аппарате АГ такие же, как и при получении аммофоса (см. с. 254). Условия технологического режима для переработки апатитовой экстракционной и термической фосфорных кислот одинаковы. При использовании термической кислоты добавляется серная кислота потому, что в присутствии сульфата аммония, образующегося при аммонизации, стабилизируется процесс гранулирования.

Первая стадия нейтрализации фосфорной кислоты в сатураторе завершается при отношении $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,35-1,4$, так как по условиям растворимости в системе $\text{NH}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при этом отношении образуется достаточно текучая пульпа с минимальным содержанием твердой фазы (см. рис. VIII-1, с. 236).

Оптимальные условия сушки диаммонийфосфата зависят от начальной влажности продукта [48]: с увеличением начальной влажности от 2 до 8% потери NH_3 увеличиваются с ростом температуры сушки. При 80°C они достигают 1% от общего содержания NH_3 в соли. Оптимальная начальная влажность диаммонийфосфата составляет 2% и температура сушки 50—60°C; максимально допустимая температура нагревания не должна превышать 80°C.

Схема производства диаммофоса предусматривает поглощение аммиака из отходящих газов в скруббере, орошаемом фосфорной кислотой. От пыли газы очищаются в циклонах.

Описанная выше схема при переработке термической фосфорной кислоты пригодна для получения кормового диаммонийфосфата.

Показатели технологического режима производства гранулированного диаммофоса из апатитовой экстракционной и термической фосфорных кислот (I), из экстракционной кислоты на основе каратауских (II) и кингисеппских (III) фосфоритных концентратов в аппарате АГ [46, 47] приведены ниже:

Показатели	I	II	III
Концентрация кислоты, % P_2O_5	37—40	32—33	37,5
Отношение $\text{SO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$ в кислоте	0,07	0,23—0,28	0,08—0,09
pH в 1-й стадии нейтрализации	5—5,5	5,7—5,8	5,7—5,8
Мольное отношение $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$:			
в 1-й стадии нейтрализации (в сатураторе)	1,35—1,40	1,35—1,40	1,35—1,40
во 2-й стадии нейтрализации (в аппарате АГ)	1,85—1,95	1,7—1,8	1,7—1,8
Плотность пульпы в сатураторе, кг/м^3	1420	1400	1400
Содержание воды в пульпе в сатураторе, %	24—26	22—26	20—22
Испарение воды в сатураторе, % (от содержания ее в кислоте)	40—50	35—45	35—45
Температура, °C:			
пульпы в сатураторе	110—117	105—110	105—110
смеси в аппарате АГ	65—75	70—75	70—75
ретура на входе в АГ	50—55	50	50
воздуха на входе в АГ	20—25	—	—
отходящих газов из АГ	40	—	—
Продолжительность пребывания смеси в АГ, мин	4,5—5,5	6—8	7—8
Влажность, %:			
смеси на входе в АГ	5—8	4—4,5	4—4,5
смеси на выходе из АГ	2,5—4	2,5—4	2,5—4
ретура на входе в АГ	1	0,7—0,8	0,7—0,8
Расход ретура на 1 т продукта, т	3,5—4,5	3—4	3—4
Выход товарной фракции из АГ, %	60—65	—	—
Испарение влаги в АГ, % (от содержания ее в кислоте)	25	25—30	25—30
Температура, °C:			
топочных газов на входе в сушильный барабан	200	200	200
отходящих газов из сушилки	85	85	85
продукта после сушки	68—72	72—75	72—75

Температура готового продукта после охлаждения, °С	25—27	25—27	25—27
Влажность высушенного продукта, %	0,8—1	0,8	0,8—1
Прочность гранул, МПа (кгс/см ²)	1,3—1,8 (13—18)	3,6—4,7 (36—47)	3,6—4,7 (36—47)
Содержание фтора в отходящих газах, г/т продукта:			
после сатуратора	—	30	30
из аппарата АГ	—	30	30
из сушилки	—	30	30
Содержание NH ₃ в отходящих газах, кг/т продукта:			
после сатуратора	—	1,5	1,5
из аппарата АГ	—	13—14	13—14
из сушилки	—	4	4

Расходные нормы сырья в т на 1 т суммы действующих веществ (P₂O₅ + N) в кормовом диаммонийфосфате приведены ниже:

Фосфорная кислота (100% P ₂ O ₅)	0,764
Аммиак (в пересчете на N)	0,292
Серная кислота (100%)	0,065

Технологическая схема производства кормового кристаллического диаммонийфосфата с применением вакуум-кристаллизаторов [136].

Основные стадии процесса:

- 1) 1-я ступень нейтрализации термической фосфорной кислоты (с добавками серной кислоты) в сатураторе;
- 2) смешение нейтрализованной пульпы с маточным раствором после отделения кристаллов нейтрализованной пульпы в отстойнике и на центрифуге;
- 3) 2-я ступень нейтрализации пульпы одновременно с кристаллизацией диаммонийфосфата в однокорпусных испарительных вакуум-кристаллизаторах с принудительной циркуляцией растворов (см. рис. VIII-15);
- 4) сгущение пульпы в отстойниках;
- 5) центрифугирование сгущенной пульпы диаммонийфосфата;
- 6) сушка диаммонийфосфата в прямоточной барабанной сушилке;
- 7) сортировка диаммонийфосфата на относительном грохоте с дроблением крупной фракции и упаковка готовой продукции;
- 8) увлажнение аммиакосодержащих газов в абсорберах с плавающей насадкой, орошаемых циркулирующими кислыми растворами фосфатов аммония.

Показатели технологического режима производства кристаллического диаммонийфосфата с вакуум-кристаллизацией приведены ниже:

Концентрация фосфорной кислоты, % P ₂ O ₅	47
Добавка серной кислоты, кг/т продукта	8—8,5
Мольное отношение NH ₃ :H ₃ PO ₄ в 1-й ступени нейтрализации	0,68—0,70
Плотность нейтрализованной пульпы, кг/м ³	1450—1500
Содержание воды в пульпе после сатуратора, %	19—20
Температура пульпы в сатураторе, °С	111—120
Мольное отношение NH ₃ :H ₃ PO ₄ в смеси пульпы из сатуратора с маточным раствором	1,3—1,33
пульпы в вакуум-кристаллизаторе	1,7
Отношение Ж:Т в сгущенной пульпе	1:1
Влажность кристаллов диаммонийфосфата после центрифугирования, %	6
Температура, °С:	
топочных газов на входе в сушильный барабан	130
газов на выходе из сушильного барабана	90
продукта после сушки	45—50

Влажность высушенного диаммонийфосфата, % . . .	0,1—0,3
Размер частиц диаммонийфосфата, отсеваемых на грохоте и поступающих на дробление, мм, более	4
Мольное отношение $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ в растворе, орошающем абсорберы	1,2—1,25
Содержание солей в отработанной пульпе из скрубберов, возвращающейся в процесс, %	30—35

Получение фосфатов аммония из аммиака коксового газа [49, 50]

Разработаны схемы получения моно- и диаммонийфосфата с использованием аммиака коксового газа (см. с. 112). По сравнению с улавливанием аммиака коксового газа серной кислотой для производства сульфата аммония, применение фосфорной кислоты и получение фосфатов аммония экономически более целесообразно [1].

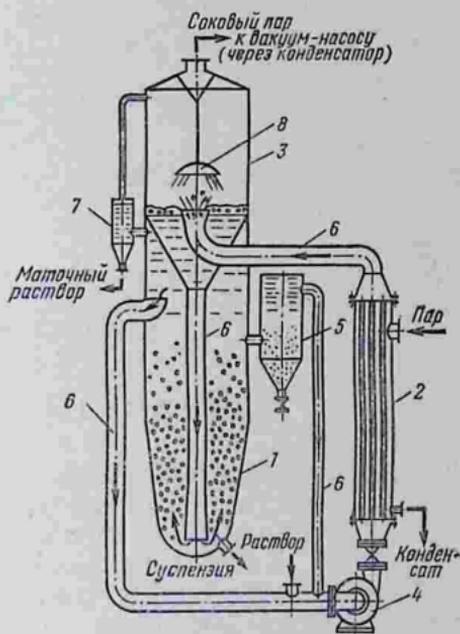


Рис. VIII-15. Вакуум-кристаллизатор с взвешенным слоем кристаллов:

1 — корпус кристаллизатора; 2 — подогреватель; 3 — сепаратор; 4 — циркуляционный насос; 5 — отстойник мелкой соли; 6 — циркуляционные трубы; 7 — сосуд для отвода маточного раствора; 8 — отбойник.

Изучены две технологические схемы получения фосфатов аммония из аммиака коксового газа. По первой схеме поглощение аммиака кислыми растворами фосфата аммония производится в абсорбере с тарелками провального типа; получение пересыщенных растворов фосфата аммония и кристаллизация соли — в вакуум-кристаллизаторе со взвешенным слоем кристаллов (рис. VIII-15). Вакуум-кристаллизатор состоит из подогревателя, вакуум-испарителя (сепаратора), заключенных в корпус, и циркуляционного насоса. В испарителе раствор концентрируется под вакуумом до заданной степени пересыщения, одновременно охлаждается и по циркуляционной трубе стекает в кристаллизатор, где фосфаты аммония кристаллизуются на поверхности растущих взвешенных частиц соли. Крупные частицы осаждаются в конусе кристаллизатора и отбираются воздушным эжектором для центрифугирования. Соковый пар вместе с выделившимся аммиаком конденсируется в холодильнике, образовавшаяся здесь аммиачная вода используется для разбавления исходной фосфорной кислоты.

По второй схеме поглощение аммиака коксового газа производится в полом форсуночном абсорбере. Одновременно с хемосорбцией раствор в абсорбере выпаривается до необходимого пересыщения. Пересыщенный раствор из абсорбера поступает непосредственно в кристаллизатор со взвешенным слоем частиц, а затем в циркуляционный сборник. Установка состоит из трех однотипных групп аппаратов, соединенных последовательно. Поглощение аммиака из коксового газа и кристаллизация фосфатов аммония происходят последовательно в одной-двух группах аппаратов; в третьей группе аппаратов улавливаются пиридиновые осадки (см. с. 113).

Основные показатели режима поглощения аммиака коксового газа в тарельчатом абсорбере и кристаллизации фосфатов аммония в вакуум-кристаллизаторе в процессе получения моно-(I) и диаммонийфосфата (II) приведены ниже:

Показатели	I	II
Мольное отношение $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ в растворе, орошающем абсорбер	1,1—1,3	1,7—1,8
pH орошающего раствора	4—5	6,5—7,0
Температура раствора, поступающего на кристаллизацию, °C	45—50	45—50
Фиктивная скорость раствора в цилиндрическом сечении кристаллизатора, мм/с	9—11	5—9
Пересыщение раствора, кг/м ³	6—10	6—9
Продолжительность пребывания соли в кристаллизаторе, ч	3—5	3—5
Средний размер кристаллов, мм	1,7—2,0	1,8—2,4

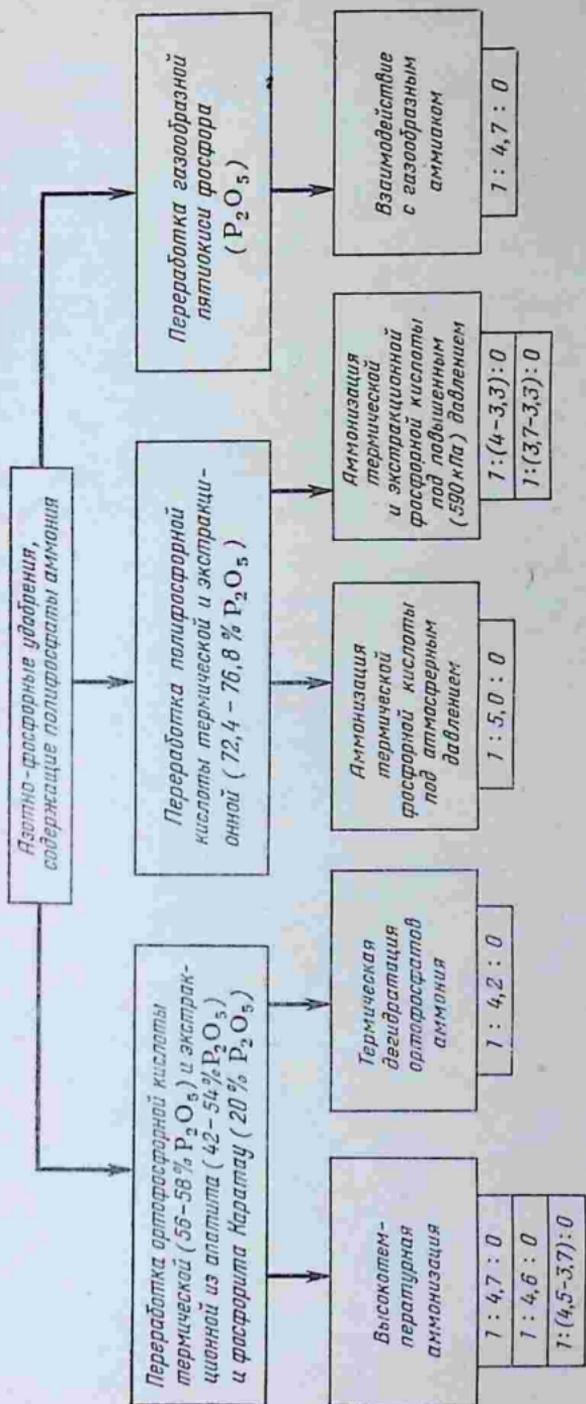
Восходящий поток раствора в кристаллизаторе полностью увлекает кислоту «смолку». Последняя поглощает шлам, и раствор осветляется. «Смолка» отбрасывается с зеркала раствора в кристаллизаторе.

ПОЛИФОСФАТЫ АММОНИЯ

Полифосфаты аммония — безбалластное азотно-фосфорное удобрение, содержащее в своем составе наряду с ортофосфатами аммония конденсированные их формы (преимущественно пиро- и триполифосфаты аммония). В зависимости от условий получения полифосфаты аммония могут содержать 53—61% P_2O_5 и 14—30% NH_3 (11,5—24,8% N). Они пригодны для производства комплексных жидких и гранулированных двойных и тройных удобрений различных марок.

Производство комплексных удобрений на основе полифосфата аммония осваивается в опытном масштабе [51—53], предостое его использование в промышленности удобрений. Стандарты на эту продукцию еще не установлены.

Классификация методов производства азотно-фосфорных удобрений, содержащих полифосфаты аммония, приведена на с. 263. Наиболее полно изучены в СССР и проверены в опытно-промышленном масштабе следующие способы получения полифосфатов аммония: высокотемпературная аммонизация ортофосфорной кислоты и аммонизация полифосфорной кислоты.



Классификация методов производства азотно-фосфорных удобрений, содержащих полифосфаты аммония.

Состав и свойства

Примерный состав полифосфатов аммония, полученных в оптимальных условиях производства из различных видов фосфорной кислоты, приведен в табл. VIII.8.

Полифосфаты аммония, получаемые высокотемпературной аммонизацией фосфорной кислоты и аммонизацией полифосфорной кислоты, состоят в основном из трех солей: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_3\text{HP}_2\text{O}_7$ и $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ [63]. В некоторых работах отмечается присутствие небольших количеств также триполифосфата аммония и других конденсированных фосфатов. При длительном хранении протекает рекристаллизация, в результате которой продукт содержит только моноаммонийфосфат и трехзамещенный пирофосфат аммония.

В продукте, полученном на основе пятиоксида фосфора, содержание различных форм P_2O_5 распределяется следующим образом (суммарное содержание P_2O_5 принято за 100%): 10% орто-, 50% пиро-, триполи-, тетраполи- и пентаполи- и 40% более высококонденсированных форм P_2O_5 [62].

Все типы конденсированных фосфатов аммония (см. табл. VIII-8) содержат P_2O_5 практически полностью в усвояемой форме. Содержание P_2O_5 вод. близко (97—98%) к общему содержанию P_2O_5 в продуктах, получаемых из термической и экстракционной апатитовой фосфорных кислот и пятиоксида фосфора. При переработке экстракционной кислоты из фосфоритов Каратау относительное содержание P_2O_5 вод. составляет 86% при температуре аммонизации 200 °C; с повышением температуры содержание P_2O_5 вод. падает, но общее содержание P_2O_5 усв. сохраняется на высоком уровне [57].

Агрохимическая эффективность и усвояемость полифосфатов аммония одинакова с эффективностью аммофоса. На сероземах полифосфат аммония, как источник фосфора, более эффективен в случае применения под кукурузу, чем ортофосфат, особенно при местном способе внесения [57, 59, 62].

Термодинамические свойства (энтальпия и молярная теплоемкость) индивидуальных поли- и метафосфатов аммония [57]:

Соль	$-\Delta H_{298}^0$ кДж/моль	c_{p298}^0 Дж/(моль · К)	Соль	$-\Delta H_{298}^0$ кДж/моль	c_{p298}^0 Дж/(моль · К)
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	2340,5	218,1	$(\text{NH}_4)_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	4153,5	456,0
$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	2583,4	257,9	NH_4PO_3	1080,2	113,3
$(\text{NH}_4)_3\text{HP}_2\text{O}_7$	2776,0	301,9	$(\text{NH}_4\text{PO}_3)_3$	3441,7	340,0
$(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$	2972,8	346,3	$(\text{NH}_4\text{PO}_3)_4$	4605,7	448,8

Термодинамические и другие физико-химические свойства полифосфатов аммония определенного состава (содержание P_2O_5 дано в форме фосфатов различной степени гидратации) представлены в табл. VIII.9—VIII.14.

Химический состав полифосфатов аммония

Способы получения	Характеристика кислоты	Состав кислоты, %			Состав продукта, %						Литература
		P ₂ O ₅ общ.	P ₂ O ₅ орто-	P ₂ O ₅ поли-	P ₂ O ₅ общ.	P ₂ O ₅ орто-	P ₂ O ₅ поли-	Степень полимеризации	N	$\frac{P_2O_5}{N}$	
Высокотемпературная аммонизация То же	Термическая фосфорная кислота Экстракционная фосфорная кислота из апатита	58,0	58,0	—	63,4	27,0	36,4	57,3	13,2	4,7	[54]
		51—54	51—54	—	60,0	25,0	35,0	58,3	13,0	4,6	[55, 56]
»	Экстракционная фосфорная кислота из апатита	20,0	20,0	—	58,6	26,6—40,6	32—18	54,6—30,6	13—15,7	4,5—3,7	[57]
		74—76	36—39	34—38	65,8	31,8	34,0	51,7	13,1	5,0	[58, 59]
Аммонизация полифосфорной кислоты под атмосферным давлением То же, под повышенным давлением (до 590 кПа) То же	Полифосфорная кислота термическая	72,4—76,8	—	—	59,0—60,3	—	—	—	18,1—15,0	3,3—4,0	[60]
		72,4—76,8	—	—	53,3—58,1	—	—	—	16,3—15,6	3,3, 3,7	[60]
Получение полиметафосфата аммония из пятиокси фосфора и аммиака	Экстракционная	—	—	—	70,0	6,5	63,5	91,0	15,0*	4,7	[61, 62]

* Из них в аммиачной форме 13%.

Средняя теплоемкость и энтальпия полифосфатов аммония [64, 66]

Состав продукта, %						Температура, °C	Теплоемкость, * c_p , Дж/(кг·K)	Энтальпия, кДж/кг
P ₂ O ₅ общ.	P ₂ O ₅ орто-	P ₂ O ₅ пиро-	P ₂ O ₅ триполи-	P ₂ O ₅ тетраполи-	N			
63,91	34,14	20,35	6,57	2,84	11,80	70,2	1385	65,90
						102,1	1378	105,26
						170,5	1900	274,12
58,48	40,88	12,80	4,44	0,36	13,10	74,3	1391	67,83
						100,8	1351	101,12
						170,4	1762	254,40
63,98	22,38	29,88	4,20	7,51	13,62	43,6	1359	33,83
						105,4	1433	115,73
						170,0	1895	272,91
66,78	23,84	32,78	10,13	—	12,78	98,7	1319	96,09
						132,2	1343	142,69
						175,0	2040	303,81
						268,9	1770	—
						100,7	1351	100,78
61,41	38,27	4,15	7,81	11,18	14,03	139,8	1420	161,83
						149,0	1180	419,66

* Данные для других температур приведены ниже:

t , °C	161,6	169,2	181,4	192,7	199,1	202,4
c_p , Дж/(кг·K)	1500	1500	1672	1870	2310	2060

На рис. VIII.16 показана зависимость теплового эффекта реакции от степени аммонизации полифосфорной кислоты [67].

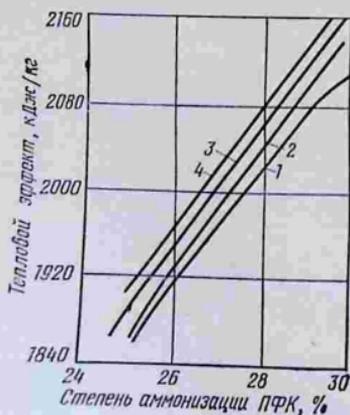


Рис. VIII.16. Зависимость теплового эффекта реакции нейтрализации от степени аммонизации полифосфорной кислоты при концентрации исходной кислоты 76, 77, 79 и 80% P₂O₅ (соответственно 1—4).

Угол естественного откоса для полифосфата аммония, содержащего 66,45% P₂O₅ и 13,52% N, при влажности около 1% и размере гранул 1—3 мм равен 32°50'; коэффициент гигроскопичности

Таблица VIII.10

Теплота и продолжительность растворения полифосфатов аммония [65]

Состав продукта, %						Температура аммонизация фосфорной кислоты, °С	Удельная теплота растворе- ния, Дж/г	Продолжи- тельность растворе- ния, мин
P ₂ O ₅ общ.	P ₂ O ₅ орто-	P ₂ O ₅ пиро-	P ₂ O ₅ триполи-	P ₂ O ₅ тетраполи- и выше	N			
Переработка экстракционной фосфорной кислоты								
60,5	56,8	3,7	—	—	12,3	200	—102,6	100
60,9	34,3	22,3	4,3	—	13,6	220	—100,9	50
60,9	11,3	30,3	13,4	5,9	12,7	240	—85,8	60
63,2	12,0	26,4	14,6	10,2	11,2	260	—54,8	90
Переработка термической фосфорной кислоты								
61,3	26,4	27,3	5,6	2,0	15,6	200	—148,2	10
61,9	23,1	25,0	10,5	4,3	14,5	220	—202,7	40
64,0	16,6	32,0	10,7	4,7	14,2	240	—211,9	40

Таблица VIII.11

Вязкость полифосфата аммония при различных температурах, мПа·с [66]

Состав полифосфата аммония, %		Кoeffи- циент по- лимериза- ции, %	Температура, °С				
P ₂ O ₅	N		160	170	180	190	200
58,48	13,10	40,03	80,0	62,4	46,4	41,6	23,5
62,41	13,07	41,12	104,6	77,2	59,0	45,0	28,0
62,98	12,02	43,15	140,1	110,4	80,1	57,4	37,8
63,86	12,83	39,85	146,0	116,0	82,5	61,2	42,1
63,91	11,80	46,80	152,4	119,6	91,6	69,6	58,2
63,98	13,63	49,01	225,0	159,1	113,2	90,8	71,0
64,27	12,97	50,40	257,0	188,0	133,0	101,1	81,4
64,71	13,15	50,10	302,4	215,0	156,0	117,2	92,0

Таблица VIII.12

Плотность полифосфата аммония при различных температурах (в кг/м³) [66]

Состав полифосфата аммония, %		Температура, °С				
P ₂ O ₅	N	160	170	180	190	200
62,41	13,07	—	1676,5	1675,8	1675,1	1674,9
63,91	11,80	1695,2	1691,1	1684,6	1680,1	1676,0
63,98	13,63	1706,5	1700,6	1695,5	1685,1	1678,3
64,27	12,97	1718,2	1709,0	1702,1	1692,5	1685,7
64,71	13,15	—	1727,0	1716,6	1706,8	1697,5

Температура плавления полифосфата аммония [66]

Состав полифосфата аммония, %		Коэффициент полимеризации, %	рН 10%-ного водного раствора	Температура плавления, °С	Состав полифосфата аммония, %		Коэффициент полимеризации, %	рН 10%-ного водного раствора	Температура плавления, °С
P ₂ O ₅	N				P ₂ O ₅	N			
65,50	7,05	68,70	3,56	124,7	66,98	12,80	55,50	4,04	142,4
64,20	10,83	65,80	4,73	135,9	66,27	13,30	73,56	4,75	152,2
61,54	11,67	64,30	5,20	140,3	66,85	14,24	64,47	5,30	159,8
60,78	12,28	65,30	5,40	146,4	65,11	11,94	57,48	2,30	110,0
62,05	8,98	62,59	2,57	122,5	64,19	13,82	71,21	2,35	126,0
61,39	11,63	73,52	4,05	151,2	64,13	15,61	68,71	3,65	151,5
60,07	11,97	56,48	4,95	153,6	63,60	15,74	58,34	5,25	154,3
60,73	12,04	57,50	5,25	154,0	61,09	15,75	66,59	5,57	160,3
67,42	11,05	55,82	2,29	124,8					

Таблица VIII.14

Вязкость (в мПа·с) полифосфата аммония [66]

Температура, °С	Кислотность, рН							
	1,5	2,8	3,3	4,0	4,4	4,7	4,8	5,4
160	12,2	47,5	104,8	119,6	135,2	156,0	172,4	250,0
170	9,8	37,6	80,2	96,0	105,4	127,1	143,4	185,0
180	8,0	29,3	57,5	72,4	77,0	95,1	112,4	135,2
190	7,5	25,2	42,4	50,6	57,3	71,8	81,7	101,5
200	5,1	24,5	37,5	40,6	47,4	62,1	74,0	88,6

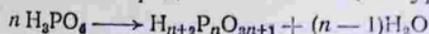
2,8 ммоль/(г·ч); прочность гранул 4,0—5,7 МПа (40—57 кгс/см²).

Значения насыпной плотности гранул полифосфата аммония диаметром 1—3 мм [66] приведены ниже:

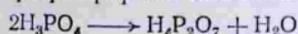
Содержание N+P ₂ O ₅ , %	66,45+13,52	66,05+13,25	66,51+13,68
Влажность, %	1,01	0,99	1,03
Плотность, кг/м ³	906	812	808

Основы технологических процессов

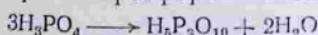
Высокотемпературная аммонизация ортофосфорной кислоты [54—57]. Образование линейных полифосфорных кислот из ортофосфорной кислоты может быть представлено общим уравнением



при $n=2$ образуется пирофосфорная кислота:

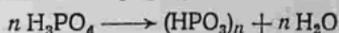


при $n=3$ образуется триполифосфорная кислота:

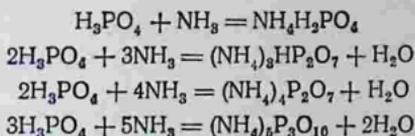


и т. д. (см. табл. VI.16, с. 147).

Метафосфорные кислоты (циклические) принадлежат к другой структурной группе с общей формулой:



Количественные соотношения реагентов при образовании соединений, входящих в состав технических полифосфатов аммония, могут быть представлены следующими уравнениями:



В процессе высокотемпературной аммонизации фосфорная кислота и газообразный аммиак первоначально подогреваются до температуры, обеспечивающей дегидратацию H_3PO_4 , испарение воды и получение жидкотекучего плава при последующей нейтрализации кислоты аммиаком.

Аммонизация может осуществляться в обогреваемых кожухотрубчатых реакторах различного типа с сепараторами. Отходящая паро-газовая смесь из сепаратора поступает в конденсатор и затем на абсорбцию для поглощения соединений фтора. Плавы полифосфата аммония гранулируются с ретуром в шнековом грануляторе [57] или в аппарате кипящего слоя, где распыляемый пневматической форсункой над слоем плава охлаждается воздухом, поступающим для псевдоожижения продукта [68, 69].

Показатели технологического режима высокотемпературной аммонизации экстракционной апатитовой или термической фосфорной кислоты [55—57, 69] приведены ниже:

Концентрация исходной фосфорной кислоты, % P_2O_5 :	
термической	56—58
экстракционной из апатита	42—54
экстракционной из фосфоритов Каратау	20
Температура, °С:	
фосфорной кислоты	110—120
в зоне реакции	180—210
плава в кипящем слое	60—80
pH 10%-ного раствора плава	4,5—5
Гигроскопическая точка гранулированного полифосфата аммония, %	59—65
Прочность гранул, получаемых в кипящем слое, МПа (кгс/см ²)	6,7—9,3 (67—93)

Способы аммонизации полифосфорной кислоты [58—60]. Сущность процесса получения полифосфатов аммония из предварительно дегидратированной ортофосфорной кислоты (ПФК) не отличается от непосредственной высокотемпературной переработки термической или экстракционной кислоты.

Аммонизация ПФК изучалась под атмосферным [58, 59] и повышенным (до 590 кПа) давлением [60]. Оптимальный режим процесса под атмосферным давлением [59] представлен ниже:

Концентрация полифосфорной кислоты, % P_2O_5	74—76
Температура в нейтрализаторе, °С	180—190
Продолжительность нейтрализации, ч	2,5
Коэффициент заполнения нейтрализатора, %	70
pH 10%-ного раствора плава	4,3—4,7
Гигроскопическая точка продукта из термической ПФК, %	60—65

На 1 т полифосфата аммония, содержащего 64% P_2O_5 и 10% N, требуется затратить 875 кг полифосфорной кислоты концентрации 75% P_2O_5 и 125 кг аммиака (100%-ного).

При исследовании процесса под повышенным давлением установлено, что с ростом давления и уменьшением температуры содержание азота в полифосфате аммония увеличивается. В связи с этим в процессе нейтрализации поддерживали температуру 160—200 °С, немногим превышающую температуру плавления, которая для продукта из термической ПФК в зависимости от концентрации исходной ПФК находится в пределах 146,5—156 °С.

В изученных условиях полифосфат аммония, полученный при повышенном давлении, содержал больше N, чем при атмосферном (см. табл. VIII.8, с. 265).

Гигроскопическая точка полифосфата аммония, полученного при повышенном давлении из термической ПФК, составляла 61—63%, а из экстракционной ПФК — 44—64% [60].

Разработан [70] вариант аммонизации полифосфорной кислоты (80% P_2O_5) в две ступени, по которому 60% исходной ПФК (с добавлением воды) нейтрализуется аммиаком при 70—80 °С до pH 8—8,5 в течение 1 ч, затем полученный раствор и остальные 40% ПФК аммонизируются в грануляторе, где при 70 °С в течение 10—15 мин протекает процесс дегидратации. Получается продукт, содержащий 57,5% P_2O_5 общ. (32% орто-, 49% пиро- и 19% триполифосфатов) и 20,7% N. Отношение P_2O_5 : N=2,8.

Предложен и исследован метод получения полифосфатов аммония путем термической дегидратации ортофосфатов аммония в среде газообразного аммиака [52]. Определены условия, при которых давление паров аммиака в процессе диссоциации ортофосфатов может быть уравновешено давлением газообразного аммиака. Большая часть воды моноаммонийфосфата удаляется в интервале температур 275—325 °С, после чего дегидратация замедляется. Состав получающихся продуктов близок к составу высокомолекулярных полифосфатов. Исследовано также влияние на состав дегидратированных фосфатов таких факторов, как давление водяных паров над реакционной массой, продолжительность аммонизации, скорость охлаждения плава и присутствие модифицирующих примесей.

Получение полиметафосфата аммония из пятиокси фосфора и аммиака. Изучены основы процесса получения полиметафосфатов аммония из газообразной пятиокси фосфора и аммиака [61, 62] по следующей схеме: элементарный фосфор сжигается в циклонной камере; газы, содержащие пятиокись фосфора и водяной пар, вводятся в башню охлаждения с водяной рубашкой; образующиеся здесь фосфорные кислоты конденсируются на стенках башни и стекают в сборник; эти кислоты используются для улавливания аммиака из отходящих газов.

Охлажденные в башне газы поступают в футерованный газоход, где к ним добавляется газообразный аммиак; смесь направляется в реактор (полая стальная башня с наружным водяным охлаждением), где образуется полиметафосфат аммония в виде аэрозоля. Наиболее крупные частицы продукта отделяются в циклоне, а полное его улавливание осуществляется в рукавном фильтре. Эта схема воспроизведена на лабораторной установке, на которой определены оптимальные условия процесса.

Показатели технологического режима получения конденсированного фосфата аммония из пятиокси фосфора и аммиака [62] приведены ниже:

Температура реакции, °С	400—450
Мольное отношение в газовой смеси:	
$\text{NH}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$	2,01
$\text{H}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$, более	0,4
Коэффициент гигроскопичности про- дукта, ммоль/(г·ч)	10
Насыпная плотность, кг/м ³	300
Плотность, кг/м ³	1760
Размер частиц аэрозоля, мкм	0,6

СЛОЖНЫЕ УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ АММОНИЯ

Фосфаты и полифосфаты аммония ограничено применимы в качестве непосредственного удобрения вследствие низкого содержания азота по отношению к P_2O_5 и отсутствия в своем составе третьего питательного элемента — калия.

Уравновешенные сложные гранулированные азотно-фосфорные и азотно-фосфорно-калийные удобрения различных марок получают на основе ортофосфатов и полифосфатов аммония добавлением азотного компонента в форме полупродуктов — нитрата аммония или карбамида и калийного компонента — кристаллического хлорида или сульфата калия.

Классификация методов производства сложных двойных и тройных (полных) удобрений на основе фосфатов аммония приведена на с. 272.

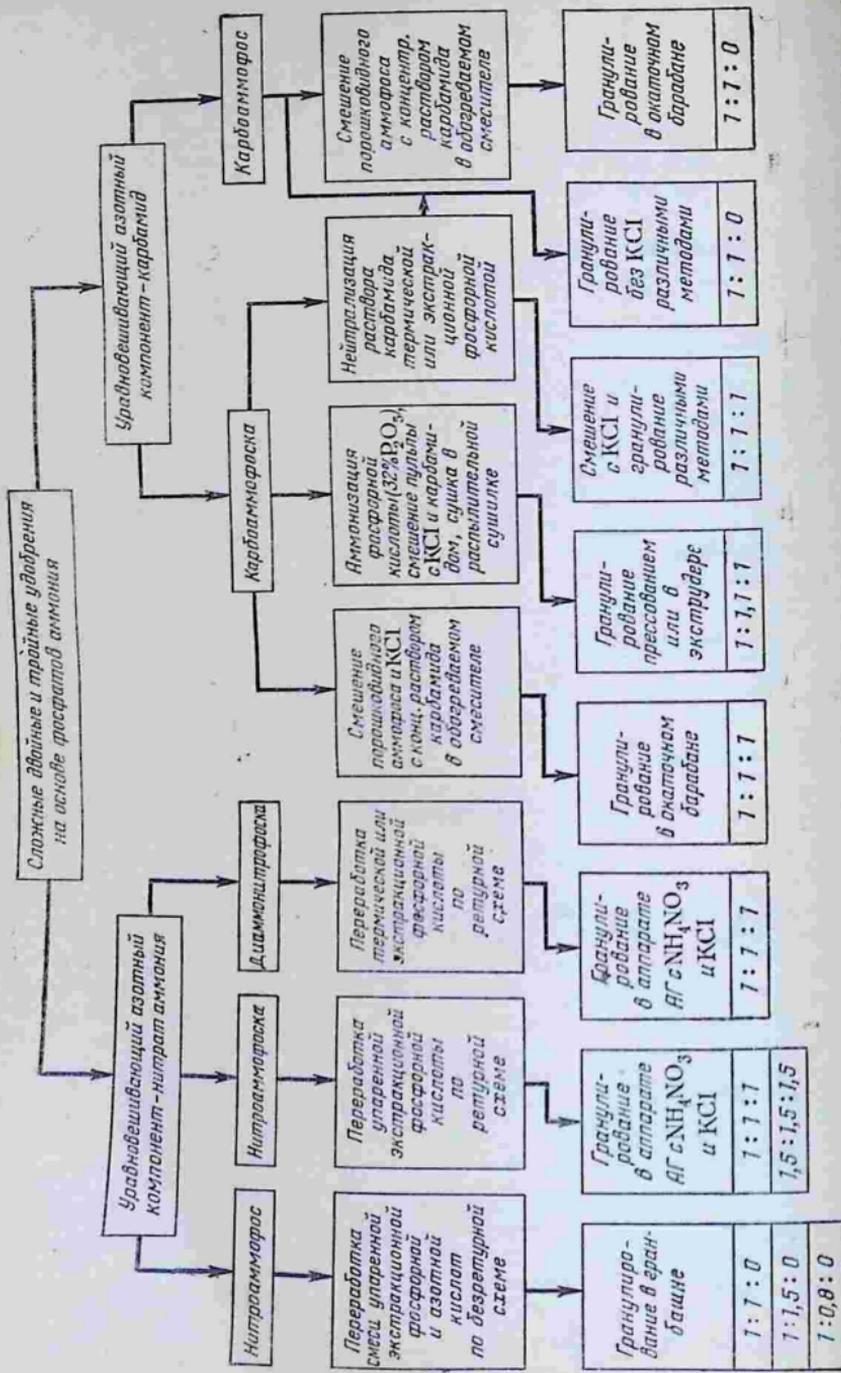
Из перечисленных выше сложных гранулированных удобрений в СССР производятся нитроаммофоска и нитроаммофос, планируется выпуск карбоаммофоски.

Нитроаммофоска и нитроаммофос

Состав и свойства

Нитроаммофоска — сложное тройное (полное) удобрение, получается нейтрализацией аммиаком смеси экстракционной фосфорной и азотной кислот с добавлением хлорида калия на стадии гранулирования. Согласно ГОСТ 19691—74 (см. табл. П.8), выпускается продукт двух марок с соотношением $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} = 1 : 1 : 1$ и $1 : 1,5 : 1,5$. Для марки А содержание P_2O_5 вод. по отношению к P_2O_5 усв. допускается в пределах 83,5—94%, для марки Б — 80—89%. Для обеих марок предусмотрено отсутствие гранул размером более 6 мм, содержание гранул от 4 до 6 мм — не более 3%, от 1 до 4 мм — не менее 94% и менее 1 мм — не более 3%. Механическая прочность гранул обеих марок на раздавливание — не менее 2 МПа (20 кгс/см²). Температура нитроаммофоски при затаривании должна быть не более 50°C. Намечается выпуск нитроаммофоски марок 1 : 0,67 : 0,67 и 1 : 1,5 : 1.

Нитроаммофос — азотно-фосфорное удобрение производится нейтрализацией аммиаком смеси фосфорной и азотной кислот без



Классификация методов производства сложных двойных и тройных удобрений на основе фосфатов аммония.

введения калийного компонента. В соответствии с ТУ 6-08-338—75 (см. табл. II.8) выпускается продукт трех марок: 1:1:0; 1:1,5:0; 1:0,8:0. Отношение P_2O_5 вод.: P_2O_5 усв. — не менее 95%. Размер гранул для всех марок: 1—4 мм — не менее 90%, 4—5 мм — не более 5%, меньше 1 мм — не более 5%. Продукт не должен слежи-

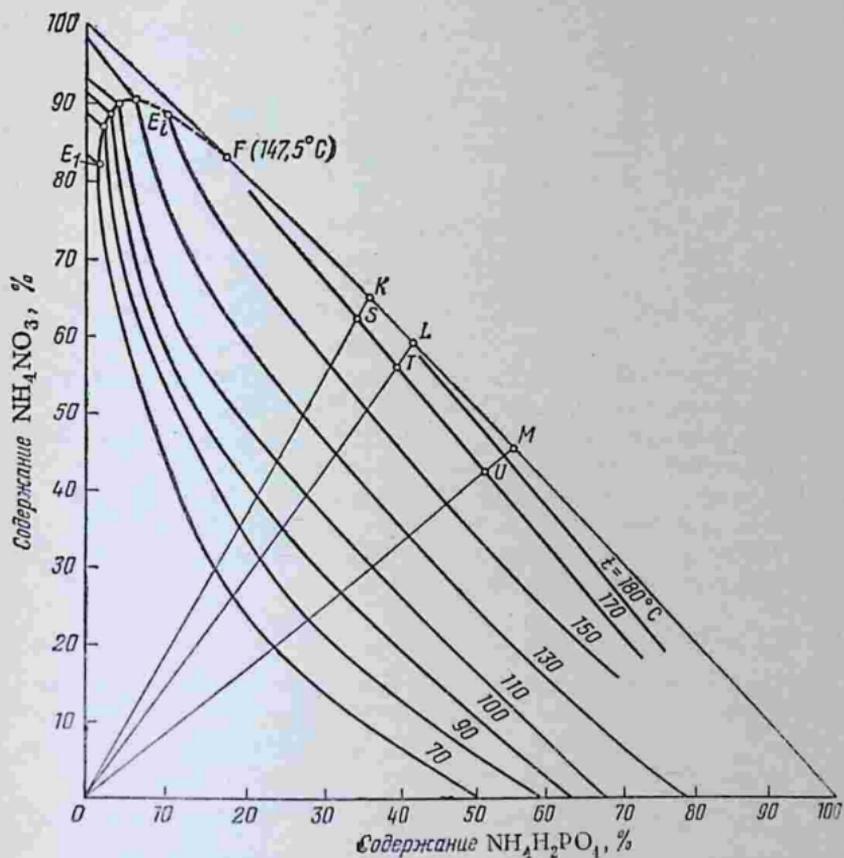


Рис. VIII-17. Система $NH_4H_2PO_4-NH_4NO_3-H_2O$.

Значение точек: F — эвтектическая; E — инвариантные; S, T и U — состав насыщенных растворов при 170°C для отношений N : P_2O_5 соответственно 1 : 0,8, 1 : 1 и 1 : 1,5 (лучи OK, OL и OM).

ваться при хранении в течение 1 мес. Температура нитроаммофоса при затаривании в бумажные мешки — не выше 45°C, в полиэтиленовые — не выше 50°C.

Теоретический состав нитроаммофоски и нитроаммофоса стандартных марок приведен в табл. VIII.15.

На рис. VIII-17 приведена диаграмма системы $NH_4H_2PO_4-NH_4NO_3-H_2O$ при температурах 70—180°C [72, 78], имеющая значение для анализа стадии выпаривания раствора в производстве нитроаммофоса (см. с. 280). Рис. VIII-18 иллюстрирует зависи-

Состав нитроаммофоски и нитроаммофоса

Соотношение N : P ₂ O ₅ : K ₂ O	Соотношение в исходной смеси NH ₄ H ₂ PO ₄ : NH ₄ NO ₃ : KCl	Состав, %			
		N общ.	P ₂ O ₅	K ₂ O	Σ
Нитроаммофоска					
1:0,67:0,67	23,4:53,5:23,0	21,6	14,5	14,5	50,6
1:1:1	29,4:41,7:28,9	18,2	18,2	18,2	54,6
1:1,5:1	40,3:33,4:26,3	16,6	24,9	16,6	58,1
1:1,5:1,5	35,6:29,6:34,4	14,7	22,2	22,2	59,1
Нитроаммофос					
1:0,8:0	35,0:65,0:0	27,1	21,6	0	48,7
1:1:0	41,4:58,6:0	25,6	25,6	0	51,2
1:1,5:0	54,7:45,3:0	22,5	33,8	0	56,3

мость от температуры содержания влаги в насыщенных растворах нитроаммофоса с разным соотношением N : P₂O₅.

Определена динамическая вязкость расплава, образованного чистыми солями монофосфата и нитрата аммония в неравновесных [125] и равновесных условиях [126]. Вязкость для неравновесных условий (смешение в течение 15—20 мин) соответствует продолжительности пребывания смеси в выпарных аппаратах производства нитроаммофоса (табл. VIII.16).

Таблица VIII.16

Вязкость плава из смеси чистых монофосфата и нитрата аммония (в мПа·с)

Температура, °C	Соотношение N : P ₂ O ₅ в смеси				
	1 : 1		1 : 0,8		1 : 0,5
	данные [125]	данные [126]	данные [125]	данные [126]	данные [125] и [126]
180	9,4	12,1	9,2	9,7	7,7
175	9,5	12,9	9,3	10,2	7,9
170	9,8	13,8	9,6	10,8	8,0
165	10,7	14,8	10,1	11,5	8,3
160	—	—	10,8	12,3	8,3

Примечание. Для смесей состава 1:1 и 1:0,8 кристаллизация солей начинается при охлаждении расплава до 170—172 °C, для смеси состава 1:0,5 — до температуры около 165 °C.

Смеси, изготовленные с применением фосфатов аммония, полученных нейтрализацией экстракционной фосфорной кислоты, являются гетерогенными системами и поэтому не обладают типичными вязкостными свойствами [127].

Вязкость расплава смесей чистых солей фосфата и нитрата аммония с хлоридом калия определена при времени контакта 1—

5 мин (реальные условия производства нитроаммофоски) и 3—4 ч [125]:

Соотношение N : P ₂ O ₅ : K ₂ O	Продолжительность смешения с хлоридом калия, мин	Вязкость, мПа · с
1 : 1 : 1	До 1	120—150
	До 5	200—250
1 : 1 : 0,5	До 1	80—120
	До 5	150—200
1 : 0,8 : 0,5	До 1	80—120
	До 5	150—180

Плав состава 1 : 1 : 1 при температуре 170 °С через 30—45 мин полностью теряет подвижность [125]. Вязкость плава из смеси чистых моноаммонийфосфата и нитрата аммония с хлоридом калия в течение 3—4 ч [125] (соотношение N : P₂O₅ : K₂O = 1 : 1 : 0,5 и 1 : 0,8 : 0,5) приведены ниже:

Температура, °С	180	175	170	165
Вязкость, мПа · с	18,0—18,5	18,6—19,2	19,3—20,0	20,0—21,5

Температура плавления и вязкость нитроаммофоса стандартных марок [72, 73] приведены ниже:

Соотношение N : P ₂ O ₅ : K ₂ O	1 : 0,8 : 1	1 : 1 : 0	1 : 1,5 : 0
Температура плавления, °С	169,4	172,0*	175,6*
Вязкость, мПа · с (при температуре, °С)	11,0(172)**	13,1(177)	17,4(183)

* Данные интерполированы.
** Для соотношения N:P₂O₅:K₂O=1:0,71:0.

Теплоты плавления и кристаллизации нитроаммофоса [76], температура кипения его растворов (N : P₂O₅ = 1 : 1) при различном давлении [74, 79] и давление паров над растворами нитроаммофоса марки 1 : 1 : 0 [74—79] приведены в табл. VIII.17—VIII.19.

В табл. VIII.18 и VIII.19 приведены данные для растворов из экстракционной фосфорной кислоты, содержавших 50,45% NH₄H₂PO₄, 24,82% (NH₄)₂HPO₄, 15,11% H₂O, 6,02% нерастворимых и 3,6% растворимых примесей. Присутствие в растворе нитроаммофоса примесей и диаммонийфосфата увеличивает давление пара NH₃, составлявшее при температуре 140 °С до 10% от общего давления [74, 79].

Плотность «плавов» и растворов нитроаммофоса различного состава [77] приведена в табл. VIII.20.

Приведенные в табл. VIII.21 сведения [75] показывают, что хлорид калия растворяется в плавах нитроаммофоса с соотношением N : P₂O₅ = 1 : 0,66 и 1 : 1 в количестве, недостаточном для по-

Теплота плавления и кристаллизации нитроаммофоса

Соотношение N : P ₂ O ₅ : K ₂ O	Соотношение в исходной смеси NH ₄ H ₂ PO ₄ : NH ₄ NO ₃ : KCl	Содержание влага, %	Теплота, кДж/кг	
			плавления	кристалли- зация
1:0,6:0	30: 70 :0	0,04	146,5	121,4
		1,90	161,2	132,4
1:1:0	41,4:58,6:0	0,04	167,5	103,8
		1,89	172,5	142,4
1:2,2:0	70: 30 :0	1,95	180,5	142,4
		0,04	241,6	125,6
		2,75	230,3	138,2

Таблица VIII.18

Температура кипения растворов нитроаммофоса (в °С)

Давление, кПа	Содержание воды в растворах, %						
	35	30	20	10	5	3	2

Из чистой фосфорной кислоты

101,3	115,2	117,1	123,7	137,1	156,9	178,3	195,9
80,0	107,7	109,4	115,8	128,6	147,6	168,1	184,1
66,7	102,0	103,7	109,9	122,3	140,7	160,5	175,4
53,3	95,3	96,9	102,9	114,9	132,6	151,6	164,4
40,0	87,0	88,6	94,3	105,7	122,5	140,6	151,7
26,7	75,9	77,4	82,8	93,5	109,2	126,1	136,5

Из экстракционной фосфорной кислоты

101,3	—	119,8	132,0	152,7	181,2	—	225,3
80,0	—	112,0	123,8	143,6	170,8	—	212,9
66,7	—	106,2	117,6	136,8	162,8	—	203,6
53,3	—	99,3	110,3	128,8	154,1	—	192,9
40,0	—	90,8	101,4	119,0	143,0	—	179,7
26,7	—	79,5	89,4	105,9	128,3	—	162,3

лучения нитроаммофоски с соотношением N : P₂O₅ : K₂O = 1 : 0,66 : 0,66 и 1 : 1 : 1. Недостающее количество хлорида калия присутствует в плаве в нерастворенном состоянии, а растворившийся KCl вступает в обменную реакцию [75]:



Исследование системы NH₄NO₃—NH₄H₂PO₄—(NH₄)₂HPO₄—H₂O [117, 118] показали, что увеличение содержания в этой системе диаммонийфосфата снижает температуру кристаллизации моноаммонийфосфата. Это позволяет осуществлять выпаривание растворов нитроаммофоса, содержащих диаммонийфосфат, без выпадения

Давление паров над растворами нитроаммофоса (в кПа)

Температура, °С	Содержание воды в растворе, %						
	35	30	20	10	5	3	2
Из чистой фосфорной кислоты							
100	62,34	59,00	48,40	33,19	19,77	11,88	8,53
110	86,07	81,43	66,81	45,80	27,27	16,40	11,76
120	—	—	81,06	62,21	37,08	22,27	15,97
130	—	—	—	83,34	49,64	29,81	21,37
140	—	—	—	—	65,44	39,28	23,17
150	—	—	—	—	85,09	51,13	36,66
160	—	—	—	—	—	65,76	47,13
170	—	—	—	—	—	83,58	59,91
180	—	—	—	—	—	—	75,37

Из экстракционной фосфорной кислоты

100	—	54,4	38,2	22,0	11,2	—	4,5
110	—	75,1	42,7	30,3	15,4	—	6,3
120	—	101,9	73,9	41,1	20,9	—	8,5
130	—	—	95,5	55,0	28,0	—	11,4
140	—	—	—	72,5	36,9	—	15,0
150	—	—	—	94,4	48,0	—	19,5
160	—	—	—	—	61,7	—	25,1
170	—	—	—	—	78,4	—	31,9

Таблица VIII.20

Плотность плагов и растворов нитроаммофоса (в кг/м³)

Соотношение N : P ₂ O ₅ : K ₂ O	Состав, %			Температура, °С					
	NH ₄ H ₂ PO ₄	NH ₄ NO ₃	H ₂ O	100	110	120	170	180	185
1:0,6:0	30,0	70,0	0,0	—	—	—	—	1487	—
	28,5	66,5	5,0	—	—	—	1449	—	—
1:1:0	21,0	49,0	30,0	—	—	1219	—	—	—
	42,5	57,0	0,0	—	—	—	—	1519	—
	42,0	58,0	0,0	—	—	—	—	1519	1517
1:2,2:0	41,2	56,8	2,0	—	1291	—	—	1497	1496
	25,2	34,8	40,0	1260	1215	—	—	—	—
	42,0	18,0	40,0	1328	—	—	—	—	—

ния твердой фазы при более низких температурах, по сравнению с концентрированием растворов, содержащих только NH₄NO₃ + NH₄H₂PO₄ (см. рис. VIII-17).

Увеличение содержания в растворе диаммонийфосфата значительно повышает парциальное давление аммиака (табл. VIII.22),

вследствие чего возрастают его выделение в газовую фазу в процессе выпаривания растворов [117].

Энтальпия и удельная теплоемкость нитроаммофоски марки 1:1:1 [124] приведены ниже:

$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{25}, \text{кДж/кг}$	$c_p, \text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{25}, \text{кДж/кг}$	$c_p, \text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}$
90,79	93,87	1,224	159,43	275,30	2,068
90,01	92,95	1,454	160,87	284,21	2,108
101,78	109,78	1,434	161,33	285,68	2,115
118,71	155,00	1,664	171,00	346,14	2,385
119,05	157,35	1,687	171,20	326,59	2,245
121,94	158,02	1,644	178,28	347,31	2,283
124,90	162,46	1,645	181,86	326,93	2,094
141,19	213,70	1,852	194,44	330,61	1,962
138,81	210,35	1,843	195,16	188,21	1,882
150,01	235,48	1,906	139,71	134,36	1,179
151,01	239,71	1,918	139,78	130,51	1,145

Примечание. При температуре выше 170–190 °С происходит полное расплавление нитроаммофоски и усиливается ее разложение, что сказывается на уменьшении энтальпии.

Таблица VIII.21

Растворимость хлорида калия в плаве нитроаммофоса

Температура раствора нитроаммофоса, °С	Состав насыщенного раствора, %						
	исходные компоненты				действующие вещества		
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	NH_4NO_3	KCl	H_2O	N	P_2O_5	K_2O
176,5	24,9	58,1	17,0	0,0	23,4	15,4	10,7
171,0	24,6	57,4	16,8	1,2	23,1	15,2	10,6
166,5	24,4	56,9	16,7	2,0	22,9	15,1	10,5
164,0	24,1	56,3	16,6	3,0	22,6	14,9	10,5
162,0	23,9	55,8	16,3	4,0	22,4	14,7	10,3
160,0	23,6	55,2	16,2	5,0	22,2	14,5	10,2
188,5	23,4	54,6	19,5	2,5	22,0	14,4	12,3
185,0	23,3	54,3	19,4	3,0	21,8	14,4	12,2
176,5	23,0	53,8	19,2	4,0	21,6	14,2	12,1
168,0	22,8	53,2	19,0	5,0	21,4	14,1	12,0
196,0	22,0	51,2	23,0	5,0	20,6	13,6	14,5
178,0	35,3	48,7	16,0	0,0	21,4	21,8	10,1
174,5	34,8	48,1	15,9	1,2	21,0	21,4	10,0
172,0	34,6	47,7	15,7	2,0	20,9	21,4	9,9
169,5	34,2	47,3	15,5	3,0	20,7	21,0	9,8
167,5	33,8	46,8	15,4	4,0	20,5	20,8	9,7
165,2	33,5	46,3	15,2	5,0	20,3	20,6	9,6
194,0	32,6	45,0	19,4	3,0	19,7	20,2	12,2
186,0	32,4	44,5	19,2	4,0	19,5	20,0	12,1
178,5	31,9	44,1	19,0	5,0	19,3	19,7	12,0

Зависимость давления паров от состава растворов нитроаммофоса при температуре кипения

Состав раствора, %				Температура кипения, °С	Давление, кПа		Содержание NH ₃ в конденсате, %
NH ₄ NO ₃	NH ₄ H ₂ PO ₄	(NH ₄) ₂ HPO ₄	H ₂ O		общее	паров NH ₃	
58,0	42,0	0,0	5,0	149,3	77,0	0,2	0,2
55,0	35,9	4,0	5,1	149,3	77,7	1,5	2,0
55,0	31,9	8,0	5,1	149,0	77,3	2,5	3,3
55,0	27,9	12,0	5,1	148,7	69,7	3,2	4,6
55,0	23,9	16,0	5,1	149,7	68,4	4,8	7,1

Основы технологического процесса

Безретурная схема производства нитроаммофоса. Производство нитроаммофоса осуществлено в СССР по безретурной схеме из расплава (рис. VIII-19). Смесь упаренной экстракционной фосфорной и азотной кислот нейтрализуют в сатураторе газообразным аммиаком при атмосферном давлении. За счет тепла

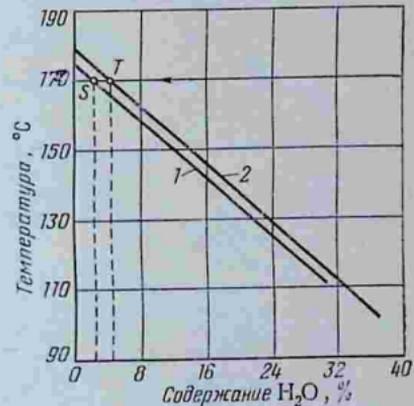


Рис. VIII-18. Содержание воды в насыщенных растворах нитроаммофоса при отношении N : P₂O₅ 1 : 0,6 и 1 : 1 (соответственно 1 и 2).

Точки S и T соответствуют указанным соотношениям для температуры 170 °С.

реакции нейтрализации кислот часть воды испаряется в сатураторе. Нейтрализованная пульпа содержит в растворе смесь солей: NH₄H₂PO₄, (NH₄)₂HPO₄ и NH₄NO₃ в заданных соотношениях, которые определяются относительным расходом исходных кислот и аммиака. Пульпа содержит осадки, выпадающие при нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты (см. с. 243).

Примерный состав пульпы нитроаммофоса при нейтрализации аммиаком до pH 4,1 смеси азотной кислоты (47% HNO₃) и экстракционной фосфорной кислоты (30% P₂O₅), полученной из апатитового концентрата [79], %:

P ₂ O ₅ общ.	16,1	CaO	0,3
P ₂ O ₅ усв.	16,0	SO ₃	1,4
P ₂ O ₅ вод.	15,4	R ₂ O ₃	0,3
N общ.	11,1	F	0,8
N аммиачн.	7,9	Твердая фаза	1,9

Отношение N : P₂O₅ = 1 : 1,4.

Пульпа после сатуратора поступает на выпаривание под вакуумом в однокорпусной аппарат с выносной греющей камерой с естественной циркуляцией [80].

Положение точек T на рис. VIII-17 и VIII-18 показывает, что чистые растворы нитроаммофоса с соотношением $N : P_2O_5 = 1 : 1$ могут быть выпарены до состояния насыщения (около 5% H_2O) при температуре 170 °C. На практике при этой температуре производится более глубокое выпаривание (остаточная влажность 2—2,5%), поэтому из плава частично кристаллизуется $NH_4H_2PO_4$. Плав перед гранулированием находится в обогреваемом паром сборнике с мешалкой, в который поступает также мелкая (менее 1 мм) фракция и пыль готового продукта. Отсюда плав подается насосом в напорный бак и затем через смеситель в распыляющую корзину грануляционной башни. Укрупнение кристаллических частиц в плаве, образующихся при выпаривании, при длительных перерывах в производстве и присутствии осадков примесей экстракционной фосфорной кислоты может нарушать нормальное гранулирование плава [81], которое производится в грануляционных башнях (см. с. 88 и рис. V-7).

Гранулы охлаждаются воздухом в барабане, сортируются на грохоте на три фракции, товарная фракция опудривается в барабане-кондиционере нейтральным тонкоизмельченным материалом и поступает на упаковку. В процессе охлаждения гранулы подсушиваются до стандартного содержания влаги. Выделяющийся при нейтрализации и выпаривании растворов газообразный аммиак конденсируется вместе с парами воды в конденсаторах, отходящие после конденсаторов газы улавливаются в скруббере. Пыль из охлаждающего барабана улавливается в циклоне.

Показатели технологического режима получения нитроаммофоса безретурным способом [4, 13, 17, 24, 35] приведены ниже:

Концентрация фосфорной кислоты, %	
P_2O_5	54
Концентрация азотной кислоты, %	
HNO_3	47
pH раствора в сатураторе	2,8—3,2
Температура раствора в сатураторе, °C	115—120
Испарение воды в сатураторе, % (от исходного ее содержания в смеси кислот)	35—40
Содержание воды в нейтрализованной пульпе, %	24
Температура выпаривания пульпы, °C	170
Остаточное давление в выпарном аппарате, кПа	29,4
Давление, греющего пара, МПа	1,3—1,5
Содержание воды в плаве после выпаривания, %	2—2,5
Суммарное количество ретурга, % от массы готового продукта	До 5
Температура, °C:	
гранул после башни	90
продукта после охлаждения	40—45
Расход опудривающего материала, % (от массы готового продукта)	3,5
Влажность готового продукта, %, не более	1,5

Расходные нормы на 1 т питательных веществ ($N + P_2O_5$) в нитроаммофосе, содержащем 23,9% N и 23,9% P_2O_5 [1, 82], приведены ниже:

Фосфорная кислота экстракционная, т	
P_2O_5	0,510
Аммиак, т N	0,310
Азотная кислота, т N	0,197
Кондиционирующие добавки, т	0,050

Пар, 0,3 МПа, т	0,063
Пар, 1,5 МПа, т	1,88
Электроэнергия, МДж	98
Охлаждающая вода, м ³	86

Ретурная схема производства нитроаммофоски. Нитроаммофоска из концентрированной экстракционной фосфорной кислоты производится ретурным способом с гранулированием в аммонизаторе-грануляторе по схеме, приведенной на рис. VIII-13 (с. 254) для получения аммофоса. Производство нитроаммофоски по этой схеме отличается дополнительным введением в аммонизатор-гранулятор концентрированного раствора нитрата аммония и кристаллического хлористого калия.

Состав нитроаммофоски марки 1 : 1 : 1 (в %) приведен ниже:

N общ.	17,0
N аммиачн. (в виде NH ₄ Cl, NH ₄ NO ₃ и NH ₄ H ₂ PO ₄)	10,25
N нитратн. (в виде KNO ₃ и NH ₄ NO ₃)	6,75
P ₂ O ₅ общ.	17,0
P ₂ O ₅ вод. (90%)	15,3
K ₂ O (в виде KCl и KNO ₃)	17,0

Показатели технологического режима получения нитроаммофоски ретурным способом [4, 13, 17, 24, 25, 35] приведены ниже:

Концентрация экстракционной фосфорной кислоты, % P ₂ O ₅	47—54
Мольное отношение NH ₃ : H ₃ PO ₄ :	
в первом сатураторе	0,35
во втором сатураторе	0,7
в аммонизаторе-грануляторе	1,04
Температура, °C:	
фосфорной кислоты на входе в сатуратор	60,0
аммиака газообразного	40,0
аммиака жидкого	5,0
пульпы на выходе из сатуратора «плава» нитрата аммония на входе в АГ	140,0
хлористого калия, поступающего в АГ	20,0
ретура, поступающего в АГ	95,0
сырых гранул на выходе из АГ	100,0
Концентрация «плава» нитрата аммония, % NH ₄ NO ₃	95—97
Влажность смеси в аппарате АГ, %	1,3
Расход ретура на 1 т готового продукта, т	5—10
Температура, °C:	
топочных газов на входе в сушилку	180
топочных газов на выходе из сушилки	110
продукта после сушки	105
Влажность высушенного продукта, %	0,3—0,5

Расходные нормы на 1 т питательных веществ (N + P₂O₅ + K₂O) в нитроаммофоске марки 17 : 17 : 17 [25, 82] приведены ниже:

Фосфорная кислота экстракционная, т P ₂ O ₅	0,341
Аммиак, т N	0,205
Азотная кислота, т N	0,135

Хлористый калий, т K_2O	0,336
Кондиционирующая добавка, т	0,043
Пар, 0,8 МПа, т	0,59
Электроэнергия, МДж	426
Природный газ (35,6 МДж/м ³), м ³	56,9
Охлаждающая вода, м ³	29,6

Изучены [83] условия производства нитроаммофоски с использованием распылительных сушилок и гранулированием продукта методом прессования (см. рис. VII-8 и VIII-6).

Диаммонитрофоска

Диаммонитрофоска — сложное тройное удобрение получается так же, как и нитроаммофоска, но с более глубокой нейтрализацией аммиаком фосфорной кислоты. Разработан [46, 47] технологический процесс производства диаммонитрофоски ретурным способом из термической фосфорной кислоты и экстракционной фосфорной кислоты из флотационных концентратов апатитовой руды, каратауских и кингисеппского фосфоритов. Состав продукта приведен в табл. VIII.23.

Таблица VIII.23

Химический состав диаммонитрофоски марки 1:1:1

Фосфорная кислота	Фосфорная кислота				$\frac{P_2O_5 \text{ вод.}}{P_2O_5 \text{ усв.}}$
	P_2O_5 усв.	P_2O_5 вод.	N	K_2O	
Термическая H_3PO_4 (с добавкой H_2SO_4)	17,5	15,7—16,6	17,5	17,5	90—95
Экстракционная из апатита	17,0	15,4—16,1	17,0	17,0	90—95
из кингисеппского фосфорита	17,0	14,6	17,0	17,0	86

Удельная теплоемкость диаммонитрофоски c_p [84]:

Температура, °С	Продукт	Теплоемкость, Дж/(г · К)
25—70	Нейтрализованная пульпа	$2,611 \pm 0,04$
25—70	На выходе из АГ	$1,411 \pm 0,07$
25—35	Готовый продукт	$1,392 \pm 0,03$

Показатели технологического режима в начальной стадии процесса (нейтрализация аммиаком фосфорной кислоты) в производстве диаммофоса и диаммонитрофоски одинаковы (см. с. 259). Процесс видоизменяется в стадии аммонизации и гранулирования в аппарате АГ, куда дополнительно вводится «плав» нитрата аммония и хлористый калий.

Показатели технологического режима получения диаммонитрофоски из апатитовой экстракционной или термической фосфорной кислоты (I), экстракционной кислоты из флотконцентратов каратауского (II) и кингисеппского (III) фосфоритов ретурным способом в аппарате АГ [46, 47] приведены ниже:

Показатели	I	II	III
Мольное отношение $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ смеси в аппарате АГ	1,85—1,95	1,7—1,8	1,7—1,8
Расход пара, вводимого в аппарат АГ, кг/т продукта	30—50	—	—
Температура, °С:			
смеси в аппарате АГ	70—75	70—75	70—75
ретура на входе в АГ	50—55	50	50
Концентрация раствора NH_4NO_3 , %	80—85	—	—
Влажность, %:			
смеси в аппарате АГ	6—6,5	4—4,5	4—4,5
ретура на входе в АГ	1	0,7—0,8	0,7—0,8
Продолжительность пребывания материала в АГ, мин	7—9	6—8	6—8
Расход ретура на 1 т готового продукта	2,5—3	2,5—3	2,5—3
Испарение воды в аппарате АГ, % (от общего ее содержания в смеси)	25	—	—
Влажность материала на выходе из АГ, %	2,5—4	2,5—4	2,5—4
Температура, °С:			
топочных газов на входе в сушилку	180	180	180
топочных газов на выходе из сушилки	85	—	—
высушенного продукта	68—72	72—75	72—75
готового продукта после охлаждения	25	25—27	25—27
Влажность готового продукта, %	0,8—1	0,8—1	0,8—1
Прочность гранул, МПа (кгс/см ²)	1,3—1,8 (13—18)	3,6—4,7 (36—47)	3,6—4,7 (36—47)
Гигроскопическая точка, %	35—50	—	—
Температура процесса омасливания, °С	40	40	40
Расход, % (от массы продукта):			
парафинистого мазута для кондиционирования гранул	0,5	0,5	0,5
каолина для опудривания гранул	2	2	2

Расходные нормы на 1 т действующих веществ ($\text{N}+\text{P}_2\text{O}_5+\text{K}_2\text{O}$) в диаммонитрофоске состава 17,5 : 17,5 : 17,5 приведены ниже:

Фосфорная кислота, т P_2O_5	0,333
Аммиак, т N	0,237
Азотная кислота, т N	0,103
Хлористый калий, т K_2O	0,332
Кондиционирующие добавки, т	0,048

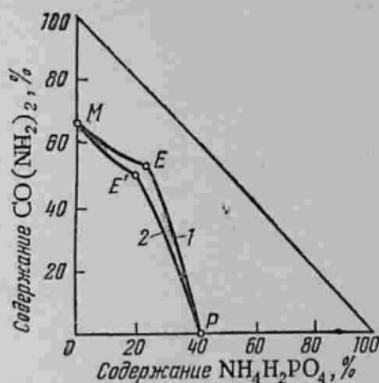
Карбоаммофос и карбоаммофоска

Состав и свойства

Карбоаммофос — азотно-фосфорное сложное гранулированное удобрение получают из растворов фосфата аммония и карбамида. Карбоаммофоска — тройное удобрение, содержащее также калийный компонент, вносимый в виде хлорида калия.

В технических требованиях на карбоаммофос (ТУ 6-08-285—74) и карбоаммофоску (ТУ 6-08-371—77) предусмотрены одинаковые показатели прочности гранул на раздавливание — не менее 2,0 МПа (20 кгс/см²) и размера гранул — не менее 90% гранул размером 1—4 мм, не более 5% гранул меньше 1 мм при отсутствии гранул более 6 мм.

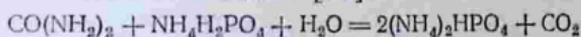
Рис. VIII-20. Система $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 50 °С. Продолжительность термостатирования растворов 3 и 8 суток (соответственно 1 и 2). Значения точек: *M* — растворимость $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; *P* — растворимость $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; *E*, *E*₁ — эвтонические.



Значения термодинамических величин для смеси солей, входящих в состав карбоаммофоски [48,55% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 31,49% KCl , 20,00% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$], приведены ниже [85].

Температура, °С	79,73	90,15	95,06	101,26	110,08	124,70	134,95
Энтальпия, кДж/кг	63,9	77,6	90,8	138,1	149,8	—	151,3
Теплоемкость, кДж/(кг·К)	1,18	1,20	1,31	1,83	1,77	1,42	1,39

Растворимость в системе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре 50 °С представлена на рис. VIII-20 [89]. В растворах этой системы при 50 °С происходит разложение карбамида. Выделяющийся при этом NH_3 поглощается моноаммонийфосфатом, и pH раствора повышается с 4—5 до 6 [90]:



Растворимость в воде смеси солей $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{KCl}$ в соотношении $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} = 1 : 1 : 1$ [91] — зависимость суммарной концентрации солей *C* от температуры *t* приведена ниже:

<i>t</i> , °С	<i>C</i> , %	<i>t</i> , °С	<i>C</i> , %	<i>t</i> , °С	<i>C</i> , %
10	24,7	60	42,3	110	61,8
20	29,4	70	45,7	120	66,7
30	33,0	80	49,6	130	72,5
40	36,0	90	53,5	140	79,8
50	39,0	100	57,5		

Исследование [92] системы $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при температуре 70—80 °С в условиях технологического процесса с

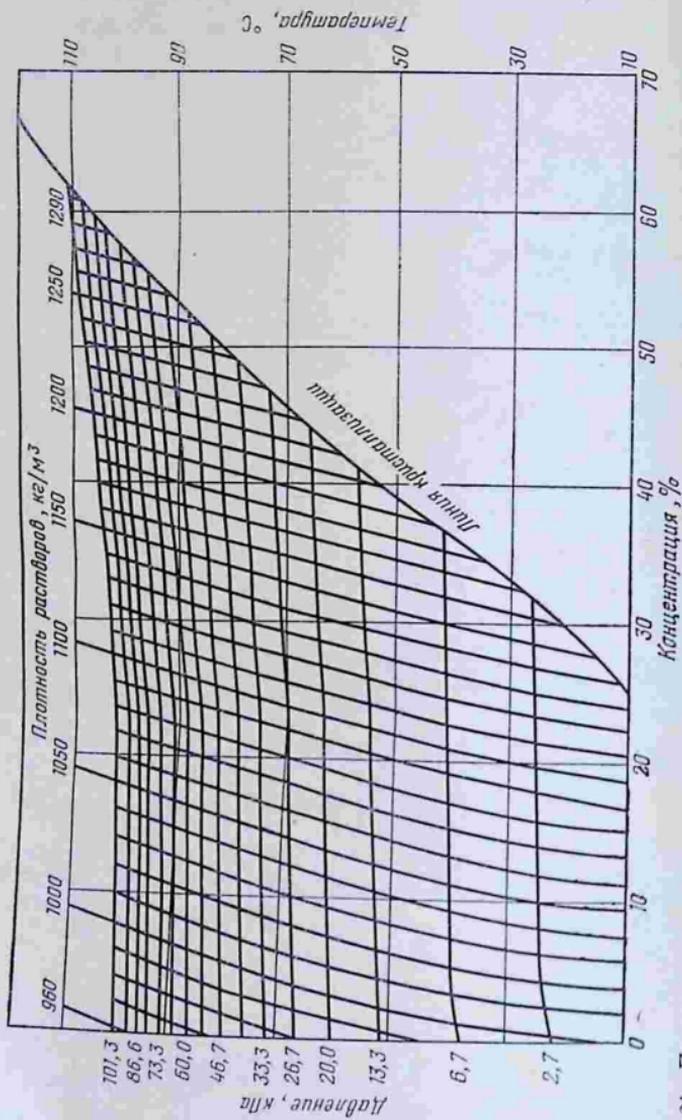
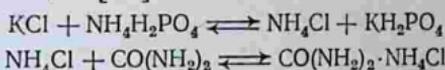


Рис. VIII-21. Плотность и температура кипения растворов смеси солей $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{KCl}$ при соотношении $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} = 1 : 1 : 1$.

применением экстракционной фосфорной кислоты установило образование следующих твердых фаз: двойная соль $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, твердые растворы (*nK, m*) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, KCl , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и K_2HPO_4 . Двойная соль $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ образуется в результате следующих реакций [85]:



Конверсия $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ хлористым калием в присутствии карбамида протекает при температуре 70°C на 37% [91].

Диаграмма рис. VIII-21 позволяет определять плотность и температуру кипения растворов смеси солей $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{KCl}$ при соотношении $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} = 1 : 1 : 1$ (линии постоянного

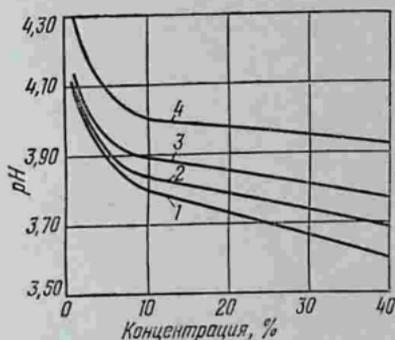


Рис. VIII-22. Зависимость pH растворов смеси солей $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при соотношении $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} = 1 : 1 : 1$ при температуре 30, 40 и 60°C (соответственно 1, 2, 3 и 4).

давления) в зависимости от концентрации [91]. Значения вязкости растворов смеси этих солей в указанном соотношении приведены в табл. VIII.24, а насыщенных растворов — ниже [91]:

Температура, °C	Концентрация, %	Вязкость, мПа · с	Температура, °C	Концентрация, %	Вязкость, мПа · с
10	24,7	2,19	60	42,3	1,43
20	29,4	1,92	70	45,7	1,41
30	33,0	1,72	80	49,6	1,41
40	36,0	1,58	90	53,5	1,43
50	39,0	1,48	100	57,5	1,47

Зависимость pH от концентрации растворов смеси солей $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{KCl}$ (при соотношении $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} = 1 : 1 : 1$) представлена на рис. VIII-22.

Основы технологического процесса

Схема с сушкой пульпы в распылительной сушилке [87]. Стадии процесса:

- 1) нейтрализация фосфорной кислоты газообразным аммиаком (см. с. 243);
- 2) смешение аммофосной пульпы с раствором карбамида и порошкообразным хлористым калием;
- 3) сушка смеси в распылительной сушилке (см. с. 185);

Вязкость (в мПа·с) растворов* смеси солей $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{KCl}$

Температура, °С	Концентрация раствора, %				
	10	20	30	40	50
10	1,55	1,92	—	—	—
20	1,20	1,49	1,98	2,91	—
30	0,96	1,20	1,58	2,31	3,80
40	0,79	0,99	1,30	1,86	2,94
50	0,66	0,83	1,09	1,56	2,38
60	0,56	0,71	0,93	1,30	1,95
70	0,49	0,61	0,81	1,14	1,68
80	0,43	0,54	0,72	0,99	1,45
90	0,38	0,49	0,64	0,87	1,25
100	0,34	0,45	0,59	0,80	1,11

* Выше разделительной линии приведены данные для пересыщенных растворов.

4) гранулирование продукта (изучены метод прессования и гранулирование в экструдере).

Оптимальные показатели технологического процесса сушки пульпы в распылительной сушилке в производстве карбоаммофоски приведены ниже:

Состав экстракционной фосфорной кислоты, %:		
P_2O_5	33,6
SO_3	2,1
F	1,5
Состав пульпы, поступающей на сушку, %:		
N	12,0
P_2O_5	12,7
K_2O	11,3
H_2O	41,8
Плотность пульпы, кг/м^3	1320
Давление воздуха для распыления пульпы, кПа	589
Температура, °С:		
пульпы на входе в сушилку	90
топочных газов	
на входе в сушилку	190—200
на выходе из сушилки	85—90
высушенного продукта	80
Расход тепла на испарение воды, кДж/кг	3768
Состав готового продукта, %:		
N	19,6
P_2O_5	22,2
K_2O	19,8
H_2O	1,2
сумма питательных веществ	61,6
Потери азота, % (от введенного)	5,0

Фазовый состав карбоаммофоски: 21,0% KCl, 13,3% KH_2PO_4 , 14,4% $NH_4H_2PO_4$, 9,7% $(NH_4)_2HPO_4$, 11,0% $CO(NH_2)_2 \cdot NH_4Cl$, 0,7% H_2O . Степень конверсии KCl 26—27%.

Режим гранулирования карбоаммофоски на валковых прессах характеризуется следующими показателями: удельное давление 300 Н/см (3000 кгс/см); выход товарной фракции после дробления 50%, просыпи 30%. Пресс укомплектован дробилкой ударно-отражательного действия.

Гранулирование в экструдере. Порошкообразная карбоаммофоска, полученная в распылительной сушилке, становится пластичной при температуре 80—100 °С. Это свойство карбоаммофоски позволяет для ее гранулирования применить экструдер (рис. VIII-23), принцип действия которого основан на выдавливании пластичной массы через нахлбованную решетку. Образующиеся длинные цилиндрические стержни на выходе из отверстий решетки нарезаются на одинаковые по размерам цилиндрики.

Показатели гранулирования карбоаммофоски в экструдере приведены ниже:

Температура продукта в лопастном подогревателе, °С	80—90
Зазор между сеткой и протирочным наконечником, мм	1—1,5
Выход товарной фракции, %	90—95
Прочность гранул (после охлаждения), МПа (кгс/см ²)	9,5 (94,8)
Слеживаемость, %	2
Коэффициент гигроскопичности, ммоль/(г·ч)	7,2

Схема с применением окаточного барабана [88]. Порошкообразные аммофос и хлористый калий смешиваются с концентрированным раствором карбамида в обогреваемом паром двухвальном смесителе, из которого смесь поступает в окаточный барабан. Для закалки гранул в окаточный барабан вводится воздух. Затем гранулы охлаждаются воздухом в барабане и сортируются на двухситном вибрационном грохоте: фракция 1—4 мм — товарная, <1 мм возвращается в процесс, а >4 мм измельчается на валковой дробилке и вновь поступает на рассев.

Показатели технологического процесса получения карбоаммофоса марки 1:1:0 и карбоаммофоски марки 1:1:1 по схеме с окаточным барабаном приведены ниже:

Показатели	Карбоаммофос	Карбоаммофоска
Состав аммофоса (на основе апатита), %:		
P_2O_5	50,3	50,3
N	10,8	10,8
H_2O	2,0	2,0
Концентрация раствора карбамида, %	90	90
Плотность раствора карбамида, кг/м ³	1210	1210
Продолжительность смешения компонентов, мин	2	2
Температура, °С:		
раствора карбамида	115—120	115—120
шихты в смесителе	90—100	85—95
гранул на выходе из барабана		
окаточного	55—65	55—65
холодильного	18—20	18—20

Показатели	Карбо-аммофос	Карбоаммо-фоска
Содержание влаги, %:		
в исходной шихте, на входе в смеситель	5,1	3,4
в шихте на выходе из смесителя	1,6	1,0
в гранулах на выходе из окаточного барабана	1,3	0,6
в продукте после холодильного барабана	0,8	0,6
Испарение воды, % (от введенной в процесс):		
в смесителе	69,0	70,0
в окаточном барабане	7,7	11,0
в холодильном барабане	5,1	0,0
Содержание товарной фракции (1—4 мм) в продукте после холодильного барабана, %	60	85
Состав товарного продукта, %:		
N общ.	27,5	20,2
N амм.	6,9	4,4
N амидн.	20,6	15,8
P ₂ O ₅ общ.	27,0	19,0
P ₂ O ₅ усв.	26,6	18,8
P ₂ O ₅ вод.	25,5	17,9
K ₂ O	0	18,4
H ₂ O	0,86	0,95
Сумма питательных веществ	54,1	57,4
Соотношение N : P ₂ O ₅ : K ₂ O	1:0,97:0	1:0,94:0,92

Фазовый состав карбоаммофоски марки 1:1:1: 22,6% KCl, 12,4% KH₂PO₄, 21,4% NH₄H₂PO₄, 3,8% (NH₄)₂HPO₄, 24,3% CO(NH₂)₂, 9,0% CO(NH₂)₂NH₄Cl, 0,9% H₂O. Степень конверсии KCl 23%.

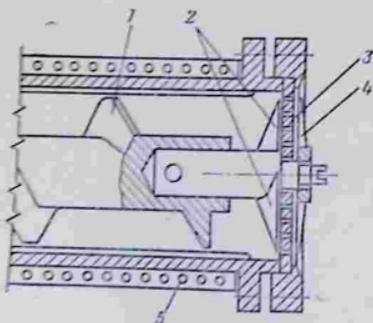


Рис. VIII-23. Схема экструдера:
1 — винт; 2 — притирочный наконечник; 3 — сетка; 4 — нож; 5 — спираль электрообогрева.

Схема с нейтрализацией раствора карбамида фосфорной кислотой. В опытно-промышленном масштабе разработана [129] технологическая схема, состоящая из следующих основных стадий:

- 1) синтез карбамида (см. с. 100);
- 2) первая ступень дистилляции (см. с. 100);
- 3) нейтрализация карбамидсодержащего раствора экстракционной или термической фосфорной кислотой при 90—145 °С;

4) смешение раствора карбоаммофоса с кристаллическим хлоридом калия при 70—110 °С;

5) гранулирование карбоаммофоски.

В зависимости от количественных соотношений реагентов, вводимых на нейтрализацию фосфорной кислоты, получается продукт с различным соотношением $N:P_2O_5$ (от 1:0,5 до 1:3). Продукты с повышенным содержанием азота содержат моно- и диаммонийфосфат в смеси с карбамидом; при высоком относительном содержании P_2O_5 получаются смеси фосфата карбамида, карбамида и моноаммонийфосфата.

Продуктами производства могут быть: карбоаммофос, карбоаммофоска и амидофосфат (кормовая добавка). Исследуются [130] процесс и свойства бесхлорной карбоаммофоски с введением сульфата калия вместо хлорида калия.

Технико-экономическое сопоставление различных способов получения гранулированной карбоаммофоски [131] показало, что совмещение процессов сушки и гранулирования в одностадийных аппаратах кипящего слоя или БГС выгоднее проведения этих процессов в распылительных сушилках с последующей обработкой в окаточных барабанах.

СЛОЖНЫЕ УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ

Технологический процесс азотнокислотной переработки фосфатов включает следующие основные стадии:

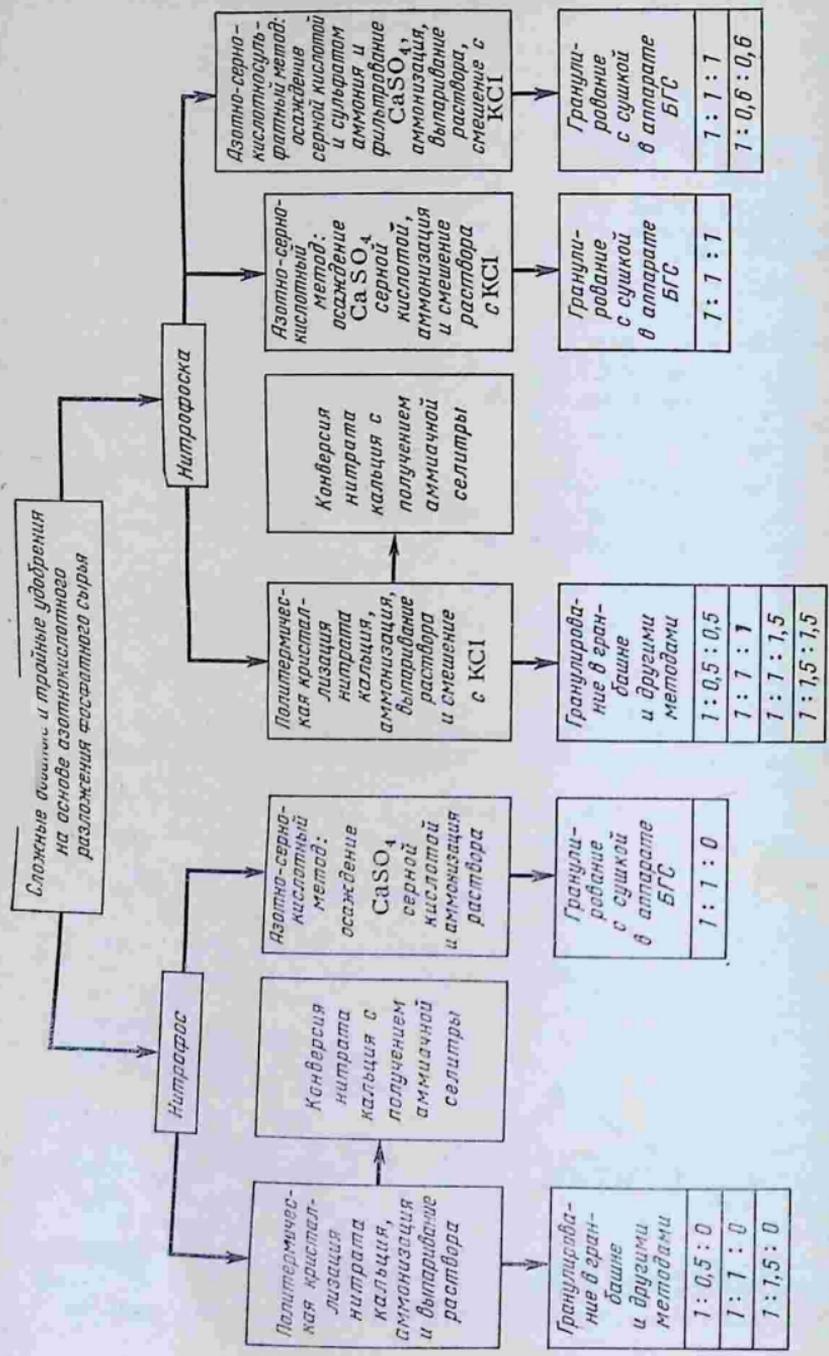
- 1) разложение фосфатного сырья азотной кислотой;
- 2) выделение кальция из получаемого после разложения фосфата азотнофосфорнокислого раствора;
- 3) нейтрализация раствора аммиаком (аммонизация);
- 4) переработка нейтрализованного раствора в гранулированное удобрение.

Классификация методов производства сложных двойных и тройных удобрений на основе азотнокислотного разложения фосфатного сырья показана на с. 292.

В процессе разложения фосфатов азотная кислота используется двусторонне: как источник активного иона водорода и в качестве носителя азота — одного из действующих (питательных) элементов получаемого сложного удобрения.

Применяются схемы с разложением фосфата одной азотной кислотой, смесью азотной с серной или фосфорной кислотами. В СССР получают распространенные способы азотнокислотного и азотносернокислотного разложения фосфатного сырья.

Сложные удобрения на основе азотнокислотной переработки природных фосфатов, в отличие от удобрений, получаемых на основе фосфорной кислоты, называются «нитрофос» (азотно-фосфорное) и «нитрофоска» (азотно-фосфорно-калийное) — см. ОСТ 95-11—71 и ГОСТ 11365—75 в табл. II-8. Однако ГОСТ 19691—74 (см. табл. II-8) указывает, что этот стандарт распространяется на нитроаммофоску, получаемую как нейтрализацией фосфорной и азотной кислот аммиаком, так и азотнокислотным разложением



Классификация методов производства двойных и тройных удобрений на основе азотнокислотного разложения фосфорного сырья.

апатита. В литературе также встречается название **нитроаммофоска** для удобрения, получаемого азотно-сернокислотно-сульфатным способом [105, 106]. Это объясняется близостью фазового состава нитроаммофоски и нитрофоски.

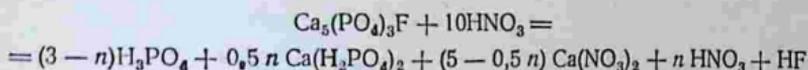
В дополнение к данным табл. II-8 ниже приведены требования к гранулометрическому составу для нитрофоса (ОСТ 95-11-71) и нитрофоски (ГОСТ 11365-65):

Размер гранул*, мм	Нитрофос	Нитрофоска	
		марка А	марки Б и В
1—4/2—4, не менее	90	93	80
4—5/4—6, не более	5	2	10
менее 1/менее 2, не более	5	5	10

* До косой черты указан размер гранул нитрофоса, после черты — нитрофоски.

Способ производства нитрофосфатов политермической кристаллизацией и конверсией нитрата кальция

Разложение фосфата азотной кислотой протекает при температуре 40—60 °С, которая поддерживается в производстве на этом уровне за счет тепла реакции (+290 кДж/моль). Основное стехиометрическое уравнение реакции:



где n — число моль $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, зависящее от концентрации HNO_3 и температуры процесса.

В табл. VIII.25 показаны составы азотнофосфорнокислых растворов системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{N}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ при 50 °С [94, 95] в зависимости от концентрации HNO_3 и массового отношения $\text{HNO}_3 : \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ [94—96].

На основании анализа данных табл. VIII.25 на рис. VIII-24 показаны области образования CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в азотнофосфорнокислом растворе в зависимости от концентрации HNO_3 и ее содержания по отношению к стехиометрической норме на разложение фторапатита. С помощью диаграммы (рис. VIII-24) определяются первые кристаллизующиеся твердые фазы при изотермическом (50 °С) отнятии воды из азотнофосфорнокислого раствора.

Примерный состав (в %) азотнофосфорнокислых растворов (концентрация исходной HNO_3 —47%; расход HNO_3 —120% от

стехиометрического), полученных при разложении апатитового концентрата (I) и фосфоритов Каратау (II), приведен ниже:

Компоненты	P_2O_5	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	N_2O_5	F	H_2O	CaO: P_2O_5
I	9,8	12,9	—	0,2	—	32,7	0,8	40,9	1,3
II	6,9	11,0	0,9	0,3	0,14	34,4	0,8	47,1	1,6

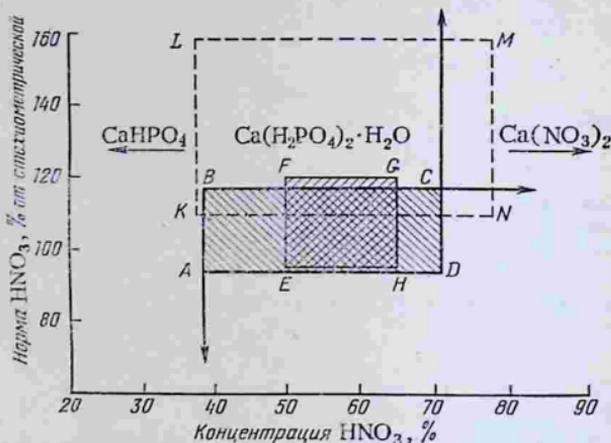


Рис. VIII-24. Условия образования солей в азотнофосфорнокислом растворе при температуре разложения фторапатита 50 °С.

Области образования $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$: ABCD — в состоянии равновесия; KLMN — в метастабильном состоянии; EFGH — производственные условия.

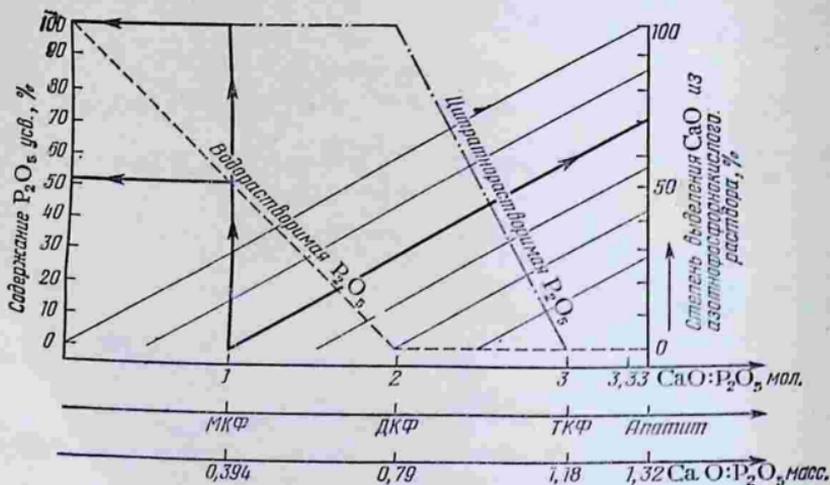


Рис. VIII-25. Зависимость содержания усвояемой P_2O_5 (водо- и цитратнорастворимой) в нитрофоске от отношения $CaO : P_2O_5$ в азотнофосфорнокислом растворе из апатитового концентрата.

МКФ — монокальцийфосфат; ДКФ — дикальцийфосфат; ТКФ — трикальцийфосфат. Жирные линии — пример для отношения $CaO : P_2O_5 = 0,394$.

Система $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{N}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ при температуре 50°C

Состав жидкой фазы, %						Твердая фаза
стабильное состояние			метастабильное состояние			
CaO	P_2O_5	N_2O_5	CaO	P_2O_5	N_2O_5	
26,63	0,10	51,27	—	—	—	$\text{CaHPO}_4 + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} +$ $+ \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
23,41	4,80	45,81	23,60	1,44	46,37	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4 +$ $+ \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$
20,79	11,12	43,28	—	—	—	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} +$ $+ \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
—	—	—	21,45	2,96	48,90	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
—	—	—	18,81	7,15	48,62	То же
—	—	—	12,42	12,88	45,73	»
10,80	27,00	30,8	8,16	20,30	42,20	»
—	—	—	7,46	23,60	41,72	»
—	—	—	14,25	6,28	31,72	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4$
11,40	14,50	18,30	10,28	13,18	19,15	То же
8,20	20,60	8,30	8,22	20,75	11,05	»
5,88	28,85	—	6,41	30,40	—	»

* При метастабильном состоянии возможно образование безводного нитрата кальция.

Соотношение $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ в растворах после разложения природных фосфатов азотной кислотой примерно такое же, как и в исходном сырье (см. табл. VI.4). Нитрофос и нитрофоска получают из азотнофосфорнокислых растворов нейтрализацией их аммиаком. В зависимости от расхода аммиака и относительного содержания кальция в растворе, P_2O_5 в удобрении может находиться в водо- и цитратнорастворимой форме [97]. Для получения нитрофоски, частично или полностью в водорастворимой форме, избыточный кальций необходимо возможно полнее выводить из азотнофосфорнокислого раствора (рис. VIII-25) [98].

При азотнокислотном разложении фосфатов применяется поли-термическая кристаллизация нитрата кальция, основанная на уменьшении растворимости $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при понижении температуры (рис. VIII-26) [99]. Применение для разложения апатитового концентрата 55—65%-ной HNO_3 позволяет выделить из раствора большую часть кальция в форме $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при температуре 5—10°C. С уменьшением концентрации кислоты до 47% HNO_3 температура кристаллизации должна быть понижена до минус

5—минус 10°C. В области низких температур кристаллизуется кислая соль $3[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{HNO}_3$.

При разложении фосфорита Каратау наибольшая степень выделения CaO соответствует 20%-ному избытку HNO_3 сверх стехиометрической нормы и 55%-ной концентрации азотной кислоты.

Влияние температуры кристаллизации на степень выделения

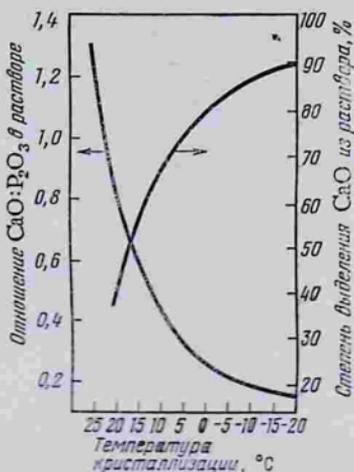


Рис. VIII-26. Зависимость степени выделения CaO из азотнофосфорнокислого раствора от температуры (при разложении апатитового концентрата 56—58%-ной азотной кислотой; расход кислоты 103,5—110% от стехиометрической нормы).

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ из азотнофосфорнокислого раствора, образующегося при разложении флотконцентрата фосфорита Каратау 55%-ной HNO_3 и норме кислоты 120% от стехиометрической [100], видно из табл. VIII.26.

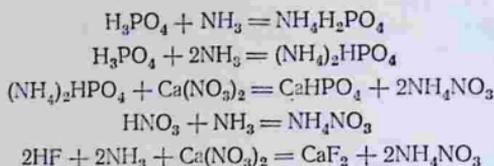
Таблица VIII.26

Выделение нитрата кальция из азотнофосфорнокислого раствора

Температура, °C	Состав жидкой фазы, %			Степень выделения CaO , %	Температура, °C	Состав жидкой фазы, %			Степень выделения CaO , %
	CaO	P_2O_5	$\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$			CaO	P_2O_5	$\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$	
+20	12,33	11,48	1,100	24,0	0	7,95	16,10	0,497	63,2
+15	10,01	13,18	0,760	48,5	-5	6,29	17,40	0,360	74,2
+10	9,60	14,59	0,659	53,4	-10	5,18	18,54	0,279	80,4
+5	8,55	15,20	0,563	60,3					

Процесс кристаллизации нитрата кальция проводится по непрерывной схеме в системе поверхностных кристаллизаторов, охлаждаемых последовательно водой и охлаждающим рассолом [101]. Разработан [99] способ кристаллизации нитрата кальция с прямым отнятием тепла охлаждающей жидкостью, не смешивающейся с раствором (например, уайт-спиритом).

На рис. VIII-27 представлена технологическая схема производства нитрофоски с разложением фосфата азотной кислотой и политермической кристаллизацией и конверсией нитрата кальция. После осветления азотнофосфорнокислого раствора и кристаллизации тетрагидрата нитрата кальция последний отделяется и промывается азотной кислотой и водой на фильтре. Маточный раствор нейтрализуется аммиаком в нейтрализаторах, в которые для поддержания заданного соотношения N : P₂O₅ вводится также часть раствора нитрата аммония, образующегося в результате конверсии нитрата кальция. В нейтрализаторе протекают следующие реакции:



Нейтрализованный раствор концентрируется в выпарных аппаратах [128], смешивается с хлоридом калия (при производстве нитрофоски), и смесь гранулируется в башне (применяются и другие типы грануляторов). Гранулы охлаждаются воздухом в барабане, классифицируются на грохоте, товарная фракция опудривается и упаковывается, а крупные частицы додрабливаются и снова поступают на грохочение.

Тетрагидрат нитрата кальция плавят и конвертируют с раствором карбоната аммония по реакции

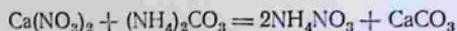


Таблица VIII.27

Химический состав нитрофоски и нитрофоса

Соотношение N : P ₂ O ₅ : K ₂ O	Содержание, %				Соотношение N : P ₂ O ₅ : K ₂ O	Содержание, %			
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N+P ₂ O ₅ +K ₂ O		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N+P ₂ O ₅ +K ₂ O
Нитрофоска					Нитрофос				
1:0,5:0,5	22,2	11,1	11,1	44,4	1:0,5:0	28	14	0	42,0
1:1:1	16,7	16,7	16,7	50,1	1:1:0	23	23	0	46,0
1:1:1,5	15	15	22	52,0	1:1,5:0	20	30	0	50,0
1:1,5:1,5	13	20	20	53,0					

Осадок CaCO₃ отфильтровывают и промывают, а образовавшийся раствор нитрата аммония возвращается частично в процесс, остальное его количество перерабатывается на гранулированную аммиачную селитру, выпускаемую в качестве стандартного (см. с. 80) побочного продукта. Состав нитрофоски и нитрофоса*, получаемых при азотнокислотном разложении апатитового концентрата, приведен в табл. VIII.27.

Показатели технологического режима производства нитрофоски состава 16,7 : 16,7 : 16,7 способом азотнокислотного разложения апатитового концентрата с политермической кристаллизацией и конверсией нитрата кальция приведены ниже:

* Отношение P₂O₅ усв.: P₂O₅ общ. — до 96%, P₂O₅ вод.: P₂O₅ общ. — 80—85%.

Концентрация азотной кислоты, % HNO_3	58—60
Расход HNO_3 , % (от стехиометрической нормы)	125
Температура процесса разложения апатита, °C	40—50
Продолжительность разложения, ч	2—2,5
Коэффициент разложения апатита, %	98
Степень выделения фтора, %:	
в газовую фазу	20
в жидкую фазу	77
в твердую фазу	3
Температура кристаллизации нитрата кальция, °C	—5
Массовое отношение $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ в маточном растворе	0,18—0,25
Степень выделения CaO из раствора, %	85—80
Отношение $\text{P}_2\text{O}_5:\text{N}$ в растворе при нейтрализации:	
в 1-й ступени	1,0
во 2-й ступени	1,4
pH нейтрализованного раствора	6
Содержание воды в нейтрализованной пульпе, %	15
Температура, °C:	
нейтрализованной пульпы	130
выпаривания	180
гранул на дне башни	80
продукта после охлаждения	50
Влажность «плава» после выпаривания, %	0,
Расход ретурга (фракция меньше 1 мм), % (от выхода товарной продукции)	5
Выход товарной фракции (1—4 мм), %	95

Расходные нормы на 1 т суммы питательных веществ ($\text{N} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O}$) в нитрофоске состава 16,7 : 16,7 : 16,7, получаемой азотнокислотным разложением апатитового концентрата с политермической кристаллизацией и конверсией нитрата кальция, приведены ниже:

Апатитовый концентрат, т P_2O_5	0,340
Азотные компоненты, пошедшие на образование нитрофоски:	
аммиак, т N	0,204
азотная кислота, т N	0,149
Азотные компоненты, пошедшие на образование побочного продукта — аммиачной селитры:	
аммиак, т N	0,146
азотная кислота, т N	0,146
Хлористый калий, т K_2O	0,340
Двуокись углерода, т CO_2	0,332
Диатомит, т	0,060
Каолин, т	0,044
Сода кальцинированная, т	0,280
Пар низкого давления, т	1,92
Пар высокого давления, т	0,80
Вода, м ³	76,5
Электрoэнергия, МДж	713

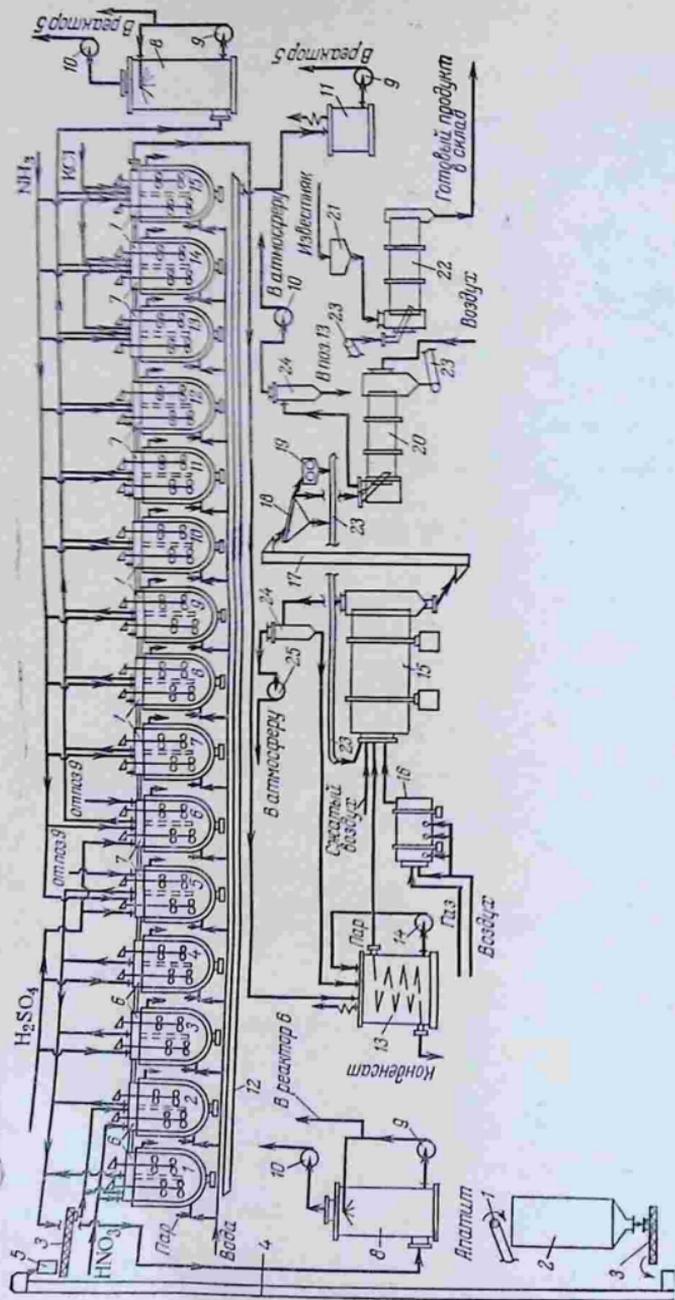


Рис. VIII-28. Схема производства нитрофероски азотно-сернокислотным способом:

1 — ленточный конвейер; 2 — бункер; 3 — шнеки; 4 — элеватор; 5 — весовой дозатор; 6 — реакторы для разложения; 7 — реакторы для аммонификации; 8 — скрубберы; 9 — центробежные насосы; 10 — вентиляторы; 11 — сборник; 12 — желоб; 13 — сборник для пудлы; 14 — насос для пудлы; 15 — сферодайзер или БГС; 16 — тонка; 17 — элеватор; 18 — грохот; 19 — дробилка; 20 — охлаждающий барабан; 21 — бункер для припудривающей добавки; 22 — барабан для кондиционирования; 23 — ленточный конвейер; 24 — циклон.

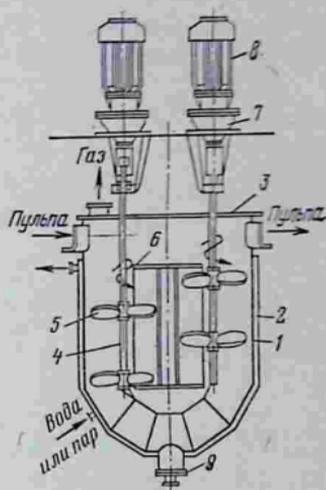
На 1 т нитрофоски состава 16,7 : 16,7 : 16,7 получается 0,43 т побочного продукта — аммиачной селитры, содержащей 34,5% N, и 0,33 т отхода — карбоната кальция.

Азотно-сернокислотный способ производства нитрофосфатов

Сущность способа — связывание кальция, содержащегося в разлагаемом фосфате, серной кислотой в виде нерастворимого дигидрата сульфата кальция, остающегося в удобрении.

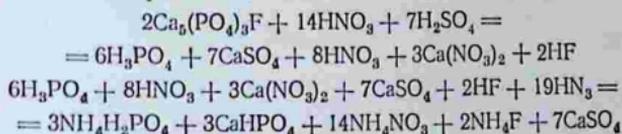
Для получения нитрофоски с содержанием 50% P_2O_5 в водорастворимой форме, требуется связать серной кислотой 70% CaO апатита (мольное отношение $CaO : P_2O_5$ в азотнофосфорнокислом

Рис. VIII-29. U-образный реактор:
1 — корпус; 2 — рубашка; 3 — крышка; 4 — вал мешалки; 5 — лопасть мешалки; 6 — перегородка; 7 — редуктор; 8 — электродвигатель; 9 — штуцер для периодического слива пульпы.



растворе должно равняться единице). Второе требование, получение удобрения с отношением $N : P_2O_5 = 1 : 1$, обуславливает необходимость суммарного расхода $HNO_3 + H_2SO_4$, соответствующего 140% стехиометрической нормы.

Ниже приведены основные уравнения процесса разложения фторапатита и нейтрализации аммиаком раствора [103]:



Технологическая схема производства нитрофоски азотно-сернокислотным способом приведена на рис. VIII-28. Разложение апатита азотной кислотой происходит в первых двух реакторах. Часть (60%) серной кислоты дозируют в 3-й и 4-й реакторы, а остальную кислоту в 5-й и 6-й.

Газообразный аммиак распределяется между всеми реакторами, начиная с пятого. В три последних реактора вводится кристаллический хлористый калий.

Необходимая температура в реакторах поддерживается введением в рубашку пара (первые четыре реактора) и охлаждающей воды (остальные реакторы).

Отходящие газы из первых пяти реакторов промывают в скруббере водой для улавливания фтористых соединений, окислов азота и паров азотной кислоты, а газы из нейтрализаторов, содержащие аммиак, поглощают азотной кислотой.

Пульпу гранулируют и высушивают в сферодайзере или в аппарате БГС (с добавлением ретура), затем гранулы классифицируют на грохоте, охлаждают воздухом и опудривают. Пыль из охлаждающего барабана улавливается в циклоне.

Применяются реакторы U-образной формы (рис. VIII-29) с двумя пропеллерными мешалками, вращающимися с частотой около 200 оборотов в 1 мин. Высота аппарата около 2,5 м, диаметр цилиндрических объемов 0,8—0,9 м.

Нитрофоска сульфатная, получаемая азотно-серноокислотным методом, соответствует требованиям ГОСТ 11365—75 — см. табл. II.5. Солевой состав (в %) нитрофоса (N : P₂O₅ = 1 : 1) из фосфорита Каратау и нитрофоски (N : P₂O₅ : K₂O) из апатитового концентрата, полученных указанным способом [102], приведен ниже:

Компоненты	Нитрофос	Нитрофоска	Компоненты	Нитрофос	Нитрофоска
CaHPO ₄	6,90	11,30	NH ₄ Cl	—	12,10
MgHPO ₄	4,20	—	KCl	—	1,86
NH ₄ H ₂ PO ₄	10,60	10,93	н.о.	10,88	2,81
NH ₄ NO ₃	25,80	9,08	Вода	1,00	1,00
KNO ₃	—	22,70			

Показатели технологического режима производства нитрофоски из апатитового концентрата (состав 11,2 : 11,2 : 11,2) азотно-серноокислотным способом [24] приведены ниже:

Концентрация азотной кислоты, % HNO ₃	47—53
Концентрация серной кислоты, % H ₂ SO ₄	92,5
Расход кислот, % (от стехиометрической нормы)	
HNO ₃	70
H ₂ SO ₄	70
Температура, °C:	
в процессе разложения фосфата	60—80
в аммонизаторах	До 105
Продолжительность процесса разложения фосфата, ч	1
Коэффициент разложения апатита, %	98
pH в пульпе на выходе из аммонизаторов	3,2
Продолжительность процесса аммонизации, ч	2—2,5
Содержание воды в пульпе, поступающей на сушку и гранулирование, %	15—20
Температура, °C:	
топочных газов на входе в БГС	220
охлаждающих топочных газов	100
гранул на выходе из БГС	70—90
гранул после охлаждения	35—40
Расход ретура на 1 т товарного продукта, т	1
Влажность продукта, %	1—2

Расходные нормы на 1 т нитрофоса из фосфорита Каратау (22,9% N + P₂O₅) марки 1:1:0 (I) и на 1 т нитрофоски из апатитового концентрата (35,4% N + P₂O₅ + K₂O) марки 1:1:1 (II), получаемых азотно-сернокислотным способом [102], приведены ниже:

Показатели	I	II
Фосфатное сырье, т	0,440	0,309
Азотная кислота (100% HNO ₃), т	0,228	0,223
Серная кислота (100% H ₂ SO ₄), т	0,278	0,192
Аммиак (100% NH ₃), т	0,078	0,0866
Хлористый калий (95% KCl) т	—	0,1985
Электроэнергия, МДж	216	328
Топливо условное, т	0,06	0,06
Вода, м ³	10	10

Исследованиями азотно-сернокислотного способа [104] установлено, что хорошо фильтрующиеся кристаллы сульфата кальция образуются при циркуляции части конечного раствора, возвращаемого в процесс для разбавления реакционной массы. Это позволяет включить в схему производства нитрофоски фильтрование и промывку сульфата кальция, вследствие чего концентрация суммы действующих веществ в продукте может быть увеличена до 50—52% для удобрения марки 1:1:1.

Расходные нормы (в т) при получении 1 т нитрофоски состава 17,2:17,2:17,2 из фосфорита Каратау азотно-сернокислотным способом с отделением сульфата кальция приведены ниже:

Фосфорит Каратау (26% P ₂ O ₅)	0,677
Серная кислота (93% H ₂ SO ₄)	0,575
Азотная кислота (47% HNO ₃)	0,650
Аммиак газообразный, (100% NH ₃)	0,125
Хлористый калий	0,287

Азотно-сернокислотно-сульфатный способ производства нитрофосфатов

Сущность способа — осаждение из азотнофосфорнокислого раствора сульфата кальция серной кислотой и сульфатом аммония. При использовании сульфата аммония, получаемого в качестве отхода при производстве капролактама или конверсии сульфата кальция (см. с. 115), уменьшается или полностью отпадает расход серной кислоты. Для получения нитрофоски марки 1:1:1 апатитовый концентрат на 60% разлагается азотной и на 40% — серной кислотой. Соответственно 40% CaO апатита связывается серной кислотой, а остальные 60% CaO осаждаются сульфатом аммония. В производстве нитрофоски марки 1:0,6:0,6 серная кислота не расходуется (фосфат полностью разлагается азотной кислотой) и вся окись кальция апатита осаждается только сульфатом аммония.

Технологическая схема производства нитрофоски азотно-сернокислотно-сульфатным способом приведена на рис. VIII-30 [105]. Процессы разложения фосфата и осаждения кальция проводятся в четырехсекционном реакторе с турбинными

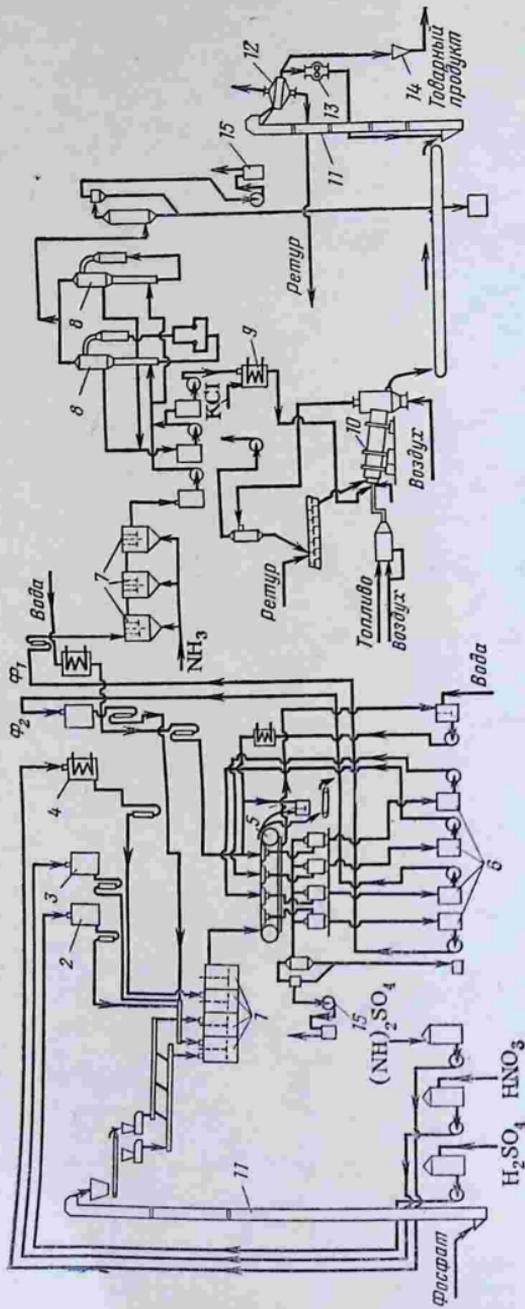


Рис. VIII-30. Схема производства нитрофоски азотно-сернокислотно-сульфатным способом:
 1 — реактор; 2 — напорный бак серной кислоты; 3 — напорный бак азотной кислоты; 4 — напорный бак раствора сульфата аммония; 5 — ленточный вакуум-фильтр; 6 — сборник фильтрата; 7 — вакуум-фильтр; 8 — выпарные аппараты; 9 — смеситель упаренной пульпы с хлористым калием; 10 — БГС; 11 — резервуар; 12 — грохот; 13 — дробилка; 14 — бункер готового продукта; 15 — вакуум-насосы.

мешалками (см. с. 163). В первую секцию реактора поступает часть (40%) фосфата, азотная и серная кислоты, во вторую секцию — остальной фосфат. В третью секцию вводится раствор сульфата аммония, а в четвертой секции завершается процесс кристаллизации сульфата кальция.

Пульпа фильтруется на вакуум-фильтре, осадок промывается водой по четырехфилтратной противоточной схеме (см. с. 163). Филтрат Φ_2 возвращается в первую секцию реактора, а основной филтрат (Φ_1) поступает на аммонизацию газообразным аммиаком. Изучены условия аммонизации в скоростном аммонизаторе (САИ — см. с. 247). Аммонизированный раствор выпаривается в выпарных аппаратах и затем смешивается с хлористым калием.

Состав раствора (в %) до и после аммонизации и выпаренной пульпы при переработке апатитового концентрата [105] приведен ниже:

Показатели	Раствор до аммонизации	Аммонизированный раствор	Выпаренная пульпа
P_2O_5 общ.	10,5—11	—	—
P_2O_5 усв.	—	10,5	17,5—18
P_2O_5 вод.	—	10,2	17—17,5
N амм.	4,5	6—6,5	10,5—10,7
N нитр.	4,5	4—4,5	7,2—7,5
F	0,6	—	0,9
H_2O	55	40	13—14
Плотность, кг/м ³	1270	1300	—
Отношение P_2O_5 вод. : P_2O_5 усв.	—	97	97

Пульпа из смесителя подается в форсунку аппарата БГС (см. с. 253), где она обезвоживается и гранулируется. Гранулы затем охлаждаются воздухом в аппарате кипящего слоя (на схеме не показан) и классифицируются на двухситном грохоте. Мелкая фракция направляется в аппарат БГС в качестве ретурного продукта, крупная — додрабливается в валковой дробилке и снова поступает на грохочение, товарный продукт упаковывается. Состав отходящих газов при производстве нитрофоски из апатитового концентрата азотно-сернокислотно-сульфатным способом [105] приведен в табл. VIII.28.

Таблица VIII.28

Состав отходящих газов

Компоненты газов	Газы из реактора		Газы из аммонизатора		Газы из аппарата БГС	
	г/м ³	% от введенного	г/м ³	% от введенного	г/м ³	% от введенного
F	0,048	0,019	0,194	0,013	0,6	0,068
NH_3	0,020	0,026	0,120	0,086	2,6	4,350
P_2O_5	0,058	0,367	0,003	0,006	0,04	0,135

Изучена [106] сушка и гранулирование пульпы нитрофоски из фосфорита Каратау в аппарате РКГС (см. с. 249) без предварительной ее упарки.

Показатели технологического режима производства нитрофоски состава 17:17:17 из апатитового концентрата (I) и 15,3:15,3:15,3 из фосфоритной муки Каратау, содержащей 26,7% P_2O_5 (II), азотно-сернокислотно-сульфатным способом приведены ниже:

Показатели	I	II
Продолжительность пребывания реагентов в реакторе, ч	3—4	4—4,5
Температура пульпы в реакторе, °C	55—57	55—60
Отношение Ж : Т в пульпе	3 : 1	4 : 1
Коэффициент разложения фосфата, %	98	96—98
Производительность вакуум-фильтра по сухому фосфогипсу, кг/(м ² ·ч)	1000—1200	800
Расход воды на промывку фосфогипса на 1 т фосфата, т	1,5	1,2
Температура воды для промывки, °C	50	50
Влажность промытого фосфогипса (общая), %	45	—
Коэффициент отмывки, %	98	95—97
Коэффициент выхода P ₂ O ₅ , %	96	90—95
Температура раствора в аммонизаторе, °C	100—110	100—110
pH раствора	4,5	4,5—4,7
Влажность аммонизированного раствора, %	40	55—57
Продолжительность аммонизации в аппарате САИ, мин	—	4
Влажность выпаренной пульпы, %	10	10—11
Температура пульпы, °C	130	—
Вязкость пульпы, мПа·с	80	—
Расход ретурна на 1 т продукта, т	1	—
Температура, °C:		
топочных газов на входе в БГС	250	230—250
отходящих газов	90	100
продукта на выходе из БГС	80	90
продукта после охлаждения	30—35	30—35
Выход товарной фракции, %	60—80	80—85
Влагосъем в аппарате БГС, кг/(м ³ ·ч)	25	—
Пылеунос, % (от массы продукта)	До 3,5	—
Прочность гранул, МПа (кгс/см ²)	6,0—7,0 (60—70)	—
Влажность пульпы при сушке и гранулировании в аппарате РКГС, %	—	35—40
Температура, °C:		
топочных газов на входе в распылитель РКГС	—	600—650
топочных газов под решеткой РКГС	—	135—145
отходящих газов из РКГС	—	85—95
продукта в кипящем слое	—	90—95

Состав нитрофоски из фосфоритной муки Каратау (26,7% P₂O₅), 16,7% P₂O₅ общ., 15,7% P₂O₅ усв., 14,5% P₂O₅ вод., 10,8% N амм., 6,5% N нитр., 15,6% K₂O, 0,7% H₂O; отношение P₂O₅ вод.: P₂O₅ усв. = 92,4%.

Расходные нормы сырья в производстве нитрофоски из апатитового концентрата и фосфоритной муки Каратау азотно-сернокислотно-сульфатным способом приведены в табл. VIII.29 [105, 106].

СЛОЖНО-СМЕШАННЫЕ И СМЕШАННЫЕ УДОБРЕНИЯ

Производство смешанных удобрений преследует задачу получения уравновешенных двойных и тройных удобрений из простых или неуравновешенных сложных удобрений. Сложно-смешанные удобре-

Расходные нормы сырья в производстве нитрофоски

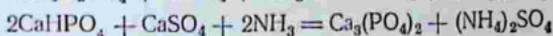
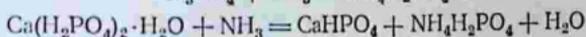
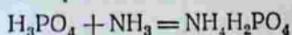
Исходное сырье	Нитрофоска из апатитового концентрата		Нитрофоска из фосфоритной муки Каратау (26,7% P ₂ O ₅) состава 15,3 : 15,3 : 15,3
	состава 17 : 17 : 17	состава 21 : 13,2 : 13,2	
Фосфат, т	0,444	0,347	0,592
Азотная кислота (100% HNO ₃), т	0,304	0,406	0,314
Серная кислота (100% H ₂ SO ₄), т	0,167	—	0,257
Сульфат аммония (100% (NH ₄) ₂ SO ₄), т	0,318	0,427	0,254
Аммиак (100% NH ₃), т	0,040	0,081	0,037
Хлорид калия (60% K ₂ O), т	0,280	0,221	0,260

ния готовятся с добавлением некоторых реагентов и полупродуктов (фосфорная и серная кислоты, аммиак и аммиакаты, концентрированные растворы удобрений, так называемые «плавы»).

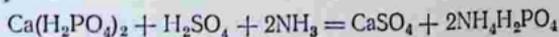
Сложно-смешанные удобрения

В СССР выпускаются сложно-смешанные гранулированные удобрения, являющиеся продуктом аммонизации смеси простого суперфосфата, азотных солей в виде «плава», аммиаката или в кристаллическом состоянии и кристаллических калийных солей. Согласно ОСТ 6-08-3—76, предусмотрен выпуск пяти марок сложно-смешанных гранулированных удобрений (см. табл. II.8). Для всех марок прочность гранул на раздавливание должна быть не менее 2 МПа (20 кгс/см²). Гранулометрический состав: гранул размером 1—3,2 мм не менее 90%, 3,2—5 мм — не более 5%, меньше 1 мм — не более 5%.

При смешении и аммонизации основных исходных компонентов протекают следующие реакции:



Водорастворимая соль Ca(H₂PO₄)₂, содержащаяся в суперфосфате, может превращаться в менее усвояемые CaHPO₄ и Ca₃(PO₄)₂. Для предотвращения ретроградации вводят серную кислоту, которая связывает кальций с образованием водорастворимого моноаммонийфосфата:



Для повышения концентрации питательных веществ и увеличения относительного содержания водорастворимой P₂O₅ (до 85—

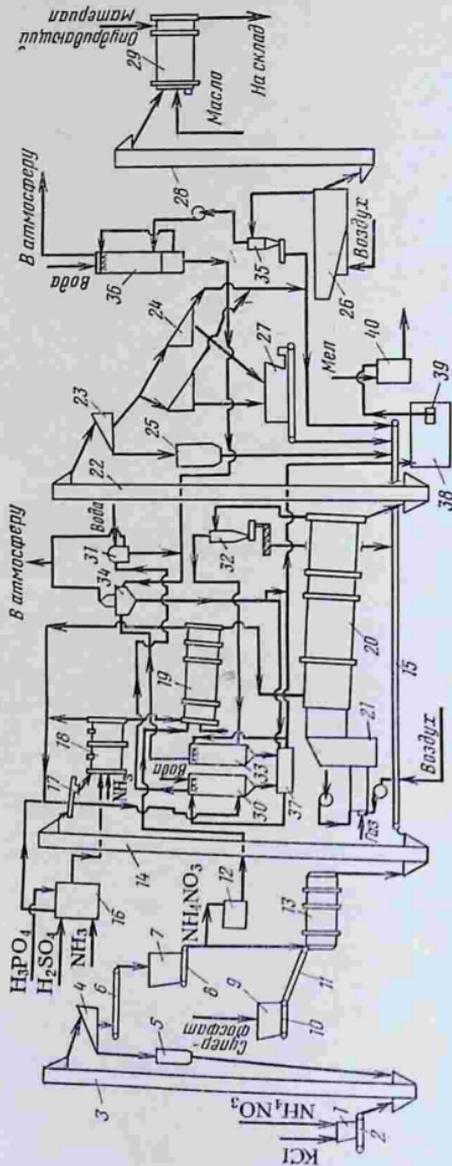


Рис. VIII-31. Схема производства сложно-смешанных удобрений с применением смесителя, аммонизатора и барабанного гранулятора:

1 — питательный бункер; 2, 6, 11, 15, 17 — ленточные транспортеры; 3, 14, 22, 28 — элеваторы; 4, 23, 24 — грохоты; 5, 25 — деагрегаторы; 7, 9, 27 — бункеры; 8, 10 — весовые дозаторы; 12 — плавитель аммиачной селитры; 13 — смеситель; 16 — реакционный бак; 18 — аммонизатор; 19 — гранулятор; 20 — сушильный барабан; 21 — толкач; 25 — холодильник; 29 — барабан для кондиционирования; 30, 33, 35 — скрубберы; 31, 34 — ротоклоны; 32, 35 — циклоны; 37 — сборник подскрубберной жидкости; 38 — отстойник; 39 — погружной насос; 40 — реактор-деагрегатор.

90%) используют термическую или экстракционную фосфорную кислоту).

На рис. VIII-31 приведена технологическая схема производства сложно-смешанных удобрений с использованием последовательно смесителя, аммонизатора и гранулятора [4, 35, 109]. Кристаллические соли, хлористый калий и аммиачная селитра просеиваются на грохоте, слежавшиеся комки разрушаются на дезинтеграторе. После подготовки соли дозируются в смеситель, куда вводится также суперфосфат. Если применяется плав аммиачной селитры, он подается непосредственно в гранулятор. Серная и фосфорная кислоты предварительно нейтрализуются аммиаком, и растворы вместе со смесью твердых компонентов поступают в барабанный аммонизатор, где завершается химическое взаимодействие смеси с аммиаком.

Аммонизированная смесь твердых компонентов и «плав» аммиачной селитры гранулируются в присутствии пара в грануляторе барабанного типа. Далее гранулы высушиваются в прямоточном сушильном барабане и классифицируются на грохотах: мелкая фракция (и пыль из циклонов) возвращаются в процесс (ретур), крупная — доизмельчается в дезинтеграторе, а товарная — охлаждается воздухом в холодильнике КС и кондиционируется (омасливание и опудривание) в барабанном аппарате.

Газы, отходящие из нейтрализатора кислот, аммонизатора и гранулятора очищаются от аммиака и фтора последовательно в колонном и роторном (ротоклон) скрубберах. Запыленные газы из сушилки освобождаются от пыли в циклоне, скруббере и ротоклоне. Газы из холодильника очищаются от пыли в циклоне и от вредных примесей — в скруббере, орошаемом водой.

Некоторые показатели технологического режима получения сложно-смешанных удобрений по схеме с применением смесителя, аммонизатора и гранулятора [108—110] приведены ниже:

Мольное отношение $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ при аммонизации суперфосфата	1,3
Концентрация плава NH_4NO_3 , %	85—90
Расход ретура на 1 т продукта, т	2—3
Влажность гранул после гранулятора, %	2—4
Влажность высушенного продукта, %	0,5—1,5
Температура, °С	
топочных газов на входе в сушильный барабан	200—220
отходящих газов	90—110
продукта на входе в сушильный барабан	55—60
высушенного продукта	80—90
Расход тепла на 1 кг испаренной влаги, кДж	6700—7100
Влагосъем, $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$	4,3—8,2
Выход продукта с влажностью 1% на 1 т суперфосфата, т	1,8
Состав продукта на основе суперфосфата из анатитового концентрата, %	
P_2O_5 общ.	12,2—13,2
P_2O_5 усв.	10,6—11,8
P_2O_5 вод.	8,6—9,3
N общ.	10,0—11,7
N amm.	5,2—6,0
K_2O	10,8—11,6
Отношение P_2O_5 усв. : P_2O_5 общ., %	85,7—92,7

Нормы расхода сырья в т на 1 т сложно-смешанных удобрений [103] состава 10,5 : 10,5 : 10,5 — на основе суперфосфата из апатитового концентрата с содержанием 19% P_2O_5 усв. (I) и состава 10,8 : 10,8 : 0 на основе суперфосфата из фосфорита Каратау с содержанием 14% P_2O_5 усв. (II) приведены ниже:

Показатели	I	II
Суперфосфат	0,554	0,775
Серная кислота (100% H_2SO_4)	0,027	—
Сульфат аммония [100% $(NH_4)_2SO_4$]	—	0,0225
«Плаз» аммиачной селитры (90% NH_4NO_3).	0,282	0,299
Аммиак (100% NH_3)	0,023	0,0155
Хлористый калий (60% K_2O)	0,176	—
Омасливающие вещества	0,005	0,005
Опудривающие вещества	0,020	0,020

Операции смешения, аммонизации и гранулирования могут осуществляться в одном аппарате — аммонизаторе-грануляторе (АГ) по универсальной схеме (см. рис. VIII-13 и VIII-14). В аппарат АГ поступают исходные твердые компоненты и ретур, фосфорная и серная кислоты, аммиакат или «плав» аммиачной селитры, вода и под слой материала — газообразный аммиак и пар. Процесс в аппарате АГ длится 8—10 мин при температуре смеси 65—75 °С, поддерживаемой за счет тепла реакций. Дальнейшие операции не отличаются от показанных на рис. VIII-31.

Концентрация действующих (питательных) веществ в сложно-смешанных удобрениях определяется качеством исходного сырья и заданным соотношением в продукте $N : P_2O_5 : K_2O$ [108]. Сложно-смешанные удобрения с соотношением $N : P_2O_5 : K_2O = 1 : 1 : 1$ из простого суперфосфата содержат около 33% суммы действующих веществ, из двойного суперфосфата — 42—44%. Применение фосфорной кислоты увеличивает суммарное содержание действующих веществ соответственно до 38 и 48%.

На основе аммофоса и диаммофоса, аммиачной селитры и хлорида калия получают сложно-смешанные удобрения с различным соотношением $N : P_2O_5 : K_2O$ и суммарным содержанием действующих веществ до 58%, при этом P_2O_5 находится в водорастворимой форме.

В производстве сложно-смешанных удобрений применяются аммиакаты с содержанием 41—45% N общ. и до 12% H_2O .

Смешанные удобрения

Смешанные удобрения получают механическим смешением порошкообразных или гранулированных готовых удобрений без добавления полупродуктов и реагентов. Сухое тукосмешение позволяет готовить большой ассортимент комплексных удобрений с разнообразным соотношением действующих веществ в соответствии с потребностями совхозов и колхозов на небольших смесительных установках местного значения.

В СССР установлены технические условия на два типа туко-смесей: МРТУ 6-08-141—69 — на смесь порошкообразного суперфосфата с фосфоритной мукой в соотношении 1:1 (фосфатная смесь) и ТУ 6-08-336—75 — на двойное фосфорно-калийное удобрение, получаемое смешением простого суперфосфата и кристаллического хлористого калия с гранулированием методом прессования (см. табл. II.8). Размер гранул (промышленных) этого удобрения:

1—4 мм — не менее 90%, 4—6 мм — не более 5% и меньше 1 мм — не более 5%. Механическая прочность гранул 3,5—4,0 МПа (35—40 кгс/см²). Гарантийный срок хранения 6 мес.

Свойства некоторых исходных удобрений ограничивают возможности их смешения, что демонстрируется на рис. VIII-32 на примере смесей из удобрений двух типов. Например, при смешивании



Рис. VIII-32. Диаграмма ограничений смешивания пар удобрений.

Обозначения: O — свойства смеси значительно ухудшаются; 1 — длительное хранение смесей недопустимо; 2 — заблаговременное смешение допустимо.

суперфосфата с аммиачной селитрой могут выделяться пары азотной кислоты или окислы азота:



Образование нитрата кальция приводит к увеличению гигроскопичности смесей:



При смешивании стандартного простого суперфосфата с карбамидом и аммиачной селитрой смесь при хранении во влажной атмосфере увлажняется и слеживается. Metallургические основные шлаки, содержащие свободную окись кальция, нельзя смешивать с аммиачной селитрой или сульфатом аммония вследствие потерь аммиака:



Улучшение физико-химических свойств и использование нескольких исходных компонентов позволят получать комплексные смешанные удобрения, пригодные для длительного хранения [111]. Например, введением нейтрализующих добавок (известняк, доломит, костяная или фосфоритная мука и др.) или применением аммонизированного суперфосфата предотвращается образование азотной кислоты, превращение монокальцийфосфата в дикальцийфосфат, улучшаются физические свойства удобрения. При этом,

Возможный состав смешанных удобрений

Исходные компоненты	Состав удобрений, %				Отношение N : P ₂ O ₅ : K ₂ O
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N+P ₂ O ₅ +K ₂ O	
Аммиачная селитра, аммофос, суперфосфат двойной, хлорид калия	16	16	16	48	1:1:1
	10	20	20	50	1:2:2
Карбамид, аммофос, хлорид калия	19,3	19,3	19,3	57,9	1:1:1
	15,4	30,8	15,4	61,6	1:2:1
	12,3	24,5	24,5	61,3	1:2:2
Аммофос, аммиачная селитра, хлорид калия	17,2	17,2	17,2	51,6	1:1:1
	13,9	13,9	13,9	41,7	1:1:1
Суперфосфат двойной, аммиачная селитра, хлорид калия, нейтрализующие добавки					

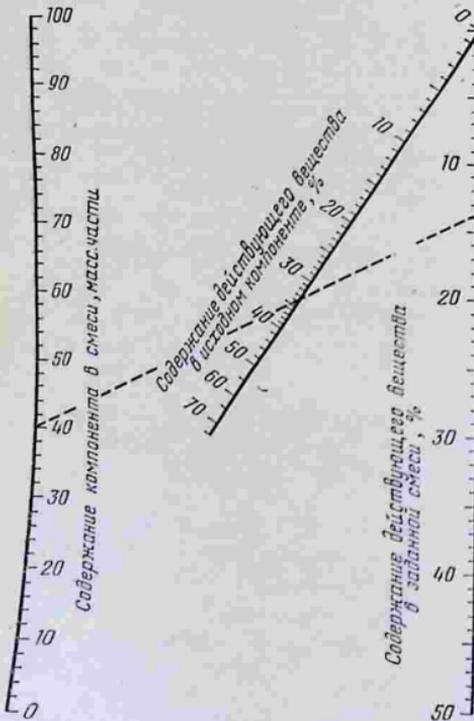


Рис. VIII-33. Номограмма для расчета расхода компонентов при приготовлении смешанных удобрений заданного состава (пунктирная линия — пример определения расхода аммиачной селитры, содержащей 34,8% N, для приготовления смеси состава 14 : 14 : 14).

однако, снижается содержание водорастворимой P₂O₅ и увеличивается содержание цитратнорастворимой формы.

Полная нейтрализация суперфосфата или снижение содержания в нем свободной P₂O₅ до 1% и влажности (до 4% — в простом

и до 3% — в двойном) позволяет получать в смеси с карбамидом удобрения марки 1:1:1 [111]. Смесь стандартного гранулированного аммофоса с хлористым калием, суперфосфатами и сульфатом аммония обладает хорошими физическими свойствами — небольшая гигроскопичность и возможность длительного хранения. На рис. VIII-33 приведена номограмма, позволяющая ориентировочно

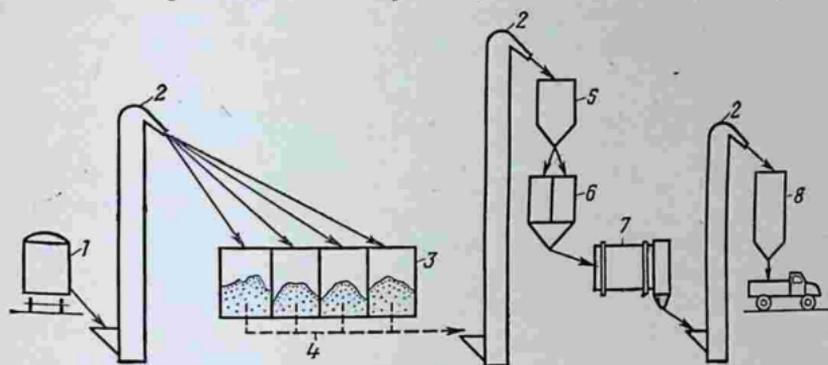


Рис. VIII-34. Установка для сухого смешения гранулированных удобрений:

1 — железнодорожный вагон; 2 — элеваторы; 3 — отсеки склада; 4 — линия автопогрузки; 5 — бункер-распределитель отдельных удобрений; 6 — бункер-дозатор смешиваемых удобрений; 7 — барабанный смеситель; 8 — бункер готовых смесей.

рассчитывать расход исходных компонентов для приготовления смешанных удобрений заданного состава.

Возможные сочетания исходных компонентов для получения смешанного удобрения различного состава приведены в табл. VIII.30 [17], а для удобрений состава 17—17—17—ниже [13]:

Исходные компоненты	Расход компонентов на 1 т удобрения, кг					
Аммофос (18% N, 46% P ₂ O ₅)	369,5	—	299,0	—	—	92,0
Аммофос (16% N, 48% P ₂ O ₅)	—	354,0	—	308,0	91,5	—
Сульфат аммония (21% N)	219,5	207,5	—	—	—	—
Аммиачная селитра (33,5 N)	—	—	346,5	360,0	—	—
Карбамид (45% N)	127,5	155,0	—	—	345,5	341,0
Суперфосфат двойной (46% P ₂ O ₅)	—	—	71,0	48,5	280,0	284,0
Хлористый калий (60% K ₂ O)	283,5	283,5	283,5	283,5	283,0	283,0

За рубежом, особенно в США, получило распространение смешение гранулированных простых и сложных удобрений в барабанных смесителях. На рис. VIII-34 представлена установка для сухого смешения гранулированных удобрений небольшой (1000—6000 т/год) мощности.

Одним из главных требований к качеству смешанных удобрений является однородность их химического состава. Гранулированные смеси склонны к расслоению (сегрегации) при затаривании, транспортировании и хранении в конических кучах. Однородность их состава (низкая степень сегрегации) достигается близостью размеров гранул исходных компонентов. Гранулированные смешанные удобрения предпочитают доставлять на поля специальным автотранспортом непосредственно из смесительной установки.

ЖИДКИЕ КОМПЛЕКСНЫЕ УДОБРЕНИЯ (ЖКУ)

Техническими условиями предусмотрен выпуск жидких азотно-фосфорных ($N:P_2O_5=10:34$) и тройных ($N:P_2O_5:K_2O=9:9:9$) удобрений (см. табл. II.8). Выявлена [112] потребность сельского хозяйства в жидких комплексных удобрениях (табл. VIII.31) и возможность производства соответствующих ЖКУ.

Таблица VIII.31

Потребность в жидких комплексных удобрениях [112]

Марка ЖКУ	Состав ЖКУ, %		Доля каждой марки в общей потребности, %	Марка ЖКУ	Состав ЖКУ, %		Доля каждой марки в общей потребности, %
	$N:P_2O_5:K_2O$	$N+P_2O_5+K_2O$			$N:P_2O_5:K_2O$	$N+P_2O_5+K_2O$	
1:1:0,5	12:12:6	30	10,6	1:1:0	16:16:0	32	10,4
1:1:1	9:9:9	27	56,7	1:3:0	8:24:0	32	9,8
1:3:3	3,5:10:10	23,5	12,5				

Производство жидких комплексных удобрений различных марок основано на получении базисных растворов, содержащих орто- или полифосфаты аммония.

Состав и некоторые свойства базисных растворов в зависимости от характера исходной фосфорной кислоты представлены в табл. VIII.32, составленной по данным экспериментальных исследований, проведенных в оптимальных условиях [57, 113, 132].

Стабильность (отсутствие нерастворимых осадков) жидких комплексных удобрений зависит от их основного состава и содержания примесей в исходной экстракционной фосфорной кислоте [114]. Экспериментально установлено, что содержание в кислоте до 1% Al_2O_3 или 1,5% Fe_2O_3 позволяет получать прозрачные ЖКУ состава 10:34:0. Эти примеси находятся в растворе в виде комплексных соединений типа $(Fe, Al)(NH_4)_3HPO_4P_2O_7$ и $(Fe, Al)NH_4P_2O_7$. Присутствие в ЖКУ примесей до 2% Mg и до 5% SO_3 не отражается на качестве продукта. Полифосфаты образуют с магнием хорошо растворимые комплексы.

Состав и свойства базисных жидких комплексных удобрений

Исходная фосфорная кислота	Условия аммонизации		Содержание в жидких удобрениях, %							Температура кристаллизации, °С	Плотность при 20 °С, кг/м³	Вязкость при 20 °С, мПа·с
	температура, °С	pH	P ₂ O ₅ общ.	P ₂ O ₅ орто-	P ₂ O ₅ поли- × 100 P ₂ O ₅ общ.	N	N P ₂ O ₅	N + P ₂ O ₅ общ.				
Ортофосфорная экстракционная из апатита	240	7,0	34,1	20,2	40,7	9,9	1:3,4	44,0	-12,0	—	1230	4,5
	250	7,0	34,5	18,4	46,7	10,5	1:3,3	45,0				
Полифосфорная экстракционная из фосфори-та Каратау	80—85	6,9	31,9	16,3	48,85	10,65	1:3	42,55	(-16) ÷ ÷ (-21)	1369	24	
		7,1	35,4	12,7	64,1	10,6	1:3,3	46,0				
термическая	80—85	7,1	35,4	12,7	64,1	10,6	1:3,3	46,0	(-16) ÷ ÷ (-21)	1356	23	

Технологический процесс производства ЖКУ состава 10:34:0 из экстракционной фосфорной кислоты концентрации 40—48% P₂O₅ состоит из следующих последовательных операций [113, 133]:

- 1) нагревание кислоты в теплообменнике до 60—80 °С;
- 2) аммонизация кислоты при температуре 240—250 °С, поддерживаемой в нейтрализаторе на этом уровне за счет тепла реакции и подвода тепла с греющими газами;
- 3) разбавление водой концентрированного раствора полифосфата аммония при температуре 80—85 °С и постоянном pH (до 7), поддерживаемом путем подачи в растворитель газообразного аммиака.

При использовании упаренной экстракционной фосфорной кислоты (54% P₂O₅) отпадает необходимость подвода тепла, с греющими газами в нейтрализатор. Выделяющаяся из нейтрализатора паро-газовая смесь охлаждается в теплообменнике и конденсируется в водяном холодильнике. Несконденсировавшиеся газы проходят брызгоуловитель и выбрасываются в атмосферу. Конденсат, содержащий растворенный аммиак, используется для разбавления полифосфата аммония.

Схема производства ЖКУ состава 11:33:0 на основе полифосфорной кислоты из фосфорита Каратау состоит в подогреве ПФК и ее нейтрализации газообразным аммиаком с одновременным разбавлением водой в охлаждаемом реакторе-нейтрализаторе [57]. Показатели технологического режима переработки полифосфорной кислоты из фосфорита Каратау на ЖКУ указанного состава приведены ниже:

Концентрация полифосфорной кислоты, % P_2O_5	75,0—76,5
Температура, °С	
полифосфорной кислоты	80
аммиака газообразного	40
воды для разбавления	20
смеси в процессе аммонизации	80±5
воды, вводимой для охлаждения смеси в реакторе	20
охлаждающей воды на выходе	60
готового ЖКУ на выходе из реактора	80
Соотношение реагентов:	
ПФК: аммиак	(3,3—3,5):1
ПФК: вода	(1,03—1,12):1
рН раствора в нейтрализаторе	6—7
Тепловой эффект нейтрализации на 1 кг ПФК, кДж	1772

Обобщенная характеристика ЖКУ из фосфорита Каратау [57] приведена ниже:

Содержание, %:	
P_2O_5 общ.	33—34,5
N	11—11,5
сумма N+ P_2O_5	44—46
Отношение	
P_2O_5 поли: P_2O_5 общ., %	45—55
N: P_2O_5	1:3
Температура кристаллизации, °С	(-16)—(-19)
Плотность, кг/м ³	1320—1400
Динамическая вязкость при 20 °С, мПа·с	32—58
Давление паров при 30 °С, кПа	1,97—2,16
Гигроскопическая точка при 25 °С, %	81—82,5
Теплоемкость (аддитивная), кДж/(кг·К)	2,9

Нормы расхода сырья на 1 т ЖКУ состава 11:33:0 из фосфорита Каратау [57] приведены ниже:

Полифосфорная кислота (75—76,5% P_2O_5), т	0,458
Аммиак, (100% NH_3), т	0,147
Вода на разбавление, т	0,43—0,45
Вода на охлаждение, м ³	3,7

Разработан [115] технологический процесс получения азотно-фосфорного жидкого удобрения состава 9—11% P_2O_5 и 9—11% N из азотно-фосфорнокислых растворов, получаемых разложением апатитового концентрата или фосфорита Каратау азотной кислотой концентрации 54—56%.

На разложение апатитового концентрата требуется норма HNO_3 , равная 110% от стехиометрической в расчете на CaO , а для переработки фосфорита Каратау — 120% от стехиометрической в расчете на сумму CaO и MgO . Жидкая фаза после разложения отстаивается в течение 2 ч и декантируется с песчанистого осадка. Раствор вместе с неотстоявшимся тонким илистым шламом аммонизируется до рН 1—1,2. Азотно-фосфорное жидкое удобрение (названное СУМ-Вж) имеет плотность 1600—1620 кг/м³.

На основе азотнофосфорнокислого раствора, полученного из апатитового концентрата, изучена [116] технология производства ЖКУ с введением фосфорной кислоты, карбамида и аммиака. Продукт содержит 8,5% P_2O_5 и 21,2% N (отношение N: P_2O_5 = 1:0,4), его плотность 1360—1370 кг/м³, вязкость 53—66 мПа·с в интервале температур 20—30 °С.

Производство ЖКУ состава 9 : 9 : 9 [13] из термической фосфорной кислоты. Термическая фосфорная кислота концентрации 53% P_2O_5 из хранилища дозируется в нейтрализатор, в который одновременно из напорных баков поступает аммиачная вода, содержащая 20,5% N (рис. VIII-35). Молярное отношение $NH_3 : H_3PO_4$ в нейтрализаторе поддерживается на уровне 1,8—1,9, а pH в пределах 6,5—7,5. Концентрация P_2O_5 в растворе составляет 12,5—13%. Тепло реакции отводится из нейтрализатора охлаждающей водой, и температура реакционной смеси не превышает 60 °С. Раствор из нейтрализатора перетекает в другой реактор, куда дозируются кристаллические карбамид и хлористый калий. Растворение

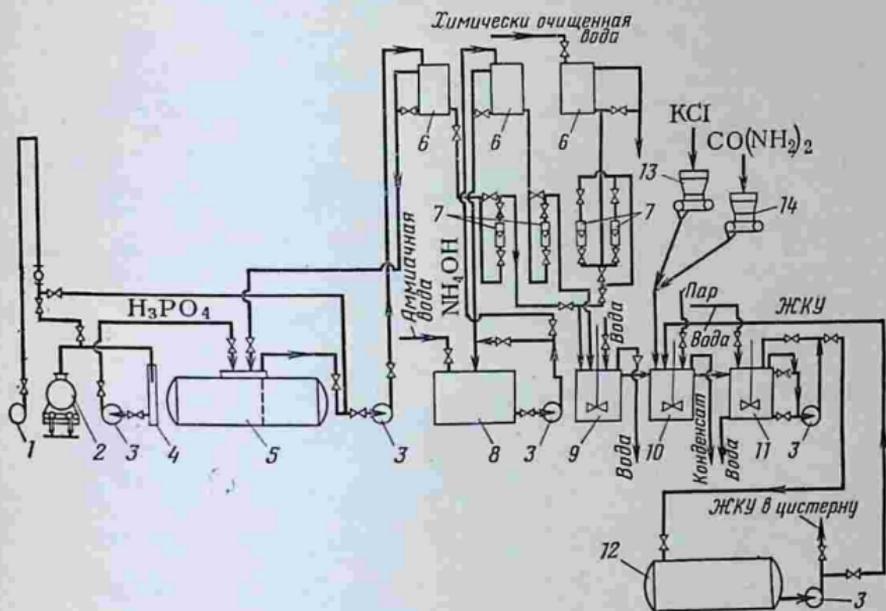


Рис. VIII-35. Схема производства жидких комплексных удобрений (ЖКУ) состава 9 : 9 : 9 из термической фосфорной кислоты:

1—вакуум-насос для разгрузки цистерны; 2—железнодорожная цистерна; 3—насосы; 4—сифонное устройство; 5—хранилище фосфорной кислоты; 6—напорные баки; 7—рота-метры; 8—резервуар для аммиачной воды; 9—нейтрализатор фосфорной кислоты; 10—реактор для растворения сухих компонентов; 11—мешалка для окончательного смешения; 12—хранилище ЖКУ; 13, 14—бункеры с питателями.

солей идет с поглощением тепла, поэтому в реакторе предусмотрен подогрев смеси паровыми змеевиками до 20—50 °С. В третьем реакторе завершается растворение солей, смесь охлаждается, и готовое удобрение направляется в хранилище (из углеродистой стали).

Нормы расхода сырья на 1 т ЖКУ состава 9 : 9 : 9 из термической фосфорной кислоты [13] приведены ниже:

Термическая фосфорная кислота (53% P_2O_5), т	0,170
Аммиачная вода (20,5% N), т	0,155
Карбамид (46% N), т	0,126
Хлористый калий (60% K_2O), т	0,150
Вода, м ³	0,4

ЛИТЕРАТУРА

1. Цыпина Э. И., Забелешинский Ю. А., Унаняц Т. П. Экономика производства минеральных удобрений. М., «Химия», 1975. 278 с.
2. Справочник химика. Т. 1. Изд. 2-е, М. — Л., «Химия», 1962. 1071 с.

3. Борисов В. М. и др., Хим. пром., 1974, № 5, с. 364—365. (Определение теплоты плавления моноаммонийфосфата термографическим методом).
4. Кочетков В. Н. Технология комплексных удобрений. М., «Химия», 1971 200 с.
5. Margineanu F. e. a., J. Therm. Anal., 1972, v. 4, № 1, p. 53—60. (Изучение термического разложения диаммонийфосфата в кипящем слое).
6. Муромцев Б. А., Назарова Л. А., Изв. АН СССР. Сер. Хим. наук, 1938, т. 1, с. 177—184. (Исследование растворимости в системе $\text{NH}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$).
7. Brosheer J. C., Anderson J. F., J. Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, p. 902—904. (Система $\text{NH}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при 60 °С и 70 °С).
8. Мельник Б. Д. Инженерный справочник по технологии неорганических веществ. М., «Химия», 1975. 542 с.
9. Слободкина Г. Л., Орехов И. И., Свердлов В. П., Труды СЗПИ, 1972, № 21, с. 8—12. (Давление паров воды и аммиака над аммонизированными растворами фосфорной кислоты).
10. Сарбаев А. Н. и др., Хим. пром., 1973, № 2, с. 121—122. (Диаграмма физико-химических свойств бинарной системы моноаммонийфосфат — вода).
11. Кармышов В. Ф. и др., Реферат инф. НИУИФ, 1975, вып. 8, с. 8—13. (Изучение вязкости пульпы аммофоса).
12. Латына Л. М. и др., ЖПХ, 1972, № 1, с. 6—11. (О характере соединений, образующихся при нейтрализации аммиаком фосфорной кислоты, содержащей алюминий и железо).
13. Митрофанов Ф. Г., Усманов Т. П. Производство комплексных удобрений. М., «Химия», 1968. 203 с.
14. Вершинин В. А. Производство аммофоса. М., «Химия», 1968. 62 с.
15. Востряковский С. К., Малованова С. К., Дохолова А. Н., «Труды НИУИФ», 1971, вып. 215, с. 15—26. (Получение фосфорной кислоты, аммофоса и преципитата из фосфоритов Каратау методом сернокислотного разложения).
16. Востряковский С. К. и др., «Труды НИУИФ», 1971, вып. 215, с. 27—32. (Получение фосфорной кислоты и аммофоса из фосфоритов Кингисеппского месторождения).
17. Соколовский А. А., Яшке Е. В. Технология минеральных удобрений и кислот. М., «Химия», 1971. 456 с.
18. Хамидов В. А., Хим. пром., 1972, № 2, с. 108—110. (Опыт освоения производства аммофоса на Адмалыкском химическом заводе).
19. Борщев В. М., Кармышов В. Ф., Дохолова А. Н., «Реферат инф. НИУИФ», 1972, вып. 9, с. 3—8. (Переработка фосфоритов Каратау на аммофос).
20. Колбасаров М. Т. и др., Реферат. инф. НИУИФ, 1972, вып. 10, с. 3—5. (Усовершенствование и интенсификация процесса сушки в распылительных установках пеха аммофоса Джамбульского суперфосфатного завода).
21. Малованова С. К., Падо Н. К., «Труды НИУИФ», 1972, вып. 222, с. 19—21. (Применение гидролизной серной кислоты — отхода производства двуокиси титана — для получения экстракционной фосфорной кислоты и аммофоса).
22. Борисов В. М. и др., Хим. пром., 1973, № 2, с. 114—117. (Получение аммофоса из фосфоритов месторождений Каратау).
23. Классен П. В. Сопоставительный анализ промышленных схем гранулирования аммофоса. НИИТЭхим, Обзорная информация, 1973. 8 с.
24. Позин М. Е. Технология минеральных удобрений. Изд. 4-е. Л., «Химия», 1974. 375 с.
25. Жданов Ю. Ф. В кн.: Химия — производству. (Основные направления в развитии промышленности минеральных удобрений), вып. 1, М., «Знание», 1974, с. 79—89. (Производство фосфатов аммония и сложных удобрений на основе фосфорной кислоты).
26. Кармышов В. Ф., Дохолова А. Н., Чагина З. В. Обзорная инф. НИУИФ — НИИТЭхим, 1974. 47 с. (Состояние и развитие производства аммофоса).
27. Жданов Ю. В., Мартынов А. И., Реферат. инф. НИУИФ, 1975, вып. 7, с. 3—4. (Промышленные испытания работы отделения гранулирования аммофоса на Кингисеппском комбинате «Фосфорит»).
28. Кармышов В. Ф. и др., Хим. пром., 1972, № 6, с. 434—436. (Гранулирование аммофоса методом прессования).

29. *Лыков М. В. и др.*, Реферат инф. НИУИФ, 1972, вып. 12, с. 3—4. (Скоростной аммонизатор-испаритель).
30. *Лыков М. В. и др.*, Техн. и эконом. инф. НИУИФ, 1968, вып. 1, с. 10—16. (Выпаривание пульпы аммофоса).
31. *Кармышов В. Ф. и др.*, Реферат инф. НИУИФ, 1972, вып. 6, с. 3—7. (Получение гранулированного аммофоса из апатита с упаркой пульпы и грануляцией в аппаратах БГС).
32. *Борисов В. М. и др.*, Хим. пром., 1973, № 12, с. 905—907. (Получение гранулированного аммофоса с использованием аппарата БГС).
33. *Борисов В. М. и др.*, «Труды НИУИФ», 1973, вып. 221, с. 139—146. (Получение аммофоса с упаркой пульпы и грануляцией в БГС).
34. *Доходова А. Н., Кармышов В. Ф., Кинзебаева М. А.*, Реферат инф. НИУИФ, 1974, вып. 8, с. 3—7. (Получение аммофоса из фосфоритов Актобинского месторождения).
35. *Кочетков В. Н.*, Гранулирование минеральных удобрений, М., «Химия», 1975, 223 с.
36. *Лыков М. В. и др.*, Реферат инф. НИУИФ, 1973, вып. 1, с. 3—5. (Пуск и освоение промышленного аппарата для выпаривания пульпы аммофоса).
37. *Варфоломеев В. А., Садиков К. Г., Якубов Р. Я.*, Реферат инф. НИУИФ, 1975, вып. 1, с. 3—6. (Упарка пульпы аммофоса и фосфорной кислоты в аппарате барботажно-скрубберного типа).
38. *Доходова А. Н. и др.*, Техн. и эконом. инф. НИУИФ, 1968, вып. 1, с. 3—7. (Получение сульфаммофоса из фосфорнокислых растворов).
39. *Попов Н. П. и др.*, «Труды НИУИФ», 1971, вып. 219, с. 25—34. (Аппараты для выпаривания пульпы минеральных удобрений).
40. *Попов Н. П. и др.*, Реферат инф. НИУИФ, 1972, вып. 8, с. 16—19. (Результаты освоения многокорпусных установок для выпаривания сульфидов минеральных удобрений).
41. *Борисов В. М. и др.*, Хим. пром., 1973, № 6, с. 429. (Промышленный способ получения гранулированного аммофоса).
42. *Копылов В. А. и др.*, Хим. пром., 1973, № 10, с. 755. (Промышленные испытания процесса получения аммофоса ретурным способом).
43. Chem. Eng., 1966, v. 73, № 26, p. 58—66. (Новые способы получения удобрений на основе фосфата аммония).
44. *Борисов В. М. и др.*, Реферат инф. НИУИФ, 1973, вып. 12, с. 7—11. (Расчет на ЦВМ тепловых характеристик процесса получения порошкообразного аммофоса).
45. *Борисов В. М., Азжикина Ю. В.* В кн.: Химия — производству. Вып. 1. (Основные направления в развитии промышленности минеральных удобрений). М., «Знание», 1974, с. 89—92. (Разработка новой технологии получения концентрированных комплексных удобрений).
46. *Абашкина Т. Ф. и др.*, Реферат инф. НИУИФ, 1970, вып. 1—2, с. 13—19. (Способ получения фосфатов аммония на основе термической и экстракционной фосфорной кислоты).
47. *Абашкина Т. Ф. и др.*, там же, с. 20—26. (Получение диаммофоса и НРК-удобрений из магнийсодержащих фосфоритов).
48. *Кудряшова Р. И., Харламович Г. Д., Зуева З. П.*, Хим. пром., 1969, № 2, с. 116—117. (Определение оптимальных условий сушки диаммонийфосфата).
49. *Харламович Г. Д., Поздеев П. М.*, Хим. пром., 1967, № 6, с. 426—431. (Некоторые особенности производства крупнокристаллических фосфатов и сульфатов аммония в аппарате со взвешенным слоем).
50. *Виницкий Р. Л. и др.*, Техн. и эконом. инф. НИУИФ, 1967, вып. 3, с. 121—128. (Изучение процесса получения фосфатов аммония из аммиака коксовых газов на полупромышленной установке).
51. *Титова М. Я.*, Хим. пром. за рубежом, 1970, № 12, с. 22—39. (Направление научных исследований в области полифосфорной кислоты за рубежом, применение в производстве удобрений).
52. *Вольфович С. И.*, ЖПХ, 1972, т. 45, № 11, с. 2361—2370. (Полимерные удобрения).
53. *Ромашова Н. Н., Леонова Т. М.*, Хим. пром. за рубежом, 1974, № 5, с. 20—26.

- (Способы получения полифосфата аммония и концентрированных фосфорнокалийных удобрений).
54. Шенкин Я. С., Ручнова С. А. В кн.: Исследования в области неорганической технологии. М., «Наука», 1972, с. 66—69. (Высокотемпературная нейтрализация фосфорной кислоты аммиаком).
 55. Жданов Ю. Ф., Гаврилов Н. Б., Морозова А. Г., Реферат. инф. НИУИФ 1973, вып. 2, с. 9—12. (Изучение некоторых вопросов технологии производства полифосфатов аммония); вып. 5, с. 18—21. (Изучение стадии нейтрализации процесса получения полифосфатов аммония из экстракционной фосфорной кислоты и аммиака).
 56. Рило Р. П., Уханев В. П., Жданов Ю. Ф., Хим. пром., 1974, № 6, с. 434—438 (Получение и некоторые физико-химические свойства полифосфатов аммония).
 57. Набиев М. Н., Беглов Б. М., Эдукас А. Т. Конденсированные фосфаты и удобрения на их основе. Ташкент, «ФАН», 1974. 237 с.
 58. Ионасс А. А. и др., «Труды НИУИФ», 1968, вып. 1 (209), с. 141—148. (Полифосфаты аммония — концентрированные азотно-фосфорные удобрения).
 59. Жданов Ю. Ф. и др., «Труды НИУИФ», 1973, вып. 221, с. 167—175. [Комплексные удобрения на основе полифосфорной кислоты, аммиака и хлористого калия (полузаводские опыты и агрохимические испытания)].
 60. Жданов Ю. Ф., Резвина Н. Я., Уточкина Н. С., «Труды НИУИФ», 1970, вып. 212, с. 28—34. (Получение полифосфатов аммония на основе полифосфорной кислоты при повышенном давлении аммиака).
 61. Челеби Г. А. и др., Реферат инф. НИУИФ, 1973, вып. 4, с. 15—19. (Исследование процесса получения полиметафосфатов аммония на основе элементарного фосфора и аммиака).
 62. Челеби Г. А. Кандидатская диссертация. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1973. (Исследование и разработка процесса получения конденсированного фосфата аммония на основе газообразного фосфорного ангидрида и аммиака).
 63. Соклаков А. И. и др., «Труды НИУИФ», 1973, вып. 221, с. 82—86. (Рентгенографическое изучение полифосфатов калия и аммония).
 64. Жданов Ю. Ф., Смирнова Е. П., Свирина Т. П., Реферат инф. НИУИФ, 1974, вып. 12, с. 19—21. (Теплоемкость полифосфатов аммония).
 65. Жданов Ю. Ф., Уханов П. В., Рило Р. П., Реферат. инф. НИУИФ, 1973, вып. 10, с. 7—11. (Определение времени и теплоты растворения полифосфатов аммония).
 66. Жданов Ю. Ф., Свирина Т. Н., Реферат. инф. НИУИФ, 1975, вып. 8, с. 24—28. (Некоторые физико-химические величины полифосфата аммония).
 67. Сыркин Л. Н. и др., Хим. пром., 1972, № 8, с. 594—597. [Автотермическое (безупарочное) получение удобрений из полифосфорных кислот].
 68. Суханова Л. И., Машкина Н. М., Реферат. инф. НИУИФ, 1974, вып. 2, с. 3—6. (Гранулирование плавов полифосфата аммония в кипящем слое).
 69. Гришаев И. Г. и др., Реферат. инф. НИУИФ, 1974, вып. 10, с. 3—6. (Исследование процесса гранулирования полифосфатов аммония из плава в аппарате с псевдоожженным слоем).
 70. Позин М. Е. и др. Способ получения полифосфатов аммония. Авт. свид. СССР, № 363676, заявл. 7.06—71, опубл. 9.03—73. Бюлл. Открытий, изобретений, пром. образцов, товарн. знаков, 1973, № 4, с. 54.
 71. Новые виды комплексных удобрений. Под ред. Н. С. Авдонина и С. И. Вольфовича. Изд. Моск. университета, 1972. 72 с.
 72. Марголис Ф. Г., Глазова Т. В. В кн.: Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей. М., «Наука», 1966, с. 82—90. (Системы, включающие нитрат и фосфаты аммония).
 73. Суетинов А. А., Шокин И. Н., Кузнецова А. Г., «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1974, вып. 79, с. 47—49. (Безупарочный метод получения нитроаммофоски).
 74. Скум Л. С., Фридман С. Д., Хим. пром., 1970, № 3, с. 191—193. (Давление паров над водными растворами нитроаммофоса).

75. Фридман С. Д., Скум Л. С., Хим. пром., 1971, № 1, с. 44—47. (Растворимость хлористого калия в нитроаммофосе).
76. Фридман С. Д. и др., «Труды ГИАП», 1969, вып. 2, ч. I, с. 83—93. [Теплоты плавления и кристаллизации смесей—моноаммонийфосфата с нитратом аммония (нитроаммофосов)].
77. Фридман С. Д., Скум Л. С., «Азотная пром.», 1969, № 5, с. 25—27. (Определение плотности растворов и плавов нитроаммофосов).
78. Фридман С. Д. и др., Хим. пром., 1967, № 3, с. 206—207. (Растворимость в системе $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$).
79. Скум Л. С., Фридман С. Д., Хим. пром., 1971, № 5, с. 357—359. (Исследование процесса получения нитроаммофоса из экстракционной фосфорной кислоты).
80. Попов Н. П. и др., Реферат. инф. НИУИФ, 1972, вып. 3, с. 14—17. (Выпаривание пульпы нитроаммофоса).
81. Кононов А. В. и др., Реферат. инф. НИУИФ, 1972, вып. 2, с. 3—9. (О гранулировании в башнях приллирования плава нитроаммофоса, полученного с использованием экстракционной фосфорной кислоты).
82. Соколовский А. А., Табелко И. Л., Пчелкин А. П., Экономика и НОТ в хим. пром., 1973, вып. 6, с. 28—36. (Экономические показатели различных способов производства сложных удобрений).
83. Жданов Ю. Ф. и др., «Труды НИУИФ», 1973, вып. 221, с. 224—228. (Промышленная проверка способа получения сложных НРК—удобрений с использованием распылительных сушилок и гранулированием полученного продукта методом прессования на Джамбулском суперфосфатном заводе).
84. Смирнова Е. П. и др., Хим. пром., 1967, № 1, с. 52—56. (Средняя удельная теплоемкость диазмонитрофоски на основных стадиях ее производства).
85. Борисов В. М. и др., «Труды НИУИФ», 1973, вып. 221, с. 3—34. (Физико-химические исследования получения новых видов гранулированных удобрений на основе мочевины и фосфатов аммония).
86. Полякова З. А., Сарбаев А. Н., Тюнина М. Ф., ЖПХ, 1973, т. 56, вып. 12, с. 2633—2636. (Температуры кипения растворов удобрительных смесей, содержащих моноаммонийфосфат).
87. Борисов В. М. и др., «Труды НИУИФ», 1973, вып. 221, с. 92—113. (Получение карбоаммофоски методом сушки пульп в распылительной сушилке с последующей грануляцией порошкообразного продукта).
88. Борисов В. М. и др., «Труды НИУИФ», 1973, вып. 221, с. 114—120. (Получение гранулированной карбоаммофоски на основе порошкообразных фосфатов аммония, хлористого калия и карбамида).
89. Тудоровская Г. Л. Кандидатская диссертация. М., НИУИФ, 1966. (Физико-химические исследования систем, содержащих мочевины, нитрат и фосфаты аммония).
90. Тудоровская Г. Л., Марголис Ф. Г., «Труды НИУИФ», 1965, вып. 208, с. 3—7. (Кинетика разложения мочевины в присутствии моноаммонийфосфата).
91. Сарбаев А. Н. и др., Хим. пром., 1972, № 8, с. 597—601. (Свойства водных растворов солей, применяемых в производстве карбоаммофоски).
92. Шпунт С. Я. и др., «Труды НИУИФ», 1973, вып. 221, с. 26—34. (Исследование растворимости и устойчивости фосфатов и хлоридов калия, аммония и мочевины в процессе получения карбоаммофоски).
93. Вольфович С. И., Соколовский А. А., «Успехи химии», 1974, т. 43, № 3, с. 564—583. (Комплексные удобрения на основе азотнокислотного разложения фосфатов).
94. Белопольский А. П., Серебренникова М. Т., Шпунт С. Я., ЖПХ, 1937, т. 10, с. 1523. (Физико-химический анализ процесса разложения фосфатов азотной кислотой).
95. Позин М. Е., Копылев Б. А., Ван-ли-шэн., ЖПХ, 1962, т. 35, с. 2134—2146. (Исследование метастабильных равновесий в системах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при 50 °С).
96. Юдин А. М., Соколовский А. А., Изв. вузов. Сер. Хим. и хим. технол., 1971, т. 14, вып. 4, с. 585—589. (К физико-химическому анализу процесса азотно-кислотной переработки фосфатов).

97. *Марголис Ф. Г., Глазова Т. В., Симонова О. Н.*, Хим. пром., 1961, № 2, с. 11—15. (Аммонизация азотнокислых растворов при производстве карбонатной нитрофоски).
98. *Krause A., Dinter M.* Chem. — Techn. Umshau, Piesteritz (DDR), 1969, № 1, 19 p. (Получение NPK-удобрений азотнокислотным разложением природных фосфатов).
99. *Котишек Я., Херлер Л., Бетке Х. П.* Процесс производства нитрофосфата с использованием непрерывной кристаллизации при прямом охлаждении — процесс «Кемпроект — Бамаг». Второй Международный симпозиум по удобрениям, Киев, 1971, Изд. Укр. НИИНТИ. 40 с.
100. *Беглов В. М. и др.*, Узб. хим. журн., 1972, № 5, с. 23—26. (Кристаллизация $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ из азотнокислотной вытяжки, полученной разложением флотконцентрата фосфоритов Каратау азотной кислотой).
101. *Рошашова Н. Н.*, Хим. пром. за рубежом, 1968, № 8 (68), с. 46—54 (О производстве нитрофосфатов в капиталистических странах).
102. *Позин М. Е.* Технология минеральных солей, удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот. т. 2. Изд. 4-е. Л., «Химия», 1974, с. 793—1556.
103. *Абашкина Т. Ф.* В кн.: Химия — производству. (Основные направления в развитии промышленности минеральных удобрений). Вып. 1. М., «Знание», 1974, с. 92—105. (Производство сложных удобрений на основе азотнокислотной переработки фосфатного сырья).
104. *Позин М. Е. и др.*, Хим. пром., 1972, № 7, с. 510—512. (Получение концентрированных сложных удобрений азотнокислотным разложением фосфатов).
105. *Абашкина Т. Ф. и др.*, «Труды НИУИФ», 1973, вып. 221, с. 121—126. (Разработка способа получения высококонцентрированных водорастворимых удобрений способом азотно-сернокислотного разложения апатита).
106. *Шмульян Е. К. и др.*, Реферат инф. НИУИФ, 1974, вып. 4, с. 8—12. (Разработка способа получения высококонцентрированных водорастворимых сложных удобрений методом азотно-сернокислотного разложения фосфоритов Каратау).
107. *Грачев Д. Г., Гришпипан Л. Б., Бабенко Н. В.*, Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1962, т. 7, № 5, с. 513—520. [Производство и применение комплексных (смешанных и сложных) удобрений].
108. *Васильева Л. В.* В кн.: Химия — производству. (Основные направления в развитии промышленности минеральных удобрений). Вып. 1. М., «Знание», 1974, с. 105—108. (Производство сложно-смешанных удобрений).
109. *Кочетков В. Н. и др.*, Реферат. инф. НИУИФ, 1970, вып. 3—4, с. 12—20. (Производство сложно-смешанных удобрений на Винницком химическом комбинате).
110. *Попов Н. П. и др.*, Реферат. инф. НИУИФ, 1973, вып. 2, с. 7—9. (Сушка сложно-смешанных удобрений).
111. *Малюсов Н. Л.* В кн.: Химия — производству. (Основные направления в развитии промышленности минеральных удобрений). Вып. 1. М., «Знание», 1974, с. 108—112. (Производство сложных удобрений сухим тукосмешением).
112. *Цыпина Э. И.* Экономическая оценка вариантов организации производства жидких комплексных удобрений. В кн.: Вопросы экономической эффективности производства и применения жидких азотных и комплексных удобрений. М., НИИТЭхим, 1974, с. 32—44.
113. *Рило Р. П.*, Хим. пром., 1973, № 2, с. 117—121. (Получение и некоторые физико-химические свойства сложных жидких удобрений на основе экстракционной фосфорной кислоты).
114. *Кочетков В. Н. и др.*, Реферат. инф. НИУИФ, 1974, вып. 7, с. 20—25; Хим. пром., 1975, № 2, с. 107—109. [Влияние примесей металлов (Fe, Al, Mg) и SO_2 на состав и качество жидких комплексных удобрений марки 10—34—0].
115. *Набиев М. Н., Касымова М. А., Абидова Д.* В кн.: Удобрения. Новые исследования жидких и твердых комплексных удобрений, т. 1. Ташкент, «ФАН»,

- 1973, с. 6—15. (Разложение фосфатов азотной кислотой повышенной концентрации).
116. *Набиев М. Н., Касьмова М. А., Мельников Л. Ф.*, Там же, с. 16—26. (Получение жидких сложных удобрений на основе азотнокислого раствора апатитового концентрата, фосфорной кислоты, мочевины и аммиака).
 117. *Скум Л. С., Фридман С. Д.*, Хим. пром., 1971, № 8, с. 588—589. (Исследование системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$).
 118. *Варламов М. А. и др.* В кн.: Тезисы VII Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. Минск, 1970, с. 181—182. (Изучение взаимной растворимости в системе $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при малых содержаниях воды).
 119. *Класен П. В. и др.*, Реферат. инф. НИУИФ, 1975, вып. 7, с. 8—11. (Опыт внедрения процесса гранулирования аммофоса методом окатывания).
 120. *Чакир И. П. и др.*, Хим. пром., 1975, № 8, с. 598—599. (Освоение промышленного производства гранулированного аммофоса).
 121. *Гришаев И. Г. и др.*, Реферат. сборник НИУИФ, 1976, вып. 2, с. 1—4. (Исследование процесса гранулирования аммофоса в аппарате БГС).
 122. *Кармышов В. Ф. и др.*, Реферат. сборник НИУИФ, 1976, вып. 2, с. 5—8. (Получение аммофоса из чилийских фосфоритов в ползаводских условиях).
 123. *Жданов Ю. Ф., Ревзина Н. Я., Уточкина Н. С.*, Хим. пром., 1976, № 4, с. 282—284. (Давление паров воды и аммиака над моноаммонийфосфатом и продуктами его дегидратации).
 124. *Кононов А. В. и др.*, Реферат. инф. НИУИФ, 1974, вып. 12, с. 9—13. (Энтальпии и удельные теплоемкости нитроаммофоски).
 125. *Кононов А. В., Полиевктова Э. Г., Лобачева М. П.*, Реферат. инф. НИУИФ, 1975, вып. 1, с. 13—17. (Динамическая вязкость расплавов, содержащих фосфат аммония, нитрат аммония, хлористый калий и продукты их взаимодействия в присутствии 0,8—1% воды).
 126. *Booth D. H., Vinjard V. S.*, J. Appl. Chem., 1967, v. 17, № 3, p. 30—32. (Динамическая вязкость расплавов фосфатов аммония, нитратов аммония и хлорида калия в равновесных условиях).
 127. *Кононов А. В., Черных В. Я., Стерлин В. Н.*, Реферат. инф. НИУИФ, 1974, вып. 5, с. 8—12. (К вопросу о динамической вязкости плавлен нитроаммофоса и нитроаммофоски).
 128. *Левраш В. И.*, Хим. пром., 1975, № 8, с. 612—615. (Применение многокорпусных выпарных установок в производстве нитрофоса).
 129. *Сарбаев А. Н. и др.*, Хим. пром., 1975, № 6, с. 432—434. (Получение сложных удобрений и кормовых средств нейтрализацией плава карбамид фосфорных кислотами).
 130. *Сарбаев А. Н. и др.*, Хим. пром., 1976, № 3, с. 213—215. (Свойства растворов бесхлорной карбоаммофоски).
 131. *Шахова Н. А., Гришаев И. Г.*, Хим. пром., 1975, № 8, с. 637. (Технико-экономическое сопоставление способов получения гранулированной карбоаммофоски).
 132. *Малахова Н. Н. и др.*, Хим. пром., 1975, № 10, с. 752—755. (Исследование процесса получения жидких комплексных удобрений на основе экстракционной полифосфорной кислоты).
 133. *Кочетков В. Н. и др.*, Хим. пром., 1976, № 2, с. 117—118. (Производство жидких комплексных удобрений марки 10—34—0).
 134. *Кармышов В. Ф.* Обзорная информация НИИТЭхим — НИУИФ, 1975. 66 с. (Химическая переработка низкосортных фосфоритов в фосфорные и комплексные удобрения).
 135. *Кармышов В. Ф. и др.*, «Труды НИУИФ», 1975, вып. 226, с. 233—236. (Нейтрализация упаренной фосфорной кислоты под давлением в производстве аммофоса).
 136. *Корчагин А. В. и др.*, Производство кормовых фосфатов в СССР. М., «НИИТЭхим — ЛепНИИГипрохим, Обзорная информация, 1976. 36 с.
 137. *Дохова А. Н., Кармышев В. Ф., Сидорина Л. В.* Производство и применение аммофоса. М., «Химия», 1977. 237 с.

ТЕХНОЛОГИЯ МИКРОУДОБРЕНИЙ

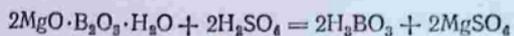
Микроудобрения содержат элементы, применяемые в микроколичествах. Практическое значение в сельском хозяйстве имеют следующие микроэлементы: бор (В), молибден (Мо), медь (Cu), цинк (Zn) и кобальт (Co). При недостатке микроэлементов в почве микроудобрения повышают урожай, улучшают качество растительной продукции и предохраняют растения и животных от ряда заболеваний. Здесь рассмотрены также удобрения, включающие небольшие добавки марганца и других элементов. Потребность растений в микроудобрениях обычно проявляется при удовлетворении их основными питательными веществами (азотом, фосфором, калием) [2,3].

Микроудобрения производятся в виде продуктов, содержащих один из микроэлементов, получают распространение также сложные и смешанные удобрения, содержащие как макро-, так и микроэлементы. Их стандартный состав приведен в табл. II.3 и II.10.

Удобрения, содержащие бор

К односторонним борным удобрениям, выпускаемым в СССР, относятся борная кислота (в чистом виде и в смеси с техническим тальком) и бормагниевое удобрение. Производятся смешанные борсодержащие удобрения: боросуперфосфаты простой и двойной. Организуется производство сложных удобрений (аммофоса и нитроаммофоски), содержащих бор.

Борная кислота (H_3BO_3) получается разложением ашартовых боратов серной кислотой:



После отделения нерастворимого остатка на фильтрах раствор H_3BO_3 и $MgSO_4$ охлаждают в кристаллизаторах. Выпадает кристаллическая борная кислота, отделяемая от маточного раствора на центрифугах. После сушки борная кислота является товарным продуктом.

Зависимость растворимости H_3BO_3 в воде C от температуры показана ниже:

$t, ^\circ C$	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$C, \%$	2,59	3,08	3,59	4,79	6,25	8,02	10,35	12,90	15,75	19,11	23,30

Температура кипения 29,27%-ного (насыщенного) раствора H_3BO_3 103,3 $^\circ C$. Температура плавления H_3BO_3 181 $^\circ C$.

Показатели технологического режима производства H_3BO_3 из ашаритовых боратов [1] приведены ниже:

Состав боратовой руды, %:	
B_2O_3	24,7
MgO	32,4
Норма расхода серной кислоты, % (от стехиометрической на связывание MgO, CaO, Fe_2O_3 и Al_2O_3)	
Концентрация серной кислоты, % H_2SO_4	85
Испарение воды в реакторе, % (от введенной)	75
Степень перехода в раствор, % (от введенных с боратом):	4,5
B_2O_3	98
MgO	98
Температура, $^\circ C$:	
в процессе разложения бората	80—95
кристаллизации борной кислоты	10—25
борной кислоты в сушилке	100
Состав маточного раствора, %:	
B_2O_3	1,2
MgO	7,8
Влажность борной кислоты, %:	
после центрифугирования	6
после сушки	0,5
Выход товарной борной кислоты, содержащей 97% H_3BO_3 , %	78

Расход сырья в т на 1 т товарной борной кислоты приведен ниже:

Боратовая руда (24,7% B_2O_3)	2,80
Серная кислота (100%)	2,25

Бормагннсовое удобрение получается из маточных растворов после кристаллизации борной кислоты, содержащих 2—2,5% H_3BO_3 и 21—24% $MgSO_4$. Маточный раствор является отходом, в нем находится 15—30% борной кислоты от ее содержания в исходном сырье.

Производство бормагннсового удобрения заключается в выпаривании и сушке маточного раствора в распылительной сушилке (см. с. 185). Продукт содержит 13% H_3BO_3 и 14% MgO в водорастворимой форме.

На основе борной кислоты производят порошки, содержащие бор (14—16% H_3BO_3), посредством механического ее смешения с техническим тальком. В этой форме удобно равномерное распределение борной кислоты в почве.

В производстве гранулированного боросуперфосфата борную кислоту смешивают с простым суперфосфатом в процессе его гра-

нулирования. Соотношение В:Р₂О₅ в гранулированном боросуперфосфате 1:100. Расход Н₃ВО₃ на 1 т Р₂О₅ усв. в боросуперфосфате — 62 кг.

Разработан [6] бессточный способ производства гранулированного боросуперфосфата, использованный при получении также и простого суперфосфата (см. с. 129). Организуется выпуск двойного суперфосфата, содержащего бор, который тоже получается смешением с борной кислотой перед гранулированием. Показатели технологического режима и расходные нормы в производстве простого и двойного суперфосфатов с добавками борной кислоты не отличаются от получения этих удобрений без добавок бора (см. гл. VI).

Проектируется [7] выпуск сложного удобрения нитроаммофоски с добавками борной кислоты, а также аммофоса, с содержанием 10% N, 48% Р₂О₅ и 0,5% В. Самым перспективным видом борсодержащего компонента в удобрениях следует считать борную кислоту, как наиболее концентрированную и легкоусвояемую форму В₂О₃.

Удобрения, содержащие молибден

Основным молибденовым удобрением служит молибдат аммония в форме растворимого в воде парамолибдата $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, содержит 52% Мо. Производится из концентрата молибденовых руд, содержащих молибден в виде молибденита (МоS₂) и других минералов.

Выпускаются также порошки, содержащие молибден (9,6—11%), которые получают смешением концентрированного молибдата аммония с техническим тальком.

Перспективными удобрениями, содержащими молибден, являются гранулированный суперфосфат простой и двойной с молибденом и нитроаммофоска с молибденом. В основе получения этих удобрений лежит производство простого и двойного суперфосфата и нитроаммофоски (см. гл. VI и VIII). Молибдат аммония вводится в процессе гранулирования удобрений.

Проектируется [7] организация производства фосфорнокалийных удобрений, смешанных с молибдатом аммония, следующего состава (N:Р₂О₅:К₂О:Мо) 0:14,4:14,4:0,10 и 0:24,7:24,7:0,23.

Установлена [4] хорошая усвояемость растениями молибдена двойного суперфосфата и фосфорно-калийной тукосмеси, состоящей из суперфосфата и хлористого калия (см. с. 310).

Двойной суперфосфат с добавками бора и молибдена. Разработана [10] технология введения бора и молибдена (примерно по 0,2% каждого микроэлемента) в процессе гранулирования двойного суперфосфата. Для уменьшения потерь бора в виде летучих соединений со фтором, попадающих после очистки газовых выхло-

пов в сточные воды, рекомендовано подавать бор в форме сухой борной кислоты, а молибден с раствором молибдата аммония на увлажнение шпхты.

Удобрения, содержащие медь

В качестве медного удобрения применяется водорастворимый медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (технический и порошок — смесь с тальком). Медный купорос — удобрение содержит 23,4—24% меди, а в порошке — 5,6—6,4% меди.

На основе медного купороса будет выпускаться [7] **меднокалийное удобрение**, получаемое смешением хлористого калия с медным купоросом и гранулированием смеси прессованием (см. с. 224). Медно-калийное удобрение содержит 56,8% K_2O и около 1% меди.

Медный купорос производится преимущественно из медного лома и отходов медеобработывающей промышленности растворением в серной кислоте башенным способом. Основные стадии производства: очистка меди, гранулирование, растворение в серной кислоте, кристаллизация медного купороса.

Медным удобрением являются также **пиритные (колчеданные) огарки** — отход производства серной кислоты. Средний состав пиритных огарков [7] уральских медно-колчеданных руд: 0,36—0,44% Cu , 45—47% Fe , 0,38—0,54% Zn и 115—359 г/т Co .

Медь в пиритных огарках содержится преимущественно (примерно на 75%) в водонерастворимой форме. Установлено [7], что растениям доступна водорастворимая — сульфатная и частично сульфидная медь пиритных огарков. Окись и закись меди пиритных огарков растения не усваивают.

Зависимость растворимости медного купороса в воде C от температуры показана ниже:

$t, ^\circ\text{C}$	$C, \%$	$t, ^\circ\text{C}$	$C, \%$	$t, ^\circ\text{C}$	$C, \%$
0	12,9	40	22,8	80	34,9
15	16,2	50	25,1	90	38,9
25	18,7	60	28,1	100	42,4
30	20,3	70	31,4		

Удобрения, содержащие цинк

Цинковым удобрением является водорастворимый сернокислый цинк $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Растворимость ZnSO_4 в воде:

$t, ^\circ\text{C}$	39	50	60
$C, \%$	41,2	43,1	43,4

Выпускается это удобрение в виде концентрированного продукта (21,8—22,5% Zn) и в смеси с тальком, содержащей 8,1—9,9% Zn .

Из отходов производства цинковых белил изготавливается цинковое полимерное удобрение ПМУ-7 следующего примерного состава [7]: 25,0% Zn, 0,4% Mn, 0,4% CuO, 1,0% MgO, 13,0% FeO. Проектируется [7] выпуск аммофоса состава (N:P₂O₅:K₂O:Zn) 10:46:0:1,4 (цинк будет вводиться в виде сульфата).

Кобальт как микроэлемент

Кобальтовые удобрения в СССР еще не выпускаются. В качестве удобрений могут служить водорастворимые соли кобальта: сульфат CoSO₄ и хлорид CoCl₂. Намечается выпуск двойного суперфосфата и нитроаммофоски с добавлением солей кобальта. Проектируемый состав нитроаммофоски (N:P₂O₅:K₂O:Co) 17:17:17:0,1.

Кобальт содержится в фосфоритной муке (6,7—10,6 мг/кг) и в суперфосфате из фосфорита Каратау (10,6 мг/кг) [7].

Удобрения, содержащие другие элементы

В качестве марганцевого удобрения применяют марганцевые шлаки — отходы мокрого обогащения марганцевых руд и бедные марганцевые руды. Марганцевое удобрение содержит 9% Mn в виде нерастворимого в воде карбоната — двуокиси марганца MnO₂.

Выпускается марганцированный гранулированный суперфосфат. Его изготавливают добавляя к простому суперфосфату 10—15% марганцевого концентрата, содержащего 35—40% Mn.

Водорастворимым марганцевым удобрением является сульфат марганца MnSO₄·5H₂O. Растворимость MnSO₄ в воде составляет при 10 °C — 37,4%; при 20 °C — 38,6%. Сульфат марганца выпускается в форме продукта, содержащего 70% MnSO₄, и в смеси с тальком, содержащей 18—22% MnSO₄.

Сульфат марганца получается растворением в серной кислоте карбонатных марганцевых руд или восстановленного до закиси марганца MnO пиролизита. Водорастворимое марганцевое удобрение является более эффективным по сравнению с концентратом марганцевых руд [4], поэтому намечается выпуск марганцированного суперфосфата с добавлением технического сульфата марганца. Удобрение будет содержать 1,5—2% Mn и 20% P₂O₅ усв. Проектируется [7] также организовать производство аммофоса состава: 10% N, 45% P₂O₅, 2,9% Mn (марганец будет вводиться в виде сульфата).

Состав (в %) полного удобрения с микроэлементами (ТУ РСТ Латв. ССР 366—72) приведен ниже:

N, не менее	7,5—8	Co	0,01—0,05
P ₂ O ₅ , не менее	7,5—8	Zn	0,17—0,12
K ₂ O, не менее	12—14	Cu	0,17—0,04
MgO	1,0	Fe	0,24
Mo	0,01—0,005	Mn	0,02—0,18

Удобрения из смеси травильных растворов и основных металлургических шлаков [8]. В результате обработки основных металлургических шлаков различными травильными растворами получены удобрения следующего состава, %:

Состав	Mn	Ni	Zn	Co
I	5,70	0,14	0,08	0,03
II	3,80	0,20	0,04	0,04

Удобрения из сточных вод изо-бромных производств [9]. Разработан процесс извлечения микроудобрений следующего состава: 0,52% Mn, 0,2% B, 0,02% Si, 0,012% S.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин Л. Е. Производство борной кислоты, бора и бромной руды. М., Госхимиздат, 1950. 111 с.
2. Каталимов М. В. Микроэлементы в микроудобрениях. М., «Сельхозгиз», 1965. 330 с.
3. Каталимов М. В. В кн.: Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей. М., «Наука», 1966, с. 302—305 (О совершенствовании формы микроудобрений).
4. Микроудобрения. «Труды НИИИФ», 1970, вып. 207, с. 5—174.
5. Соколовский А. А., Яцке Е. В. Технология минеральных удобрений в СССР. М., «Химия», 1971. 456 с.
6. Копылов В. А. и др., Хим. пром., 1973, № 4, с. 274 (Безводный способ производства гранулированного суперфосфата).
7. Кольчугина В. В., Кузина К. И., Усачев Г. П. Производство и применение микроудобрений в СССР и за рубежом. М., изд. ВНИИПИ сельского хозяйства, 1975. 91 с.
8. Елисева Т. Н., Дыбина П. В. Тезисы докладов VIII Всесоюзного науч. симпозиума по технологии неорганич. веществ и минеральн. удобрений. Омск, 1972, с. 18—19. (Исследование процесса взаимодействия травильных растворов и основных металлургических шлаков с целью получения микроудобрений). Тезисы докладов X Всесоюз. науч. межвузовской конференции по технологии неорганических веществ и минеральн. удобрений. Днепропетровск, 1974, с. 13—14. (Исследование процесса получения микроудобрений из смесей травильных растворов и основных металлургических шлаков).
9. Немцова В. Г. Получение комплексных микроудобрений из сточных вод изо-бромных производств. М., ВЗПИ. Кандидатская диссертация, 1968.
10. Трубицына Г. Я. и др. Производство двойного гранулированного суперфосфата с добавками бора и молибдена, Хим. пром., 1976, № 1, с. 29—30.

ПРОИЗВОДСТВО, ПОСТАВКИ И ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ В СССР

ОБЩИЕ ДАННЫЕ ПО ПРОИЗВОДСТВУ УДОБРЕНИЙ*

Промышленность минеральных удобрений в России до Великой Октябрьской социалистической революции практически не существовала.

Азотные и калийные удобрения почти не производились, только на коксохимических заводах получали в небольшом количестве (13—14 тыс. т) сульфат аммония. На небольших заводах вырабатывался суперфосфат на импортных фосфоритах; в 1913 г. его было выпущено 67 тыс. т. Работали фосфоритно-размольные заводы на базе мелких месторождений фосфоритов; фосфоритной муки было произведено лишь 7,9 тыс. т. Богатые подольские фосфориты вывозились по дешевой цене (45 коп. за пуд) за границу и возвращались обратно в Россию в виде готового суперфосфата.

Общее производство минеральных удобрений в 1913 г. (в современных границах СССР) составляло 89 тыс. т, в условных единицах, в том числе азотных 13,8 тыс. т и фосфорных 75,2 тыс. т, что в пересчете на действующие (питательные) вещества составляет 17 тыс. т. В 1913 г. в России потреблялось 188 тыс. т минеральных удобрений в натуре, или 42,5 тыс. т в пересчете на действующие вещества, из которых 25,5 тыс. т импортировались.

Почти во всех районах России сельское хозяйство велось экстенсивным путем, что приводило к очень низкой урожайности зерновых культур: в 1913 г. она составила лишь 8,2 ц/га. В странах Западной Европы за счет широкого применения минеральных удобрений (до 0,64 ц/га против 0,036 ц/га в России) урожайность зерновых (пшеницы) достигала 23 ц/га — в Германии и 18—20 ц/га — во Франции.

В. И. Ленин, придавая большое значение роли минеральных удобрений в повышении урожайности сельскохозяйственных культур

* Данные о производстве минеральных удобрений приводят в пересчете на 100%-ное содержание питательных веществ и в условных единицах, т.е. в пересчете на условное содержание действующих веществ: по азотным удобрениям — на 20,5% N, по калийным — на 41,6% K₂O, по фосфорным — на 18,7% P₂O₅, по фосфоритной муке — на 19% P₂O₅, по борным и бормагниевым удобрениям — на 9% H₃BO₃ (см. Приложения I и II).

тур, в 1914—1915 гг. писал: «Данные о расходах на удобрение и о стоимости орудий и машин служат самым точным статистическим выражением степени интенсификации земледелия»*.

В СССР промышленность минеральных удобрений создавалась заново. С этой целью была подготовлена сырьевая база для производства фосфорных и калийных удобрений. Наряду с этим разрабатывалась технология минеральных удобрений и проводились широкие агрохимические исследования для использования различных видов удобрений в соответствующих сельскохозяйственных районах страны.

По указанию В. И. Ленина в марте 1920 г. была организована научно-промысловая комиссия для исследования Севера [1]. Были открыты мощные залежи хибинских апатитов. Разведка месторождения велась Академией наук СССР и Научным институтом по удобрениям (НИУ). В первые годы Советской власти и в первой пятилетке НИУ было разведано большое число месторождений фосфоритов в Европейской части СССР: подмосковные (егорьевские), верхнекамские, брянские, щигровские и др. Из-за невысокого качества эти фосфориты используются для производства фосфоритной муки.

На базе хибинских апатитов, освоенных в 1932 г., открытых и разведанных месторождений фосфоритов в Центральной части СССР, Южном Казахстане (1936 г.), в Прибалтике (Кингисеппское месторождение освоено в 1964 г.) и других месторождений фосфоритов создавалась крупнейшая сырьевая база, обеспечивающая широкое производство фосфорных и комплексных фосфорсодержащих удобрений.

Отсутствие разведанных сырьевых источников для производства калийных солей вынуждало долгое время использовать импортные калийные удобрения. В 1925 г. АН СССР в районе Соликамска (Пермская обл.) были разведаны громадные залежи калийных солей, в 1932 г. на базе этого месторождения сооружен первый Березниковский калийный комбинат. В послевоенные годы на базе нового месторождения калийных солей в БССР начато производство продукции на Первом Солигорском калийном комбинате. Позднее калийная база расширилась за счет месторождения калийных солей в Прикарпатье—Калушского и Стебниковского.

Наряду с фосфатной и калийной промышленностью начала создаваться азотная промышленность. Производство синтетического аммиака было впервые организовано в 1927 г. на Чернореченском химзаводе, а в 1929 г. были развернуты работы по строительству первого крупного азотного завода в Березниках. В последующие годы азотная промышленность расширяется за счет строительства ряда азотно-туковых заводов и комбинатов (Горловского, Днепродзержинского и др.). Азотно-туковые предприятия впервые в мире начали выпускать аммиачную селитру. Инициатива созда-

* Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 27, с. 159—160.

ния этого производства принадлежит основоположнику советской агрохимии Д. Н. Прянишникову.

После 1932 г. промышленность минеральных удобрений развивается быстрыми темпами не только благодаря строительству новых предприятий, но и в результате расширения действующих заводов. Интенсивное развитие туковой промышленности в предвоенные годы по выражению Д. Н. Прянишникова послужило хорошей основой «для химизации земледелия».

По масштабам производства туковая промышленность СССР в 1941 г. занимала четвертое место в мире. В период Великой Отечественной войны многие туковые заводы были разрушены, часть из них пришлось переключить на обслуживание фронта. Производство удобрений снизилось: по азотным удобрениям на 50%, по фосфорным на 60%.

В послевоенное время в очень короткий срок туковая промышленность была не только восстановлена, но и модернизирована на высокой технической основе [2, 3]. Предвоенный уровень производства минеральных удобрений был превзойден в 1948 г. В эти годы промышленность минеральных удобрений развивалась ускоренными темпами за счет строительства новых туковых заводов и комбинатов.

Отечественная промышленность минеральных удобрений по объему производства уже с 1962 г. занимает первое место в Европе и второе место в мире после США, намного опередив ФРГ, Францию, Японию, Англию. В девятой пятилетке (1973 г.) СССР по объему производства минеральных удобрений вышел на первое место в мире (17,4 млн. т NPK), значительно опередив США (16,5 млн. т NPK). В 1975 г. производство удобрений в СССР достигло 22 млн. т NPK, а в США — 17,0 млн. т NPK.

Советский Союз из страны импортирующей стал страной экспортирующей фосфатное сырье [4, 5]. Данные по экспорту апатитового концентрата СССР [6] приведены ниже:

Годы	1970	1973	1974	1975
Экспорт ап. конц. тыс. т в натуре	5600	6600	5995	5830

Из страны импортирующей удобрения СССР стал страной экспортирующей удобрения. Экспорт минеральных удобрений СССР [6] (в тыс. т в натуре) представлен ниже:

Показатели	1970 г.	1973 г.	1974 г.	1975 г.
Азотные удобрения				
всего	1023,8	975,1	1520,6	1311,7
сульфат аммония	828,8	867,3	873,7	702,0
селитра аммиачная	138,8	105,9	105,0	108,7
карбамид гран.	—	—	540,2	499,2
Фосфорные удобрения				
всего	709,9	493,8	518,3	529,0
суперфосфат	650,6	493,1	512,5	492,4
Калийные соли, всего	3100	4800	5579,8	5985,6

Производство минеральных удобрений (включая кормовые фосфаты), в СССР (в тыс. т) по видам [7, 8] представлено ниже:

Удобрения	1940 г.	1960 г.	1971 г.	1972 г.	1973 г.	1974 г.	1975 г.
В действующих веществах ($N+P_2O_5+K_2O$)							
Азотные	199	1003	6055	6551	7241	7856	8535
Фосфорные	253	912	2772	2929	3236	3868	4452
Фосфоритная мука	73	1084	1030	1011	1025	1034	1059
Калийные	221	280	4807	5433	5918	6586	7944
Борные	—	2	6	7	9	8	8
Всего	746	3281	14670	15931	17429	19352	21998
В условных единицах (20,5% N; 18,7% P_2O_5 ; 41,6% K_2O)							
Азотные	972	4892	29530	31945	35310	38308	41628
Фосфорные	1404	4878	14826	15663	17305	20683	23816
Фосфоритная мука	382	1473	5420	5319	5395	5442	5573
Калийные	532	2606	11556	13061	14224	15832	19097
Борные	—	18	66	78	98	92	88
Всего	3290	13867	61398	66066	72332	80357	90202

Производство минеральных удобрений на душу населения в СССР (в кг $N+P_2O_5+K_2O$ на 1 человека) показано ниже:

1913 г.	1940 г.	1970 г.	1972 г.	1973 г.	1974 г.	1975 г.
0,1	3,9	54	64	70	77	86

В 1940 г. производство удобрений было сосредоточено в двух республиках: РСФСР и УССР, на долю которых приходилось 98% всего их выпуска. В послевоенные годы производство удобрений начало создаваться в различных районах и в настоящее время удобрения производятся почти во всех союзных республиках.

Динамика производства минеральных удобрений (включая кормовые фосфаты) в республиках СССР (в тыс. т условных единиц) показана ниже:

Республика	1940 г.	1960 г.	1970 г.	1972 г.	1973 г.	1974 г.	1975 г.
РСФСР	2164	7164	27277	31341	33797	36771	42444
Украинская ССР	1012	3853	11541	13023	14052	16349	18265
Белорусская ССР	13	—	6120	8105	9001	9873	11033
Узбекская ССР	2	1121	4091	4920	5351	5801	6132
Казахская ССР	—	427	1957	3348	4186	5334	5822
Грузинская ССР	—	247	467	560	648	672	696
Азербайджанская ССР	—	—	580	624	754	853	896
Литовская ССР	—	—	1168	1640	1862	1977	2111
Латвийская ССР	47	324	—	—	—	—	—
Таджикская ССР	—	—	252	324	373	387	406
Армянская ССР	—	211	253	345	393	400	401
Туркменская ССР	—	—	368	404	402	397	431
Эстонская ССР	—	465	1326	1432	1513	1543	1565

Наряду с ростом производства минеральных удобрений повышается среднее содержание питательных веществ:

Год	N	P ₂ O ₅ *	K ₂ O	Всего	Всего без фосфоритной муки
1960	7,8	9,1	8,4	25,3	27,9
1970	12,5	8,1	9,4	30,0	31,2
1971	13,1	8,2	10,2	31,5	33,2
1972	13,2	7,9	11,0	32,1	33,7
1973	13,0	8,5	12,1	33,6	34,8
1974	14,3	9,0	12,2	35,5	36,2
1975	14,2	8,7	13,1	36,0	37,1
1980 (прогноз)	15,7	11,1	13,2	40,0	42—43

* Включая фосфоритную муку.

При освоении мощностей, которые должны быть введены в 1976—1980 гг., концентрация питательных веществ может повыситься до 40—45% NPK [16].

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Азотные удобрения

Сырьевая база. Азотная промышленность, в частности производство азотных удобрений, базируется на синтезе аммиака.

Источником элементарного азота является только атмосферный воздух, запасы которого неисчерпаемы. Водород для синтеза аммиака получают на основе твердого топлива (кокс, уголь, антрацит), жидкого топлива (нефть, мазут и другие жидкие углеводороды), газообразных углеводородов (природный газ, нефтяной и др. газы), воды, которая подвергается электролизу [9]. В настоящее время как в СССР, так и в зарубежных странах для получения водорода используется, главным образом, природный газ, а также попутные нефтяные газы, газы нефтепереработки и др. Изменение структуры сырьевой базы азотной промышленности в СССР [10] показано ниже:

Годы	Природный и попутный газ	Коксовый газ	Кокс и уголь	Прочие
1958	0,6	35,4	44,9	19,1
1963	49,2	20,2	20,1	10,5
1966	63,0	17,0	14,0	6,0
1970	72,3	14,2	10,4	3,1
1975	79,6	12,7	5,7	2,0
1980 (прогноз)	92,2	5,3	1,5	1,0

Мощность отдельных агрегатов аммиачного производства увеличилась от 30—40 тыс. т до 100—130 тыс. т в год, а в последнее десятилетие она достигла 450 тыс. т/год (1300 т в сутки), что снизило себестоимость аммиака и удельные капиталовложения в его производство на 30—40%. Проектируются аммиачные заводы мощ-

ностью до 1500 т сутки или 500 тыс. т/год аммиака, такая мощность может дать годовую экономию эксплуатационных затрат 15 млн. руб., а по капиталовложениям — до 25 млн. т [11].

Производство азотных удобрений [10—12]. В СССР, как и в других странах, выпускались азотные удобрения с низким содержанием азота 14—20% N. Первым твердым концентрированным азотным удобрением, получившим широкое применение в СССР по предложению Д. Н. Прянишникова, явилась аммиачная селитра, содержащая 33—34% N.

Средняя мощность цехов аммиачной селитры достигла 420 тыс. т в год, а максимальная — 846 тыс. т. Ведутся исследовательские работы по созданию цехов аммиачной селитры мощностью 1500 т продукта в сутки, или 500 тыс. т в год, что позволит снизить себестоимость аммиачной селитры на 5—8% и сократить капиталовложения на 15—20%. Агрегат такой же мощности для выпуска карбамида намечается пустить в эксплуатацию к 1980 году [11].

За последние два десятилетия расширилось производство сульфата аммония. В настоящее время его получают в качестве побочного продукта производства не только коксохимической промышленности, но и производства акрилатов, капролактама и т. д.

Несмотря на абсолютный рост выпуска сульфата аммония, удельный вес этого удобрения (как низкоконцентрированного — содержит 20—21% N) в общем объеме производства азотных удобрений снижается. Значительную роль в ассортименте азотных удобрений за последние 10—15 лет стал играть карбамид (мочевина) — самое концентрированное твердое одностороннее азотное удобрение, содержащее 45—46% N. Карбамид используется не только как азотное удобрение, но и как кормовое средство в животноводстве (его применяют также в производстве пластических масс).

В относительно больших количествах используется как азотное удобрение аммиачная вода, содержащая 20—21% N.

Общее производство азотных удобрений в СССР с 0,4 млн. т в 1950 г. возросло до 8,5 млн. т N в 1975 г., т. е. увеличилось почти в 20 раз. За этот период значительно изменилась структура производственного ассортимента азотных удобрений, что видно из приведенных ниже данных (в %):

Удобрения	1950 г.	1960 г.	1970 г.	1975 г.	1980 г. (прогноз)
Аммиачная селитра	80,2	73,3	45,0	44,7	40,1
Карбамид	0,3	2,1	27,3	25,9	27,1
Сульфат аммония	19,5	17,9	7,3	6,8	5,1
Аммиачная вода	—	2,8	14,4	10,9	7,1
Сложные удобрения (азотная часть)	—	—	5,0	10,7	19,3
Прочие	—	3,9	1,0	1,0	1,3
Всего	100	100	100	100	100

Сырьевая база. Фосфатное сырье в СССР, перерабатываемое на фосфорные удобрения, представлено апатитами, фосфоритами и комплексными апатитсодержащими рудами.

Основным фосфатным сырьем в СССР являются апатито-нефелиновые руды, промышленные залежи которых находятся в Хибинах (Кольский полуостров). Апатито-нефелиновые руды содержат 13—19% P_2O_5 , из которых после обогащения методом флотации получают концентрат, содержащий 39,4% P_2O_5 . Известны залежи апатитов на Ошурковском месторождении в Бурятской АССР, здесь апатит содержит 3,5—4,5% P_2O_5 , обогащенный — 35% P_2O_5 . Промышленные запасы комплексных апатитсодержащих руд известны также в Мурманской области (Ковдорское месторождение), в Свердловской области (Волоковское месторождение), в Иркутской области (Белозименское) и т. д. Содержание P_2O_5 в рудах этих месторождений колеблется в пределах 1—11,7%. Апатитовый концентрат содержит 35—36% P_2O_5 . Общие балансовые запасы апатитов и апатитов в комплексных рудах исчисляются в 4,5 млрд т. Промышленным фосфатным сырьем являются также фосфориты, запасы которых составляют 4 млрд т. Месторождения фосфоритных руд представлены несколькими типами: желваковыми (50,8%), ракушечниковым (3,4%), микрозернистым (41,4%) и остаточно-метасоматическим — 4,4%.

Фосфориты желваковые различных месторождений (Вятско-Камское, Полпинское, Егорьевское, Актюбинское) содержат P_2O_5 от 5—15%, обогащенные руды содержат 18—29% P_2O_5 . Некоторые из них используются после размол в виде фосфоритной муки.

Фосфориты, представленные ракушечниковыми рудами (Кингисеппские, Маарду, Тоолсе и др., находящиеся в Прибалтике) содержат 6—12% P_2O_5 ; обогащенные руды флотационным методом содержат 28% P_2O_5 . Этот концентрат пригоден для получения фосфорных удобрений химическим путем.

Фосфориты микрозернистые (пластовые), сконцентрированные в бассейне Каратау Казахской ССР, являются второй крупной фосфатной базой СССР; руды содержат 11—30% P_2O_5 . Из известных 12-ти участков месторождения Каратау эксплуатируются три — Чулактау, Аксай и Джанатас, где запасы достигают 1,5 млрд т. Около 70% фосфатных ресурсов Каратау, а также основные запасы руд остаточно-метасоматического типа содержат 14—23% P_2O_5 .

Фосфоритные месторождения Белкинское (Западная Сибирь), Телекское (Красноярский край) намечаются к использованию для электротермической переработки в желтый фосфор.

В настоящее время более 80% всех фосфорных удобрений в СССР вырабатывается из апатитового концентрата [13, 14].

На базе Хибинского месторождения апатитов выпускается 15 млн. т апатитового концентрата в год; предполагается дальнейшее увеличение его выпуска. На апатитовом концентрате работают

почти все суперфосфатные заводы страны. Суперфосфатные заводы Средней Азии с 1968 г. переведены на использование только фосфоритов Каратау; это дало возможность прекратить перевозку на расстоянии 5—6 тыс. км апатитового концентрата от Кирова до заводов, расположенных в Средней Азии [5].

Производство фосфорных удобрений [10—14]. В СССР в настоящее время из простых фосфорных удобрений выпускаются простой и двойной суперфосфат, фосфоритная мука и фосфатшлак. Наряду с односторонним удобрением в конце 8-й пятилетки начал выпуск фосфорсодержащих сложных удобрений, а с 1971 г. и сложно-смешанных удобрений.

До 1960 г. единственным видом водорастворимым фосфорным удобрением был простой суперфосфат, около 85—90% которого производилось из апатитового концентрата.

Технический прогресс в области фосфорных удобрений нашел свое выражение в замене простого суперфосфата с содержанием 20% P_2O_5 на двойной суперфосфат, содержащий 45—47% P_2O_5 (однако простой суперфосфат даже после 1975 г. в ассортименте фосфорных удобрений СССР будет играть значительную роль). Уменьшение удельного веса простого суперфосфата с одновременным переходом на концентрированные фосфорсодержащие удобрения связано с ростом производства фосфорной кислоты. Перспективным является полугидратный способ, который позволяет получать фосфорную кислоту концентрации до 36—45% P_2O_5 вместо 28—32% P_2O_5 , что повышает производительность установки фосфорной кислоты на 25%. Концентрация фосфорных удобрений может быть повышена при использовании полифосфорной кислоты, содержащей 72—80% P_2O_5 . С 1964 г. расширение производства фосфорсодержащих удобрений осуществлялось путем строительства и ввода в эксплуатацию заводов двойного суперфосфата и сложных удобрений. Производство двойного суперфосфата освоили Красноуральский, Воскресенский, Волховский, Уваровский, Гомельский и другие заводы.

Вступили в строй несколько цехов сложных фосфорсодержащих удобрений на Джамбулском, Новомосковском и других заводах.

В связи с началом производства концентрированных удобрений значительно изменилась структура ассортимента фосфорсодержащих удобрений (в %):

Удобрения	1950 г.	1960 г.	1970 г.	1975 г.	1980 г. (прогноз)
Простой суперфосфат	100	96,2	65,0	42,9	17,7
Двойной суперфосфат	—	—	21,6	16,4	19,0
Фосфатшлак	—	—	1,9	1,1	0,6
Сложные (фосфорная часть)	—	3,8	11,5	39,6	62,7
Всего	100	100	100	100	100

Фосфоритная мука используется непосредственно как трудно-растворимое удобрение. Она содержит 20—29% P_2O_5 и выпускается шестью фосфоритно-размольными заводами и Воскресенским химкомбинатом (данные приведены в тыс. т в пересчете на 19% P_2O_5):

1960 г.	1970 г.	1973 г.	1975 г.	1980 г. (прогноз)
1473	5709	5395	5573	≈4000

Калийные удобрения

Сырьевая база [10—14]. Сырьем для производства калийных удобрений являются природные калийные соли. Промышленные залежи калийных солей сосредоточены в Европейской части СССР и в Средней Азии.

Общие запасы калийных солей в СССР к началу 1971 г. оценивались почти в 28 млрд. т. Запасы основной сырьевой базы—Верхнекамского месторождения—более чем 12 млрд. т [10].

Крупнейшим месторождением калийных солей является Верхнекамское в районе Соликамска (Пермской обл.) его освоение началось в 1932 г. Позднее калийная база расширилась за счет Приуральяских месторождений—Калуш-Голынского, Стебниковского и др. месторождений УССР.

Открытые в Белоруссии Старобинское и Петроковское месторождения являются второй крупной базой калийных солей в СССР. В последние годы в Туркменской ССР осваиваются Карлюкское и Турбататанское месторождения калийных солей.

Все известные месторождения калийных солей в СССР группируются в два основных типа: хлоридные (92% запасов) и сульфатные. К хлоридным калийным удобрениям относятся хлористый калий, смешанные соли, силвинит (молотый), к сульфатным—сульфат калия, калимагnezия, ханнит, калийно-магниевый концентрат и др.

Хлоридные калийные удобрения выпускаются на базе Верхнекамского и Старобинского месторождений, сульфатные—Стебниковского и Калуш-Голынского месторождения. С освоением месторождения калийных солей в Туркмении будет создана база для снабжения калийными удобрениями всех среднеазиатских республик и тем самым отпадает необходимость перевозить из Соликамска или Белосторка калийные удобрения в Среднюю Азию на расстояниях 8—9 тыс. км.

Техническим прогрессом в добыче калийных солей является новый процесс—подземное выщелачивание солей. Считают, что подземным выщелачиванием на Карлюкском месторождении в Средней Азии может быть получено 1 млн. т калийных солей. Экономический эффект по сравнению с шахтным методом составит более 1 млн. рублей [14, 15].

Калийные удобрения получают также в виде отхода на титано-магниевых комбинатах. Выпускаемый хлористый калий—«элек-

тролит» по составу близок к 40%-ной калийной соли, но богаче по содержанию магния и микроэлементов. Один из комбинатов производит свыше 46 тыс. т «электролита» в год.

В последние годы большое внимание уделяется улучшению качества хлористого калия. Организуется его выпуск в гранулированном и крупнокристаллическом виде; в 1975 г. доля этих видов продукта составляла 31%, а в 1980 г. достигнет 100% [15].

Проблема обеспечения сельского хозяйства бесхлорными формами простых и комплексных удобрений ожидает своего решения в текущей пятилетке.

Изменение структуры производства калийных удобрений (в %) показано ниже:

Удобрения	1950 г.	1960 г.	1970 г.	1973 г.	1975 г.	1980 г. (проект)
Хлористый калий	91,0	48,5	60,4	80,0	83,3	77,5
Калийные соли (смешанные)	—	42,5	27,8	11,1	5,4	4,1
Сульфат калия	—	—	—	0,3	1,3	1,5
Каннит	4,0	5,7	5,7	3,2	1,6	—
Калимагнезия	2,1	—	—	2,2	1,4	1,4
Хлористый калий — электролит	—	—	—	—	1,6	0,7
Сложные (калийная часть)	—	—	2,3	2,3	4,4	14,8
Прочие	2,9	3,3	3,8	0,9	1,0	—
Всего	100	100	100	100	100	100

Комплексные удобрения

К комплексным удобрениям относятся сложные, двойные-тройные и смешанные удобрения, содержащие на одном или нескольких питательных веществах. Целесообразность применения комплексных гранулированных удобрений определяется тем, что достигается существенная экономия на таре, транспорте, что особо важно при дальних перевозках, облегчается трудоемкий сельскохозяйственный процесс внесения удобрений. Например, по подсчетам специалистов стран — членов СЭВ, применение комплексных удобрений обеспечивает снижение трудовых затрат на 50% и даже повышение урожайности сельскохозяйственных культур на 10 процентов.

Наиболее передовым направлением является совершенствование производства сложных удобрений (на раздельных видах фосфатного сырья) на основе фосфатов аммония: аммофоса, диаммофоса, нитроаммофоса, нитроаммофоски, а также нитрофосфатов (нитрофос, нитрофоска) с высокой концентрацией действующих веществ и высоким процентом водорастворимой пятиокиси фосфора, что соответствует требованиям сельского хозяйства. Наряду с этим, в задачу технического прогресса входит освоение в промышленном масштабе наиболее совершенных видов сложных удобрений с использованием карбамида, что обеспечивает высокую концентрацию питательных веществ (до 60%).

Удельный вес производства концентрированных простых и сложных удобрений постоянно повышается (данные в %):

Удобрения	1963 г.	1970 г.	1975 г.	1980 г. (прогноз)
Простые	57,3	62,4	66,2	58,0
Сложные	1,4	4,6	13,9	30,0
Всего	58,7	67,0	80,1	88,0

При использовании полифосфорной кислоты с содержанием 70—79% P_2O_5 могут быть получены полифосфаты аммония, которые содержат 65—75% $N-P_2O_5$ (15—62—0, 15—60—0 и др.) против 57—60% в традиционных фосфатах аммония.

Производство сложных удобрений с содержанием от 45—50% до 60—65% действующих веществ начало развиваться в 60-х годах. В 1975 г. сложные удобрения выпускаются на многочисленных заводах (Уваровском, Воскресенском, Куйбышевском, Гомелевском, Невинномысском, Алмалыкском, Джембулском и в других). Общее производство сложных удобрений (аммофос, нитроаммофоска, нитроаммофос, нитрофоска и нитрофос) достигает более 2 млн. т в пересчете на действующие вещества.

Из сложных удобрений большая доля приходится на удобрения, получаемые на основе фосфорной кислоты — аммофос, нитроаммофос и нитроаммофоску, что видно из следующих данных (в %):

Удобрение	1963 г.	1971 г.	1975 г.	1980 г. (прогноз)
Аммофос, нитроаммофос, нитроаммофоска	100	60,5	64,0	73,6
Нитрофос и нитрофоска	—	39,5	36,0	26,4

К 1980 г. доля сложных удобрений составит 30% от общего производства минеральных удобрений.

Организовано производство сложно-смешанных удобрений на трех заводах (Винницком химкомбинате, Гомелевском и Кедайишском заводах), общее производство которых в 1975 г. составило 65,5 тыс. т в пересчете на питательные вещества.

Производство жидких комплексных удобрений (ЖКУ) получит большое развитие в десятой пятилетке, в 1980 г. их выпуск составит по прогнозу 3,64 млн. т в условных единицах.

ПОСТАВКИ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ СЕЛЬСКОМУ ХОЗЯЙСТВУ

Применение минеральных удобрений в сельском хозяйстве СССР увеличилось с 1,26 в 1950 г. до 2,62 млн. т действующих веществ в 1960 г. В период 1971—1975 гг. оно возросло с 11,4 до 17,1 млн. т.

В годы 10-й пятилетки намечено обеспечить удобрением сельского хозяйства повысить с 19,0 до 25,5 млн. т действующих веществ, что составит в пересчете на условные единицы 72—115 млн. т. Поставки минеральных удобрений по годам и видам приведено в табл. X.1.

Таблица X.1

Поставки минеральных удобрений (без кормовых фосфатов) сельскому хозяйству (в тыс. т)

Годы	Азотные	Фосфорные		Калийные	Европие	Иные
		растворимые	фосмука			

В действующих веществах

1940	162	256	90	219	—	727
1960	769	823	265	766	1	2624
1971	5182	2442	934	2788	6	11352
1972	5606	2612	904	3238	7	12367
1973	6224	2731	901	3605	9	13470
1974	6696	3276	884	3708	8	14572
1975	7339	3829	899	4988	8	17063

В условных единицах

1940	789	1371	473	526	—	3159
1960	3749	4403	1392	1842	18	11404
1971	25279	13057	4916	6703	65	50020
1972	27346	13968	4756	7784	78	53932
1973	30361	14606	4740	8667	98	58472
1974	32665	17520	4650	8914	92	63841
1975	35798	20478	4731	11991	86	73084

Распределение поставок минеральных удобрений по союзным республикам (в действующих веществах и в условных единицах) общих и отдельно азотных, фосфорных, фосфоритной муки калийных приведено в табл. X.2.

Изменение соотношения действующих веществ в зависимости от состава поступающих в сельское хозяйство минеральных удобрений показано ниже:

1950 г.	1960 г.	1970 г.	1975 г.	1980 г. (прогноз)
1:1,73:1,37	1:1,42:1,00	1:0,69:1,58	1:0,78:0,73	1:0,92:0,73

Возрастающий рост поставок минеральных удобрений сельскому хозяйству позволил увеличить применение минеральных удобрений с 12,2 кг действующих веществ на гектар пашни в 1960 г. до 76,7 кг/га в 1975 г. (табл. X.3).

Поставки минеральных удобрений сельскому хозяйству по союзным республикам* [8]

Республика	Поставки в тыс. т действующих веществ (N, P ₂ O ₅ , K ₂ O)					Поставки в тыс. т условных единиц (20,5% N, 18,7% P ₂ O ₅ , 41,6% K ₂ O)				
	1960 г.	1971 г.	1973 г.	1974 г.	1975 г.	1960 г.	1971 г.	1973 г.	1974 г.	1975 г.
Все виды удобрений										
РСФСР	867	4891	5853	6271	7708	3658	21476	25336	27799	33047
Украинская ССР	482	2410	2934	3275	3695	1013	10535	12542	13880	15713
Белорусская ССР	248	979	1082	1256	1499	952	3883	4195	4718	5571
Узбекская ССР	345	769	807	761	925	1721	3666	3842	3766	4375
Казахская ССР	54	297	402	520	507	267	1492	2006	2602	2493
Грузинская ССР	53	128	158	167	176	250	598	732	769	798
Азербайджанская ССР	39	102	154	197	226	197	504	730	933	1019
Литовская ССР	147	364	410	446	505	586	1488	1665	1812	1994
Молдавская ССР	18	131	161	188	205	86	604	733	850	914
Латвийская ССР	108	281	302	312	347	441	1144	1206	1271	1387
Киргизская ССР	35	144	157	170	192	178	704	764	834	905
Таджикская ССР	62	155	168	165	180	312	763	815	815	864
Армянская ССР	16	49	65	72	76	81	234	313	340	358
Туркменская ССР	44	145	165	172	197	225	707	806	843	954
Эстонская ССР	74	171	184	189	219	301	699	742	749	873
Азотные удобрения										
РСФСР	189	2258	2751	2961	3178	922	11016	13422	14442	15502
Украинская ССР	118	1120	1394	1459	1677	579	5462	6799	7117	8183
Белорусская ССР	31	294	331	358	442	153	1433	1612	1714	2157
Узбекская ССР	108	407	421	429	507	968	1984	2052	2695	2475
Казахская ССР	25	150	208	290	283	124	732	1022	1411	1379
Грузинская ССР	29	76	93	95	98	142	370	455	464	476
Азербайджанская ССР	18	57	76	109	111	90	277	369	532	540
Литовская ССР	26	150	160	172	188	125	729	780	840	916
Молдавская ССР	5	59	76	88	91	27	290	371	428	442
Латвийская ССР	20	95	99	109	118	95	462	481	532	576
Киргизская ССР	17	80	88	96	101	86	392	428	468	451
Таджикская ССР	39	92	97	99	105	189	449	470	481	512
Армянская ССР	7	27	35	37	42	37	133	171	182	204
Туркменская ССР	25	90	106	114	127	121	440	519	554	618
Эстонская ССР	10	66	70	73	24	47	322	313	357	410
Фосфорные удобрения										
РСФСР	235	859	967	1286	1673	1232	4591	5173	6877	8946
Украинская ССР	168	494	534	663	733	903	2643	2857	3546	3920
Белорусская ССР	50	128	129	149	207	269	685	693	798	1106
Узбекская ССР	141	276	292	297	305	730	1476	1564	1587	1629
Казахская ССР	24	139	178	216	196	136	740	954	1157	1044
Грузинская ССР	15	27	34	38	41	84	146	184	204	221

* Без кормовых фосфатов.

Республика	Поставки в тыс. т действующих веществ (N, P ₂ O ₅ , K ₂ O)					Поставки в тыс. т условных единиц (20,6% N, 18,7% P ₂ O ₅ , 41,6% K ₂ O)				
	1960 г.	1971 г.	1973 г.	1974 г.	1975 г.	1960 г.	1971 г.	1973 г.	1974 г.	1975 г.
Азербайджанская ССР	17	41	59	65	69	105	217	316	345	367
Литовская ССР	35	76	84	92	106	183	407	448	494	567
Молдавская ССР	8	48	53	60	66	53	257	284	323	355
Латвийская ССР	37	54	57	60	64	182	290	306	323	340
Киргизская ССР	16	55	57	63	66	90	291	307	340	354
Таджикская ССР	24	56	59	59	58	120	297	316	315	311
Армянская ССР	8	17	24	25	24	42	89	127	135	129
Туркменская ССР	18	46	49	51	57	104	246	261	272	304
Эстонская ССР	21	29	34	37	46	114	156	180	193	249
Фосфоритная мука										
РСФСР	147	552	552	553	596	773	2908	2905	2912	3135
Украинская ССР	22	176	157	149	177	115	926	828	785	932
Белорусская ССР	46	147	135	128	89	239	775	709	675	469
Грузинская ССР	2	7	7	7	4	9	40	35	36	23
Литовская ССР	24	6	11	13	25	124	30	57	67	—
Латвийская ССР	11	25	23	25	25	59	130	121	130	131
Эстонская ССР	12	13	9	1	—	65	65	46	6	—
Калийные удобрения										
РСФСР	300	1219	1579	1468	2258	721	2929	3795	3528	5428
Украинская ССР	173	619	847	1002	1106	415	1488	2036	2408	2657
Белорусская ССР	121	410	486	620	760	290	984	1167	1490	1826
Узбекская ССР	10	86	94	35	112	23	206	226	84	271
Казахская ССР	3	8	16	14	28	7	20	38	33	69
Грузинская ССР	6	18	24	27	32	15	42	58	65	78
Азербайджанская ССР	1	4	19	23	47	2	10	45	56	113
Литовская ССР	63	132	154	168	211	152	317	371	404	507
Молдавская ССР	3	24	32	40	47	6	57	76	96	114
Латвийская ССР	43	107	123	118	139	104	258	295	283	336
Киргизская ССР	1	9	12	11	25	2	21	29	26	59
Таджикская ССР	1	7	12	7	17	3	17	29	16	42
Армянская ССР	1	5	6	10	10	2	12	15	23	25
Туркменская ССР	—	9	11	7	13	—	21	26	17	32
Эстонская ССР	31	63	71	78	88	74	152	171	188	212

Поставки удобрений по отдельным республикам в кг действующих веществ на 1 га пашни показаны ниже:

Республика	1960 г.	1970 г.	1973 г.	1974 г.	1975 г.
РСФСР	6,7	32,9	44,6	47,5	58,5
Украинская ССР	14,6	65,1	89,1	99,6	111,8
Белорусская ССР	45,6	159,6	187,3	218,2	260,2
Узбекская ССР	111,1	197,2	216,7	199,8	238,3
Казахская ССР	1,7	7,6	11,5	14,8	14,4
Грузинская ССР	59,3	132,2	171,1	179,9	183,9
Азербайджанская ССР	26,6	57,9	97,8	123,4	138,7

Республика	1960 г.	1970 г.	1973 г.	1974 г.	1975 г.
Литовская ССР	58,4	154,9	181,2	197,2	223,2
Молдавская ССР	8,5	54,7	75,5	88,3	95,9
Латвийская ССР	67,0	196,4	195,8	200,3	220,7
Киргизская ССР	29,2	103,3	120,5	130,7	146,5
Таджикская ССР	78,2	165,4	205,2	201,7	220,3
Армянская ССР	29,8	101,4	127,2	140,7	148,1
Туркменская ССР	100,2	205,3	225,3	213,9	241,6
Эстонская ССР	92,2	210,9	210,8	208,0	238,3

Таблица X.3

Поставка минеральных удобрений (в кг/га)

Годы	Азотные— N	Фосфорные—P ₂ O ₅		Калийные— K ₂ O	Всего	
		растворимые	фосфоритная мука		N + P ₂ O ₅ + + K ₂ O	[в условных единицах]
1940	0,8	1,3	0,5	1,1	3,7	16,5
1950	1,8	2,6	0,5	2,4	7,3	30,9
1960	3,6	3,8	1,2	3,6	12,2	52,6
1970	20,9	9,8	4,4	11,7	46,8	205,9
1971	23,5	11,1	4,2	12,6	51,4	226,6
1972	25,4	11,8	4,1	14,6	55,9	243,9
1973	28,1	12,4	4,1	16,3	60,9	264,2
1974	30,1	14,7	4,0	16,7	65,5	287,1
1975	33,1	17,2	4,0	22,4	76,7	328,5

Рост общих поставок минеральных удобрений позволил расширить их применение под зерновые и кормовые культуры и тем самым увеличить дозы действующих веществ на гектар посева. В 1963 г. из всех поставок минеральных удобрений на зерновые приходилось 0,97 млн. т (или 30%), в 1970 г. 3,2 млн. т (или 39,7%), а в 1974 г. 5,3 млн. т (или 41,8%).

В 1975 г. под основные сельскохозяйственные культуры было внесено действующих веществ (кг/га): зерновые — 44, хлопок-сырец — 391, сахарная свекла — 399, картофель — 254.

Среднегодовой сбор зерна в девятой пятилетке — 181,5 млн. т — несмотря на неблагоприятные погодные условия был в среднем выше валового сбора за две пятилетки, в сравнении с седьмой пятилеткой он выше на 51,2 млн. т, или на 23,5%, а в сравнении с восьмой пятилеткой выше на 14 млн. т, или на 10,7%. В 1973 г. благоприятные погодные условия позволили довести валовой сбор зерна до 222,5 млн. т. Благодаря химизации, уходу за посевами, качественной и своевременной уборке урожая валовый сбор зерновых в 1976 г. составил 224 млн. т, т. е. превзойден рекордный урожай 1973 г.

В десятой пятилетке среднегодовой сбор урожая зерна, сахарной свеклы и других культур должен быть выше, чем в двух предыдущих пятилетках. Среднегодовое производство валовой про-

дукции сельского хозяйства по пятилетиям в млн. т [2, 8] приведено ниже:

Культуры	1961—1965 гг.	1966—1970 гг.	1971—1975 гг.	1976—1980 гг. (прогноз)
Зерно	130,3	167,6	181,5	215—220
Сахарная свекла	59,2	81,1	76,0	95—98
Картофель	81,6	94,8	89,8	Около 120
Овощи	16,9	19,5	23,0	26
Хлопок-сырец (закупка)	5,0	6,1	7,7	9

Урожайность основных сельскохозяйственных культур и их валовой сбор приведены в табл. X.4—X.6.

Таблица X.4

Урожайность основных сельскохозяйственных культур в 1965 и в 1971—1975 гг. (наивысшая урожайность), в ц/га

Республика	Зерновые		Сахарная свекла фабричная		Картофель		Хлопок-сырец	
	1965 г.	1971— 1975 гг.	1965 г.	1971— 1975 гг.	1965 г.	1971— 1975 гг.	1965 г.	* 1971— 1975 гг.
СССР	9,5	17,6	188	247	103	135	23,2	29,2
РСФСР	9,0	16,8	126	203	105	138	—	—
Украинская ССР	19,2	29,0	235	293	186	123	—	—
Белорусская ССР	11,5	26,2	152	236	121	158	—	—
Узбекская ССР	5,0	11,8	—	—	66	90	24,2	30,8
Казахская ССР	3,1	12,5	285	338	63	106	21,7	29,5
Грузинская ССР	13,0	21,1	307	429	94	107	—	—
Азербайджанская ССР	9,8	14,6	—	—	101	93	15,6	25,3
Литовская ССР	16,2	27,0	157	298	125	169	—	—
Молдавская ССР	25,7	36,4	196	344	70	87	—	—
Латвийская ССР	15,2	26,3	149	325	143	166	—	—
Киргизская ССР	9,2	20,3	347	384	103	123	22,9	29,7
Таджикская ССР	5,7	10,9	—	—	78	127	26,7	33,2
Армянская ССР	11,1	17,2	299	299	118	132	—	—
Туркменская ССР	6,3	17,0	—	—	59	77	21,5	24,6
Эстонская ССР	22,0	30,1	—	—	171	187	—	—

ХИМИЧЕСКАЯ МЕЛИОРАЦИЯ

Наряду с применением минеральных удобрений важное значение в химизации сельского хозяйства имеет химическая мелиорация — известкование и гипсование почв.

Известкование — применяется для нейтрализации кислых почв. В Советском Союзе около 57 млн. гектаров нечерноземных почв, которые бедны питательными веществами и излишне кислые. Наряду с естественной кислотностью, характерной для подзолистых почв, наблюдается процесс повышения кислотности в результате действия физиологически кислых минеральных удобрений.

Валовой сбор основных сельскохозяйственных культур (в млн. т)

Культура	1940 г.	1971 г.	1972 г.	1973 г.	1974 г.	1975 г.
Зерновые						
СССР	95,6	181,2	168,2	222,5	195,7	140,1
РСФСР	55,2	104,8	91,6	129,0	111,8	77,5
Украинская ССР	26,4	39,4	32,6	48,4	45,8	33,8
Казахская ССР	2,5	21,1	29,0	27,7	18,5	12,0
Сахарная свекла						
СССР	18,0	72,2	76,4	87,0	77,9	66,3
РСФСР	3,2	17,9	16,1	30,4	20,4	19,2
Украинская ССР	13,0	46,1	49,6	47,5	48,3	38,3
Картофель						
СССР	76,1	92,7	78,3	108,2	81,0	88,7
РСФСР	36,4	48,1	34,8	61,9	39,6	51,1
Украинская ССР	20,7	23,4	22,1	22,2	20,9	16,5
Белорусская ССР	11,9	12,3	13,0	14,5	12,4	12,7
Хлопок-сырец (закупка)						
СССР	2,2	7,1	7,3	7,7	8,4	7,9
Узбекская ССР	1,4	4,5	4,7	4,9	5,3	5,0
Туркменская ССР	0,2	0,9	0,9	1,0	1,1	1,1
Лен-волокно						
СССР	0,35	0,49	0,46	0,44	0,40	0,49
РСФСР	0,24	0,24	0,21	0,17	0,16	0,24
Украинская ССР	0,02	0,10	0,11	0,14	0,12	0,12
Белорусская ССР	0,04	0,12	0,11	0,12	0,10	0,11

Таблица X.6

Удельный вес валового сбора основных сельскохозяйственных культур по союзным республикам 1975 г., в %

Республика	Зерновые культуры	Сахарная свекла	Подсол-печник	Картофель	Овощи	Хлопок-сырец	Льноволокно
РСФСР	55,3	29,1	43,9	57,6	45,4	—	49,0
Украинская ССР	24,2	57,8	47,8	18,6	25,7	—	24,5
Белорусская ССР	3,6	1,6	—	14,4	3,0	—	22,5
Узбекская ССР	0,8	—	—	0,2	6,0	63,4	—
Казахская ССР	8,7	3,0	1,6	2,0	3,9	3,8	—
Грузинская ССР	0,5	0,2	0,3	0,3	1,7	—	—
Азербайджанская ССР	0,6	—	—	0,1	2,5	6,3	—
Литовская ССР	1,5	1,2	—	2,8	1,7	—	2,5
Молдавская ССР	1,9	3,9	6,4	0,2	3,9	—	—
Латвийская ССР	0,9	0,3	—	1,7	0,9	—	1,2
Киргизская ССР	0,8	2,7	—	0,3	1,3	2,5	—
Таджикская ССР	0,1	—	—	0,1	1,3	10,1	—
Армянская ССР	0,2	0,2	—	0,3	1,3	—	—
Туркменская ССР	0,1	—	—	—	0,8	13,9	—
Эстонская ССР	0,8	—	—	1,4	0,6	—	0,3

Дозы извести (CaCO_3) в тоннах на гектар в зависимости от кислотности (рН) почвы — соляной вытяжки в пределах 4,5—5,5—приведены ниже [17, 19]:

Почвы	Кислотность почвы					
	4,5	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4—5,5
Песчаные	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	1,0
Супесчаные	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,5
Легкосуглинистые	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,5
Среднесуглинистые	5,5	5,0	4,5	4,0	3,5	3,0
Тяжелосуглинистые	6,5	6,0	5,5	5,0	4,5	4,0
Глинистые	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0	4,5

Внесенная известь действует 8—10 лет. Основным известковым материалом являются известковая и доломитовая мука.

Агрохимическая эффективность известкования кислых почв [19] показана ниже:

Культуры	Прибавка урожая, ц/га
Рожь и овес	2—5
Озимая пшеница	3—7
Яровая пшеница	2—5
Столовая свекла и капуста	30—80
Кормовая свекла и кормовая капуста	40—100
Многолетние травы	10—15
Картофель	5—30

Из имеющихся в стране 87,3 млн. га кислых почв к концу 1975 г. произвестковано более 50 млн. га, часть из них на Украине, в Белоруссии, Литве, Латвии и Эстонии — повторно.

В связи с развитием сельского хозяйства в Нечерноземной зоне РСФСР (включает 29 областей и автономных республик), располагающей 52 млн. гектаров сельскохозяйственных угодий, в том числе—31 млн. гектаров пашни, вынесено специальное Постановление Партии и Правительства (1975 г.) «О мерах по дальнейшему развитию сельского хозяйства Нечерноземной зоны РСФСР» [20]. Постановлением предусматривается осуществить в 1975—1980 гг. известкование кислых почв в Нечерноземной зоне РСФСР на площади 22,9 млн. гектаров, обеспечить для этой цели поставки извести 80,2 млн. т, а также доломитовой муки в количестве 80,2 млн. т, а также местных известковых материалов и известьсодержащих отходов промышленности в количестве 39,3 млн. т [20].

Гипсование применяют для обогащения почв кальцием и серой и улучшения свойств солонцеватых и солонцовых почв, со значительным содержанием натрия.

В СССР площадь солонцовых почв достигает 47,5 млн. га, значительная часть их находится в Казахской ССР, в Европейской части площади солонцов находятся в Астраханской, Саратовской, Волгоградской, Ставропольской и др. областях.

В настоящее время для гипсования применяют около 600 тыс. т гипса и гипсосодержащих материалов.

Средние прибавки урожая зерновых культур от гипсования солонцов в зоне черноземных почв колеблется от 3 до 6 ц/га, в зоне каштановых почв от 2 до 7 ц/га. Так как гипс на солонцах без орошения взаимодействует с почвой медленно, наибольший эффект гипсования получают в 4-й год. Положительное влияние гипса на почву и урожай растений продолжается много лет [19].

КОРМОВЫЕ ФОСФАТЫ

Ассортимент кормовых фосфатов, выпускаемых в СССР, постоянно расширяется. Структура производства кормовых фосфатов (в %) показана ниже:

Кормовой фосфат	1970 г.	1973 г.	1975 г.	1980 г. (прогноз)
Обесфторенные фосфаты	63,7	18,2	18,0	24,2
Монокальцийфосфат	36,3	46,7	30,1	23,2
Преципитат	—	—	10,9	22,9
Диаммонийфосфат	—	32,8	35,6	9,9
Фосфаты аммония	—	—	—	9,2
Динатрийфосфат	—	2,3	5,4	8,7
Фосфаты карбамида	—	—	—	1,9
Всего	100	100	100	100

Поставки кормовых фосфатов животноводству в 1965 г. составляли 29 тыс. т P_2O_5 , в 1975 г. они возросли до 408 тыс. т P_2O_5 . Динамика поставок (в тыс. т условных единиц и в пересчете на P_2O_5) показана ниже:

Годы	1970	1972	1973	1974	1975
В условных единицах	270	563	1516	2043	2181
В пересчете на P_2O_5	50,4	105,3	283,5	382,0	407,8

Поставки кормовых фосфатов (в тыс. т) по республикам приведены ниже:

Республика	1965 г.	1971 г.	1972 г.	1973 г.	1974 г.	1975 г.
В пересчете на P_2O_5						
РСФСР	13,7	17,8	81,0	128,2	187,9	191
Украинская ССР	8,4	25,8	43,6	81,8	105,5	111
Казахская ССР	1,7	8,1	9,2	12,9	16,4	17
Белорусская ССР	1,3	4,8	6,9	10,3	14,7	21
Молдавская ССР	0,7	1,7	3,0	7,8	11,5	12
Литовская ССР	0,8	2,5	4,8	7,7	7,1	13
Эстонская ССР	0,5	1,4	1,9	4,9	4,6	7

В условных единицах

РСФСР	73,0	249,1	427,4	678,0	994,0	1006
Украинская ССР	44,7	137,7	231,1	433,0	556,5	584
Казахская ССР	9,0	43,2	48,8	68,3	86,4	90
Белорусская ССР	6,8	25,6	36,9	54,5	77,5	112
Молдавская ССР	4,0	9,3	21,0	41,3	61,0	62
Литовская ССР	3,1	10,1	15,4	27,2	40,8	68
Эстонская ССР	2,6	7,7	10,1	36,1	24,2	35

**ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
К КАЧЕСТВУ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ**

В настоящее время сельское хозяйство ориентируется на использование концентрированных и комплексных удобрений: из азотных удобрений — на аммиачную селитру и карбамид, из фосфорных — на двойной суперфосфат, из калийных — на хлористый калий, из комплексных — главным образом на сложные и смешанные, содержащие фосфаты аммония.

Большинство почв нашей страны бедны фосфором, поэтому возрастает потребность в растворимых фосфорных удобрениях, доля которых составляет 81% от всех поставок фосфорных удобрений, остальная часть (19%) приходится на труднорастворимую фосфорную муку.

В 1975 г. Постановлением Партии и Правительства было указано о необходимости использования фосфоритной муки для фосфоритования кислых почв нечерноземной зоны [20]. Фосфор в фосфоритной муке оказывает благоприятное действие на этих почвах в течение 5—7 лет [21]. Фосфоритная мука пылит, поэтому для внесения ее следует использовать специальное оборудование; уменьшение пыления может быть также достигнуто гранулированием фосфоритной муки и смешением ее с другими удобрениями, а также с навозом.

Наряду с фосфоритной мукой сельское хозяйство может использовать в качестве водонерастворимого фосфорного удобрения обесфторенные фосфаты. Опыты показали, что они высокоэффективны на всех почвах от кислородозолистых до карбонатных сероземов [22].

Из общей поставки фосфоритной муки сельскому хозяйству на долю РСФСР на протяжении многих лет приходится более 60%.

Агрэкономическими исследованиями установлено, что наиболее эффективно использование в сельском хозяйстве высококонцентрированных комплексных удобрений.

Комплексные удобрения имеют следующие преимущества перед простыми (односторонними) туками: при промышленном производстве сложных и сложно-смешанных удобрений достигается точное соотношение питательных веществ, продукты имеют хоро-

шие физические свойства. Вместе с тем сложные и сложно-смешанные удобрения имеют ограниченный ассортимент марок с различным соотношением питательных веществ. В десятой пятилетке сельское хозяйство должно быть обеспечено комплексными удобрениями в пределах 50—60% от всех поставок минеральных удобрений (25—30% за счет сложных удобрений, остальное за счет смешанных и сложно-смешанных удобрений).

Применение смешанных удобрений дает возможность более гибко регулировать соотношение действующих веществ в соответствии с требованиями сельского хозяйства. Это особенно важно в связи с расширением районов применения минеральных удобрений, увеличением числа посевной площади удобряемых культур. В ближайшие годы сельское хозяйство в более широких масштабах намеревается применять для удобрительных целей серу и микроэлементы, в связи с чем возрастут требования сельского хозяйства по обеспечению его удобрениями с разнообразным содержанием и соотношением действующих веществ.

Выпуск промышленностью большого числа марок сложных удобрений требует обязательной их упаковки, что связано с дополнительными расходами, т. е. с удорожанием удобрений. Это осложнит также работу транспорта и повысит требования к условиям хранения. Заблаговременное приготовление смешанных удобрений крупными партиями в заводских условиях нецелесообразно, так как при этом не обеспечивается качество смесей и надежность их хранения на складах. В связи с этим приобретает особое значение сухое тукосмешение.

Основные требования сельского хозяйства к ассортименту удобрений и их качеству [21, 23, 24].

1. Ассортимент минеральных удобрений должен быть возможно шире представлен комплексными удобрениями. В ближайшее время 70—80% комплексных удобрений должно поставляться со следующим соотношением действующих веществ [21, 23]: 1:1:1 1:1:1,5 1:1:0,5 1:1:0 0:1:1,5 1:1,5:1 1:1,5:1,5 1,5:1:1 1:4:0 1:2,5:0.

При организации тукосмешения количество марок может увеличиться в соответствии с требованиями сельского хозяйства.

2. Поставка всех твердых удобрений (за исключением фосфоритной муки и фосфатшлака) должна производиться только в гранулированном или крупнокристаллическом виде с размером гранул или кристаллов: 1—3 мм — не менее 90%, в том числе 2—3 мм — не менее 50%, менее 1 мм — не более 1%; продукт должен проходить через штампованное сито с отверстиями диаметром 5 мм.

3. После транспортирования и хранения удобрений на складах в насыпях высотой до 5 м (и до 10 м на перспективу) в течение не менее 6-ти месяцев со дня отгрузки поставщикам удобрения должны сохранять свои свойства и гранулометрический состав (до 97%).

4. Содержание влаги в минеральных удобрениях не должно превышать следующих значений (в %):

Азотные удобрения	0,15—0,3%
Суперфосфаты	3,0—4,0%
Остальные удобрения	1,0—2,0%

5. Прочность гранул должна характеризоваться предельной нагрузкой при сжатии 2 МПа (20 кгс/см²) для фракции 2—3 мм (методика определения должна быть уточнена).

6. Производить отгрузку готового продукта следует после охлаждения до температуры 40—45 °С.

7. Удобрения не должны содержать (или содержать в допустимых пределах) агрессивных примесей: активного хлора, соединенный фтора, биурета, свободной кислоты (содержание свободной кислоты в суперфосфатах не должно превышать 1%).

8. С 1980 г. основная часть хлористого калия должна поставляться в гранулированном и крупнокристаллическом виде; негранулированная часть будет использована в производстве комплексных удобрений.

9. Химической промышленности в ближайшие годы необходимо обеспечить сельское хозяйство бесхлорным калийным удобрением в виде сульфата калия и сульфата калия-магния, а также в виде сложных бесхлорных удобрений. Это обеспечит улучшение качества ряда возделываемых культур, чувствительных к хлору.

10. Микроудобрения следует производить в основном в составе комплексных. Микроудобрения для непосредственного применения желательно поставлять в сульфатной форме.

11. Производство жидких азотных и жидких комплексных удобрений с развитием оборудования по доставке, хранению и применению должно заметно возрасти.

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Применение минеральных удобрений и химических кормовых (подкормочных) средств окупается за счет получения дополнительной сельскохозяйственной и животноводческой продукции.

По подсчетам ВИУА урожай сельскохозяйственных культур в нашей стране в 1975 г. за счет минеральных удобрений повысился на 50%. В 1975 г. прирост внесенных удобрений по сравнению с 1970 г. составил 28 млн. т (в условных единицах). За счет такого количества минеральных удобрений было получено дополнительно 16,1 млн. т зерна, 5,8 млн. т картофеля, 6 млн. т овощей и бахчевых культур, 25,3 млн. т сахарной свеклы, на сумму 5,5 млрд. руб. волокна хлопка и волокна льна. Производственные издержки на применение дополнительного количества удобрений и уборку дополнительно полученной сельскохозяйственной продукции составили 2,0 млрд. руб. (считая стоимость минеральных удобрений по

промышленным ценам). Чистый доход от химизации составил 3,5 млрд. руб. [32].

Агрохимическая эффективность применения минеральных удобрений (в условных единицах) по данным многолетних опытов научно-исследовательских институтов и производственных опытов колхозов и совхозов [16] в среднем по СССР составляет:

Культура	Норма удобрений, ц/га	Прибавка урожая, ц/га	Прибавка урожая ц/ц удобрения
Зерновые	5,5	6—8	1,1—1,4
Сахарная свекла	9,0	40—70	4,4—7,8
Картофель	6,0	40—60	6,6—10,0
Кукуруза на силос	5,5	50—60	9—11
Клевер сено	3,0	15	5
Хлопчатник	10,6	6—10	0,6—1,0
Лен-долгунец	5,5	1,0—1,5	0,2—0,3

На основании многочисленных опытов по разработанной НИУИФ методике рассчитано, что 1 т действующих веществ в удобрениях обеспечивает (при определенном их соотношении) следующие прибавки урожая основных сельскохозяйственных культур [29]:

Культура	Соотношение N : P ₂ O ₅ : K ₂ O	Прибавка, т
Зерновые	1:1,2:0,7	6,9
Сахарная свекла	1:1,0:0,86	55,0
Картофель	1:1,0:0,84	41,7
Хлопчатник	1:0,7:0,3	6,0

Исходя из прироста урожайности сельскохозяйственной продукции за счет 1 т действующих веществ нами выполнены расчеты (в ценах для сельского хозяйства и промышленности), определяющие окупаемость затрат на производство удобрений, их применение и уборку дополнительного урожая.

Подсчитано, что окупаемость 1 руб. затрат в зависимости от культуры составляет от 2,84 до 7,9 руб.

Основные показатели расчетов приведены в табл. X.7.

Сравнительные данные расходов, связанных с применением 1 т действующих веществ простых и комплексных удобрений иллюстрируют (табл. X.8) преимущества концентрированных удобрений [23].

Ниже приведены сведения об экономической эффективности применения микроудобрений, содержащихся в составе комплексных удобрений [30]:

Культура	Экономическая эффективность от микроэлементов в рублях с гектара
Нитроаммофоска с бором	
Сахарная свекла	66
Лен-долгунец	65
Нитроаммофоска с молибденом	
Овощи (капуста белокочанная)	76
Фосфорно-калийные удобрения с молибденом	
Травы (клевер)	20
Аммофос с марганцем, аммиачная селитра, хлористый калий	
Хлопок-сырец	139
Зерновые	12
Медно-калийные удобрения*	
Пшеница озимая	47
Ячмень кормовой	79

* На торфяных почвах.

Подсчитано, что при применении оптимальных норм азота, каждый затраченный рубль обеспечивает получение зерновой продукции на 5—6 руб., зеленой массы подсолнечника на 2—4 руб., однолетних трав на 3—4 рубля, корнеплодов на 2—2,7 руб.

По подсчетам ВИУА каждый рубль, затраченный на известкование почвы, дает прибавку урожая не менее 3,5 руб., а каждая тонна известки, внесенная в почву, окупается прибавкой 2—3 ц зерна [32].

Повышение содержания действующих веществ в минеральных удобрениях с 29,2% в 1970 г. до 37% в 1975 г. сократило объем перевозок удобрений, на 11,1 млн. т в натуре и объем работ по перевозкам на 10 млрд. тонно-километров. Это дает экономию в размере 195 млн. рублей, в том числе на tare—22, железнодорожных перевозках—31, разгрузке-погрузке, хранению на складах и доставке удобрений в поля—96 и при внесении удобрений в почву—46 млн. руб. [25—28].

По данным ВИЖ [13], за каждый килограмм подкормки можно получить привес скота от скармливания обесфторенных фосфатов—0,56 кг, моносодий фосфата—1,76 кг, смеси моно- и диаммонийфосфата—1,73 кг и монокальцийфосфата—1,16 кг. Подсчеты также показывают, что при затрате 1 руб. на кормовые фосфаты можно получить продукты в виде молока и мяса на сумму 7—10 руб.

Сопоставление затрат при использовании различных форм удобрений
(в рублях за 1 т действующих веществ)

Вид затрат	Простые удобрения					Комплексные удобрения			
	азотные			фосфорные		двухкомпонентные		трехкомпонентные	
	сульфат аммония	аммиачная селитра	карбамид	суперфосфат простой	суперфосфат двойной	аммиачная селитра и суперфосфат	нитрофос	аммиачная селитра, суперфосфат, хлор. калий	нитроаммофоска
Транспортирование по жел. дороге (200 км)	2,52	1,56	1,15	2,59	1,10	1,93	1,39	1,70	1,10
Хранение на прирельсовых складах	14,12	8,72	6,45	14,45	6,17	10,85	7,82	9,50	6,17
Доставка в хозяйство (30 км)	6,58	4,06	3,00	6,68	2,85	5,03	3,63	4,42	2,85
Хранение на глубинных складах	19,30	11,90	8,77	19,70	8,40	14,84	10,65	12,95	8,40
Внутрихозяйственное транспортирование	3,38	2,04	1,51	3,47	1,48	2,59	1,87	2,22	1,48
Внесение удобрений	17,90	11,09	8,17	21,70	9,20	11,88	8,55	13,43	6,77
Всего, руб	63,80	39,37	29,05	68,59	29,20	47,12	33,91	44,22	26,77
Всего, %	100	61,6	47,1	100	42,4	100	71,9	100	60,5

ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ ПРОМЫШЛЕННОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ И СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА В X ПЯТИЛЕТКЕ

XXV съезд КПСС определил в качестве основной задачи сельского хозяйства в десятой пятилетке обеспечение дальнейшего роста и большей устойчивости сельскохозяйственного производства и всемерное повышение эффективности земледелия и животноводства для более полного удовлетворения потребностей населения в продуктах питания и промышленности в сырье, для создания государственных резервов сельскохозяйственной продукции.

Принятые XXV съездом «Основные направления развития народного хозяйства СССР на 1976—1980 годы» предусматривают увеличение среднегодового объема производства продукции сельского хозяйства на 14—17% по сравнению с девятой пятилеткой.

Химизация сельского хозяйства — важнейший фактор повышения эффективности этой отрасли народного хозяйства. В десятой пятилетке большое развитие получает промышленность минеральных удобрений, продукция которой в значительной степени обеспечивает решение задач земледелия по производству зерна и дру-

гих культур за счет роста урожайности на основе эффективного использования удобрений.

Среднегодовой сбор основных сельскохозяйственных культур — зерна, сахарной свеклы и хлопка намечено довести в десятой пятилетке до следующих объемов (табл. X.9).

Таблица X.9

Среднегодовой сбор основных сельскохозяйственных культур к концу пятилетки

Республика	Зерно		Сахарная свекла		Республика	Хлопок	
	млн. т	%	млн. т	%		млн. т	%
РСФСР	123—126	57,2	32—33	33,7	УзССР	5,8	64,5
УССР	46—48	21,8	53—54	55,2	ТаджССР	1,2	13,4
КазССР	25—27	12,3	—	—	АзССР	0,6	6,7
Другие	21—19	8,7	10—11	11,1	Другие	1,4	15,4
Всего по СССР	215—220	100	95—98	100	Всего по СССР	9,0	100

Основными направлениями развития народного хозяйства СССР предусматривается увеличение производства минеральных удобрений к 1980 году до 138 млн. т (в условных единицах, или 33 млн. т действующих веществ) и 5 млн. т кормовых добавок (в условных единицах).

В десятой пятилетке колхозы и совхозы страны получат 467 млн. т минеральных удобрений и кормовых добавок (в условном исчислении) вместо 307 млн. т в предыдущей пятилетке. В 1980 году намечено поставить сельскому хозяйству 115 млн. т минеральных удобрений (в условных единицах, или 26,6 млн. т действующих веществ) и до 5 млн. т минеральных кормовых добавок (в условном исчислении).

Специальным Постановлением ЦК КПСС и Совета Министров СССР (1975 г.) «О мерах по дальнейшему развитию сельского хозяйства нечерноземной зоны РСФСР» предусмотрено поставить в 1976—1980 гг. в нечерноземные области 120 млн. т минеральных удобрений (в условных единицах).

В десятой пятилетке мощность предприятий по производству фосфорных и фосфорсодержащих удобрений будет расти ускоренными темпами. Возрастет выпуск концентрированных и сложных удобрений. Среднее содержание действующих веществ в удобрениях составит не ниже 40%.

В Постановлении ЦК КПСС и Совета Министров СССР (июнь 1976 г.) «О мерах по дальнейшему повышению эффективности использования минеральных удобрений, сокращению их потерь при транспортировании, хранении и внесении в почву и совершенствованию агрохимического обслуживания колхозов и совхозов» особое внимание уделено повышению качества минеральных удобрений и химических средств защиты растений, усилению контроля за соблюдением стандартов на эту продукцию. Начиная с 1977 г.

должна быть обеспечена поставка сельскому хозяйству неслеживающихся твердых минеральных удобрений в гранулированном или крупнокристаллическом виде, пригодных для бестарной перевозки в специализированных саморазгружающихся вагонах, хранения без тары и для приготовления сухих тукосмесей. Ускоренными темпами будут строиться агрохимические центры, базы и склады для хранения минеральных удобрений и известковых материалов. Совхозы и колхозы будут снабжаться высокопроизводительной техникой для транспортирования и внесения удобрений в почву.

Наряду с количественным ростом выпуска минеральных удобрений, в современных условиях в СССР решаются проблемы повышения эффективности использования удобрений, сокращения их потерь при транспортировании, хранении и внесении в почву, совершенствования агрохимической службы и улучшения качества минеральных удобрений. Среди проблем, относящихся к улучшению качества минеральных удобрений, перечислим наиболее существенные: повышение концентрации действующих веществ в удобрениях, выпуск комплексных удобрений различных марок в соответствии с возросшими потребностями сельского хозяйства, ускоренные темпы развития фосфорных, фосфорсодержащих и бесхлорных калийных удобрений, улучшение физико-химических и физико-механических свойств удобрений, обеспечивающих бестарную их перевозку и хранение, неслеживаемость и хорошую рассеиваемость туковыми сеялками и разбрасывателями с равномерным рассевом удобрений на полях; выпуск гранулированных удобрений с выравненными размерами гранул, что позволяет эффективно осуществлять сухое тукосмещение и уменьшает вероятность сегрегации частиц при транспортировании смешанных гранулированных удобрений.

Важнейшими задачами промышленности минеральных удобрений является дальнейшая защита окружающей среды от загрязненных стоков и вредных газовых выбросов, в частности, содержащих фтор. Утилизация фтора фосфатного сырья одновременно позволяет снизить содержание в удобрениях фтора, отрицательно влияющего на произрастание сельскохозяйственных растений.

Необходимо упомянуть о растущем значении технологических процессов, обеспечивающих комплексную переработку и высокую степень использования минерального сырья в производстве удобрений, главным образом, природных фосфатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Унанянц Т. П. В кн.: Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей. М., изд. АН СССР, 1968, с. 293—297. (Из истории развития промышленности минеральных удобрений СССР).
2. Унанянц Т. П. В кн.: Экономика химической промышленности. М., изд. НИИТЭхим, 1968, с. 5—10. (Перспективы развития промышленности минеральных удобрений в СССР).
3. Унанянц Т. П. В кн.: Экономика химической промышленности. М., изд. НИИТЭхим, 1969, с. 3—10. (Современное состояние и перспективы развития промышленности минеральных удобрений в СССР).

4. Унаняц Т. П. «Агрохимия», № 4, 1970, с. 3—5. (Развитие производства минеральных удобрений в СССР).
5. Унаняц Т. П., «Агрохимия», 1972, с. 28—31. (Достижения советской промышленности минеральных удобрений).
6. Внешняя торговля СССР за 1975 г. М., «Статистика», 1976. 315 с.
7. Страна Советов за 50 лет. Статистические материалы. М., «Статистика», 1967. 351 с.
8. Народное хозяйство СССР в 1975 г. М., «Статистика», 1976. 848 с.
9. Справочник азотчика. т. 1, М., «Химия», 1967. 491 с.
10. Бушуев В. М. Химическая индустрия в свете решений XXIV съезда КПСС. М., «Химия», 1973. 272 с.
11. Костандов Л. А. Научно-технический прогресс в химической промышленности. М., «Знание», 1971. 64 с.
12. Зимин В. М., «Химия в сельском хозяйстве», 1974, № 11, с. 3—4. (Состояние и перспективы развития минеральных удобрений).
13. Венедиктов А. А. Кормовые фосфаты в рационах животных. М., «Московский рабочий», 1974. 124 с.
14. Цыпина Э. И., Забелешинский Ю. А., Унаняц Т. П. Экономика производства минеральных удобрений. М., «Химия», 1975. 279 с.
15. Пермяков Р. С. и др. Технология автоматизации производства калийных удобрений. М., «Химия», 1973. 158 с.
16. Новый этап в развитии сельского хозяйства СССР. М., «Колос», 1975. 504 с.
17. Лобанова С. П. Опыт известкования кислых почв. М., изд. ВНИИТЭИСХ, 1970. 62 с.
18. Артюшин А. М., Державин Л. М. Краткий справочник по удобрениям. М., «Колос», 1971. 288 с.
19. Авдонин Н. С. Научные основы применения удобрений. М., «Колос», 1972. 319 с.
20. Постановление Центрального Комитета КПСС и Совета Министров СССР «О мерах по дальнейшему развитию сельского хозяйства нечерноземной зоны РСФСР». М., «Политическая литература», 1975. 23 с.
21. Панников В. Д. Культура земледелия и урожай. М., «Колос», 1974. 368 с.
22. Соколов А. В., «Агрохимия», 1974, № 8, с. 3—6. (О применении минеральных удобрений в нечерноземной зоне РСФСР).
23. Экономика использования удобрений. Под ред. Н. Н. Баранова. М., «Колос», 1974. 320 с.
24. Синдякина Р. И., Грызлов Б. П. Тукоsmеси и их применение. М., Россельхозиздат, 1976. 29 с.
25. Осипенко Л. И. В кн.: Экономика и научная организация труда в химической промышленности. Вып. 10. М., изд. НИИТЭхим, 1974, с. 3—9. (Техническое перевооружение химической промышленности — решающий фактор повышения эффективности производства).
26. Глуховский А. Б. Удобрение зерновых культур. М., Россельхозиздат, 1974. 51 с.
27. Унаняц Т. П. Основные проблемы производства и применения минеральных удобрений в СССР. М., изд. ВНИИТЭИСХ, 1976. 75 с.
28. Дмитриева Г. С., «Химия в сельском хозяйстве», 1971, № 8, с. 65—68. (Об экономической эффективности применения минеральных удобрений в разных почвенных климатических зонах.)
29. Карцева Л. Н., Бабенко Н. В. и др. «Вестник сельскохозяйственной науки», 1976, № 1, с. 106—111. (Определение окупаемости удобрения сельскохозяйственной продукции.)
30. Кольчугина В. В., Кузина К. И., Унаняц Т. П. Производство и применение микроудобрений в СССР и за рубежом. М., ВНИИТЭИСХ, 1975. 91 с.
31. Прейскурант № 05-01. Оптовые цены на химическую продукцию. Часть IV. Минеральные удобрения и химические средства защиты растений. М., Прейскурантиздат, 1974. 46 с.
32. Костандов Л. А. Химическая промышленность СССР к XXV съезду КПСС. М., «Химия», 1976. 88 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

I. ВЫРАЖЕНИЕ ОБЪЕМОВ ПРОИЗВОДСТВА И ПОСТАВОК МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

В СССР применяются три способа определения количеств минеральных удобрений:

1. Физическая масса (в натуре) — измерение, необходимое при учете всех видов перевозок и хранения удобрений.

2. Масса в пересчете на действующие (питательные) вещества исчисляется: азотные — в пересчете на азот N; фосфорные — в пересчете на пятиокись фосфора P_2O_5 ; калийные — в пересчете на окись калия K_2O .

Исчисление в действующих веществах необходимо при установлении доз внесения удобрения в почву, для сопоставления развития производства и применения удобрений.

Для пересчета минеральных удобрений на 100%-ное содержание действующих веществ, физическую массу данного удобрения в натуре умножают на процентное содержание действующих веществ и делят на 100.

Примеры пересчета для всех видов удобрений (физическая масса во всех случаях принята равной 1250 т) приведены ниже:

Азотные удобрения — при содержании в аммиачной селитре 34% N:

$$\frac{1250 \times 34}{100} = 425 \text{ т N}$$

Фосфорные удобрения — при содержании в двойном суперфосфате 45% P_2O_5 :

$$\frac{1250 \times 45}{100} = 562,5 \text{ т } P_2O_5$$

Калийные удобрения — при содержании в хлористом калии 60% K_2O :

$$\frac{1250 \times 60}{100} = 750 \text{ т } K_2O$$

Сложные удобрения — при содержании, например, в нитроаммофоске 51% суммы N + P_2O_5 + K_2O (соотношение компонентов 1:1:1, состав 17—17—17):

$$\frac{1250 \times 51}{100} = 637,5 \text{ т N} + P_2O_5 + K_2O$$

Содержание каждого компонента: $637,5 : 3 = 212,5$ т.

3. Условные единицы исчисления удобрений. В СССР планирование производства и поставка удобрений исчисляются в условных единицах (в последние годы наряду с пересчетом в условные единицы применяются также пересчеты на действующие вещества).

Принято следующее содержание действующих веществ для пересчета в удобрениях в условных единицах: для азотных — 20,5% N; для фосфорных — 18,7% P_2O_5 ; для фосфоритной муки — 19% P_2O_5 ; для калийных — 41,6% K_2O [2].

Для пересчета выпуска или поставок в условные единицы определяют действительное содержание действующих веществ (например, 99,4% $\text{NH}_3 \rightarrow 82,0\% \text{ N}$), значение которого затем делят на условное их содержание. Таким образом получают коэффициент пересчета, на который умножают массу удобрения в натуре.

Азотные удобрения — на примере аммиачной селитры:

$$\frac{1250 \times 34}{20,5} = 1250 \times 1,66 = 2074 \text{ т}$$

Фосфорные удобрения — на примере двойного суперфосфата:

$$\frac{1250 \times 45}{18,7} = 1250 \times 2,41 = 3013 \text{ т}$$

Калийные удобрения — на примере хлористого калия:

$$\frac{1250 \times 60}{41,6} = 1250 \times 1,44 = 1800 \text{ т}$$

Сложные и смешанные удобрения — пересчитывают на условные единицы отдельно для N, P_2O_5 и K_2O .

В приведенном выше примере 1250 т сложных (или смешанных) удобрений содержат 637,5 т N + P_2O_5 + K_2O , или 212,5 т N, 212,5 т P_2O_5 и 212,5 т K_2O . В пересчете на условные единицы: по содержанию азота N $(212,5 : 20,5) \times 100 = 1037$ т; по содержанию фосфора P_2O_5 $(212,5 \times 18,7) \times 100 = 1136$; по содержанию калия K_2O $(212,5 : 41,6) \times 100 = 5108$ т. Общее количество условных единиц составит $1037 + 1136 + 510,8 = 2683,8$ т.

Коэффициенты пересчета в условные единицы приведены в Приложении II. В последние годы в некоторых странах (США, Канада, Англия и др.) ставится вопрос о переходе исчисления содержания действующих веществ в удобрениях, в почвах и в растениях с окислов (P_2O_5 , K_2O и т. д.) на элементы (N, P, K и т. д.). В некоторых странах, намечают постепенно переходить на исчисления действующих веществ.

Вместо окислов в элементы действующих веществ и из

IP	= 2,2911	P_2O_5
IK	= 1,2046	K_2O
ICa	= 1,3992	CaO
ICa	= 2,4972	CaCO_3
IMg	= 1,6579	MgO

II. Коэф.
и поставк

производства
в условные единицы

Содержание, %	Содержание действующих веществ, %	Коэффициенты пересчета в условные единицы
---------------	-----------------------------------	---

Азотные (простые) удобрения

Аммиак безводный	82,0	4,00
Аммиачная вода	20,5	1,00
То же	18,0	0,88
Карбамид	46,0	2,22
Селитра аммиачная	34,0	1,66
То же	34,2	1,67
»	34,65	1,69
Селитра кальциевая техническая	17,5	0,85
Селитра натриевая техническая	16,4	0,80
То же	16,3	0,79

Удобрение, кормовое средство	Содержание действующих веществ, %	Коэффициенты пересчета в условные единицы
Сульфат аммония	21,0	1,02
То же	20,8	1,01
Сульфат аммония натрия	17,0	0,83
Углеаммиакаты жидкие	29,0	1,41
Удобрение азотное (плав)	30,0	1,46
Удобрение аммонийное (жидкое)	20,5	1,00

Комплексные (по содержанию азота)

Аммофос 11—50—0	11	0,54
То же 11—46—0	11	0,54
» 12—39—0	12	0,59
» 9—44—0	9	0,44
Диаммонийфосфат 19—49—0	19	0,93
Нитроаммофос 23—23—0	23	1,12
То же 16—24—0	16	0,78
» 25—25—0	25	1,22
Нитроаммофоска 17—17—17	17	0,83
То же 13—19—19	13	0,63
Нитрофос 23,5—17,0	23,5	1,15
То же 24—14—0	24	1,17
Нитрофоска азотносульфатная 16—16—16	16	0,78
То же 17—17—17	17	0,83
» 12,5—8,5—12,5	12,5	0,61
» 13,5—9,5—13,5	13,7	0,66
» 11—10—11	11	0,54
» 12—11—12	12	0,59
Карбоаммофос 26—26—0	26	1,27
Карбоаммофоска 17—17—17	17	0,83
Селитра калиевая техническая 13,8—0—46,6	13,8	0,67
То же 13,8—0—46,3	13,8	0,67
Сложно-смешанные гранулированные 10—10—10	10	0,48
То же 11—11—11	11	0,54
» 9—9—14	9	0,44
» 10—10—15	10	0,48
» 10—15—0	10	0,48
» 11—16—0	11	0,54
Жидкие комплексные 10—34—0	10	0,48
Суспензированные комплексные удобрения 9—9—9	9	0,44
То же 7—20—0	7	0,34

Фосфорные (простые)

Суперфосфат простой из апатитового концентрата	20	1,07
Суперфосфат двойной	49	2,62
То же	43	2,30
Суперфосфат аммонизированный из фосфоритов Каратау (1,5—2,5)—15—0	15	0,80
Преципитат удобрительный	38,0	2,00
То же	35	1,87
Фосфат осажденный (преципитат)	22	1,18
Преципитат кормовой (дикальцийфосфат)	47	2,52

Удобрение, кормовое средство	Содержание действующих веществ, %	Коэффициенты пересчета в условные единицы
Монокальцийфосфат кормовой	55	2,94
То же	50	2,68
Фосфаты кальция кормовые (из апатита, обесфторенные)	41	2,19
Фосфат из подмосковного фосфорита кормовой	32	1,71
Фосфаты кормовые из фосфоритов Каратау, обесфторенные	30	1,60
Динатрийфосфат	48	2,56
Фосфоритная мука	29	1,53
То же	23	1,21
»	20	1,05
Шлак фосфатный мартековский	10	0,53
Комплексные (по содержанию P_2O_5)		
Аммофос 11—50—0	50	2,68
То же 11—46—0	46	2,46
» 12—39—0	39	2,08
» 9—44—0	44	2,36
» 9—42—0	42	2,24
Диаммонийфосфат 19—49—0	49	2,62
Нитроаммофос 23—23—0	23	1,23
То же 16—24—0	24	1,28
» 25—25—0	25	1,34
Нитроаммофоска 17—17—17	17	0,91
То же 13—19—19	19	1,02
Нитрофос 23,5—17,0	17	0,91
То же 24—14—0	14	0,75
Нитрофоска азотно-сульфатная 16—16—16	16	0,85
То же 17—17—17	17	0,91
» 12,5—8,5—12,5	8,5	0,45
» 13,5—9,5—13,5	9,5	0,51
» 11—10—11	10	0,53
» 12—11—12	11	0,59
Карбоаммофос 26—26—0	26	1,39
Карбоаммофоска 18—18—18	18	0,96
Сложно-смешанные гранулированные 10—10—10	10	0,53
То же 11—11—11	11	0,59
» 9—9—14	9	0,48
» 10—10—15	10	0,53
» 10—15—0	15	0,80
» 11—16—0	16	0,85
Фосфорно-калийное удобрение прессованное 0—14—14	14	0,75
То же 0—13—13	13	0,69
Жидкие комплексные удобрения 10—34—0	34	1,82
Суспендированное комплексное удобрение 9—9—9	9	0,48
То же 7—20—0	20	1,07
Калийные (простые)		
Каннит природный	10	0,24
Калий хлористый удобрительный гранулированный	60	1,44
То же	57,5	1,38

Удобрение, кормовое средство	Содержание действующих веществ, %	Коэффициенты пересчета в условные единицы	
		для сельского хозяйства	для промышленности
Калий хлористый удобрительный крупнозернистый	53,7	1,29	
Калиино-магниевый концентрат	18,5	0,44	
Калимагнезия	29	0,70	
Сильвинит молотый	14	0,34	
Соль калийная смешанная	40	0,96	
Сульфат калия для сельского хозяйства	46	1,11	
То же	50	1,20	
Хлоркалий электролит отработанный	45,5	1,09	

Комплексные (по содержанию K_2O)

Нитроаммофоска 17—17—17	17	0,41
То же 13—19—19	19	0,46
Нитрофоска азотно-сульфатная 16—16—16	16	0,38
То же 17—17—17	17	0,41
» 12,5—8,5—12,5	12,5	0,30
» 13,5—9,5—13,5	13,5	0,32
» 11—10—11	11	0,26
» 12—11—12	12	0,29
Карбоаммофоска 18—18—18	18	0,43
Сложно-смешанные гранулированные 10—10—10	10	0,24
То же 11—11—11	11	0,26
» 9—9—14	14	0,34
» 10—10—15	15	0,36
Фосфорно-калийное удобрение прессованное 0—14—14	14	0,34
То же 0—13—13	13	0,31
Суспендированное комплексное удобрение 9—9—9	9	0,22
Селитра калиевая техническая 13,8—0—46,6	46,6	1,12
То же 13,8—0—46,4	46,4	1,12
» 13,8—0—46,3	46,3	1,11

III. Оптовые цены на минеральные удобрения на 1 июля 1977 года [гл. X, 31]
(составили Купцова Э. В. и Унанянц Т. П.)

Виды удобрения	Содержание основного вещества, %, не менее	Оптовая цена 1 т в натуре, руб.	
		для сельского хозяйства	для промышленности

Азотные удобрения (N)

Аммиак жидкий синтетический ¹	82,0	72,0	97,0
Аммиачная вода марка Б (для сельского хозяйства)	20,5	22,0	26,2

¹ При отпуске аммиака в баллонах взимается дополнительно 21 руб. за 1 т.

Виды удобрения	Содержание основного вещества, % не менее	Оптовая цена 1 т в натуре, руб.	
		для сельского хозяйства	для промыш- ленности
Карбамид марки Б (для сельского хозяйства)	46,0	80,0 ^{1,2}	93,1 ^{1,2}
Селитра аммиачная марка Б для сельского хозяйства	34,0	53,0	69,0
Селитра кальциевая техническая	17,5	24,0	55,0
Селитра натриевая техническая (сухая)			
сорт I	16,4	31,0	100,0
сорт II	16,3	31,0	97,0
Сульфат аммония			
высший сорт	21,0	40,0	55,0
сорт I	20,8	35,0	50,0
сорт II	20,8	35,0	45,0
Сульфат аммония технический			
со Знаком качества	21,0	40,0	55,0 ³
сорт I	21,0	32,0	43,0
сорт II	20,8	27,0	48,0
Сульфат аммония гранулированный коксохимический	20,8	40,0	55,0
Сульфат аммония натрия	17,0	25,0	28,0
Углеаммиакаты жидкие	29	23,0	45,0
Удобрение азотное (плав)	30	30,0	50,00
Удобрение аммонийное жидкое	20,5	22,0	26,20

Фосфорные удобрения (P₂O₅)

Преципитат удобрительный	38,0	34,0	43,5
Фосфат 22 осаждаемый (преципитат)	22,0	19,0	33,0
Суперфосфат простой из апатитового концентрата			
порошковидный	20±1	17,5	25,8
гранулированный	20±1	24,0	38,0
Суперфосфат простой из апатитового концентрата сушеный и нейтрализованный	20±1	21,0	32,4
Суперфосфат простой из фосфоритов Каратау аммонизированный (1,5—2,5% N) гранулированный	15±1	25,0	38,0
Суперфосфат простой из фосфоритов Каратау, аммонизированный (1,5—2,5% N) сушеный порошковидный	15,1	18,5 ⁴	31,5 ⁴
Суперфосфат двойной гранулированный			
марка А	49±1	64,5 ⁴	120,5 ⁴
марка Б	43±1	64,5 ⁴	107 ⁴

¹ При отпуске в таре (бумажные мешки) взимается дополнительно 2 р. 50 к. за 1 т.

² Расчеты за карбамид марки Б, предназначенный для животноводства (с повышенным содержанием биурета — до 3%), производятся по оптовым ценам со скидкой в размере 20%.

³ В том числе временная надбавка 0,94 р. на срок разрешения на применение Государственного Знака качества.

⁴ Цена при отпуске навалом.

Виды удобрения	Содержание основного вещества, %, не менее	Оптовая цена 1 т в натуре, руб.	
		для сельского хозяйства	для промыш- ленности
Мука фосфоритная			
сорт I	29±1	16,0	24,0
сорт II	23±1	9,0	15,7
сорт III	20±1	9,0	14,1
Шлак фосфатный марте- новский для удобрения	10	10,0 ¹	10,5 ²
Калийные удобрения (K ₂ O)			
Каннит природный	10±0,5	2,5	3,8
Калий хлористый для сельского хозяй- ства			
сорт I	60±0,6	12,0 ²	27,0 ²
сорт II	57,5±0,6	12,0 ²	25,8 ²
Калий хлористый удобрительный круп- нозернистый 85% для сельского хозяй- ства	53,7±0,6	10,0	22,0
Калийно-магниевый концентрат гранули- рованный (9±1% MgO)	18,5±1	12,0	31,5
Калимагнезия порошковидная (9±1% MgO)	29±1	10,0	48,0
Сильвинит молотый	14,0	1,40	2,80
Соль калийная смешанная 40%-ная	40,0	7,0	15,5
Сульфат калия технический	48,0	20,0	97,0
Сульфат калия удобрительный			
сорт I	50,0	20,0	97,0
сорт II	46,0	20,0	87,0
Хлор калий-электролит отработанный			
марка А	45,5	7,0	10,5
марка Б	31,6	7,0	7,0
Комплексные удобрения (N—P ₂ O ₅ —K ₂ O)			
Твердые			
Селитра калиевая техническая			
со Знаком качества	13,8—0—46,6	163,0	223,0 ³
сорт I	13,8—0—46,4	163,0	223,0
сорт II	13,8—0—46,3	155,0	217,0
Аммофос гранулированный из апатитово- го концентрата			
со Знаком качества	11—50±1—0	95,0	210,0]
марка А	11—50±1—0	95,0	210,0
марка Б	11—46±1—0	95,0	178,0
Аммофос порошковидный из апатитово- го и фосфоритового концентрата			
марка А	11—50±1—0	92,5 ²	157,5 ²
марка Б	11—46±1—0	92,5 ²	150,5 ²
Аммофос удобрительный			
марка А	12—39—0	56,5 ²	157,5 ²
марка Б	11,7—35,5—0	56,5 ²	122,5 ²

¹ Включена стоимость тары, при поставке без упаковки, производится скидка 1 р. 50 к. за 1 т.

² При отпуске в таре (бумажные мешки) взимается дополнительно 2 р. 50 к. за 1 т.

³ В том числе временная надбавка к оптовой цене 2 р. за 1 т.

Виды удобрения	Содержание основного вещества, %, не менее	Оптовая цена 1 т в натуре, руб.	
		для сельского хозяйства	для промыш- ленности
Аммофос из бедных руд Каратау			
гранулированный со Знаком качества	9—44—0	92,5	168,5
гранулированный	9—42—0	92,5	161,5
порошковидный	9—42—0	92,5	137,5
Диаммонийфосфат гранулированный для удобрения	19—49,0—0	112,0	235,0
Нитроаммофос гранулированный			
марка А	23—23—0	69,0	130,0
марка Б	16—24—0	58,5	105,0
марка В	25—25—0	69,0	127,0
Нитроаммофоска гранулированная			
сорт А (1:1:1)	17—17—17	65,0	105,0
сорт Б (1:1,5:1,5)	13±19±19	65,0	105,0
Нитрофос гранулированный			
марка А	23,5—17—0	52,5	100,0
марка Б	24,0—14—0	50,0	80,0
Нитрофос уравновешенный гранулиро- ванный	22—22—0	69	121,0
Нитрофоска азотносульфатная гранули- рованная	11—10—11	33,5 ¹	45,5 ¹
Сложно-смешанные гранулированные удобрения			
марка 1:1:1	(10—11)— (10—11)— (10—11)	30,5 ¹	90,0 ¹
марка 1:2:2	8—9—9 17—18—18 17—18—18	45,0	114,50
Фосфорно-калийные удобрения, прессо- ванные	0—14—14	17,5 ¹	47,5 ¹

Жидкие (суспендированные) азотные удобрения

Марка 1:1:1	9—9—9	24,0	50,0
Марка 1:3:0	7—20—0	24,0	50,0
Марка 1:3:0	10—34—0	63,0	123,0

Микроудобрения

Борные (H₃BO₃)

Бормагниевое удобрение	13	28,0	56,3
Борная кислота для сельского хозяйства	97	243,0	515,0
Борный концентрат	20	43,0	70,0
Порошок, содержащий бор	14—16	70,0	70,0

Молибденовые удобрения

Аммоний молибденовокислый для сель- ского хозяйства (Mo)	52±1	8500	8500
Порошок, содержащий молибден (MoO ₃)	14,5—16,5	2375	2375

¹ Без тары.

Виды удобрения	Содержание основного вещества, %, не менее	Оптовая цена 1 т в натуре, руб.	
		для сельского хозяйства	для промыш- ленности
Марганцевые удобрения			
Марганец сернокислый для сельского хо- зяйства ($MnSO_4$)	70	350	350
Марганцевое микроудобрение отход чер- ной металлургии (Mn)	9	9	9
Медные удобрения			
Порошок, содержащий медь ($CuSO_4$)	14—16	181	185
Удобрение медное — огарки колчеданные (Cu)	0,25	0,70	0,70
Цинковые удобрения			
Порошок, содержащий цинк	18—22	143,0	160,0
Полимикроудобрения из отходов цинко- вых белил (ПМУ-71)	25	80,0	100,0
Микроэлементы в составе комплексных и простых удобрений			
Суперфосфат двойной с бором гранули- рованный (P_2O_5+B)	43+0,4	76,0	121,5
Суперфосфат простой гранулированный с бором — боросуперфосфат (P_2O_5+B)	20±1+ +0,2±0,05	31,0	46,0
Суперфосфат простой гранулированный марганезированный (P_2O_5+Mn)	20+1—2	31,0	52,5

IV. Оптовые цены на кормовые средства на 1 июля 1977 г. [гл. X, 31]

Вид удобрения	Содержание основных веществ, %, не менее	Оптовые цены (руб.)	
		для сельского хозяйства	для промыш- ленности
Фосфорсодержащие			
Диаммонийфосфат кормовой ($N+P_2O_5$)	19+52±1	118,0	324,0
Динитрофосфат кормовой безводный (P_2O_5)	48	96,0	345,0
Моноаммонийфосфат ($N+P_2O_5$)	12±1+52±1	95,0	210,0
Монокальцийфосфат кормовой (P_2O_5) ¹ высший сорт	55	90,2	224,70
сорт I	50	82,2	204,70
Преципитат кормовой — дикальцийфос- фат (P_2O_5)	47±1	90,0	345,0
Фосфаты кальция кормовые (обогащен- ные, из апатитового концентрата, обес- фторенные)	41	65,0	91,0
Фосфаты кальция кормовые из фосфори- та Каратау обесфторенные (P_2O_5)	30±2	24,0	65,4

¹ Без тары.

V. Оптовые цены на основные минеральные кислоты на 1 июля 1977 г. [X, 31]

Вид кислот	Содержание основного вещества, %	Оптовая цена за 1 т, руб. коп.
Кислота фосфорная экстракционная (P_2O_5)		
из апатитового концентрата		
упаренная	52	91,0
дигидратная	29	43,0
полугидратная	36	56,3
из фосфоритов		
неупаренная	20	28,0
упаренная	45	78,75
Кислота ортофосфорная термическая техническая (H_3PO_4)		
сорт I	73	945,0
сорт II	73	223,0
Кислота азотная (HNO_3) концентрированная со Зна- ком качества	98,9	77,10
сорт высший	98,5	76,80
сорт I	98,0	74,50
сорт II	97,0	70,80
Кислота серная (H_2SO_4)		
башенная техническая		
марка А	75	21,75
марка Б	75	21,00
контактная техническая со Знаком качества	92,5—94,0	34,40
марка А	92,5	30,45
марка Б	92,5	29,60
контактная техническая улучшенная		
марка А	92,5—94,0	34,40
марка Б	92,5—94,0	31,60

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсорбция**
аммиака и двуокиси углерода в производстве карбамида 100 сл.
тумана фосфорной кислоты 170, 172
фтора в производстве обесфторенных фосфатов 198, 199
суперфосфата двойного 186
— простого 140
экстракционной фосфорной кислоты 173 сл.
- Агрохимическая эффективность удобрений** 40 сл., 351 сл.
- Агрохимические свойства удобрений** 25, 27, 28, 30, 32, 34, 35
- Аммиак**
абсорбция 100 сл.
безводный 22
жидкий 24, 116, 117
свойства 117 сл.
теплоемкость 75
энтальпия 75
- Аммиакаты** 22, 121
- Аммиачная вода** 22, 117 сл.
- Аммиачная селитра (NH_4NO_3)**
агрохимические свойства 25
влагоемкость 70
гигроскопичность 58
гранулирование 88 сл.
давление паров над растворами 82
кондиционирующие добавки 91 сл.
кристаллизация 81, 88 сл.
кристаллические модификации 81
объем единицы массы 71
охлаждение 89
плав (вязкость, теплопроводность) 81
плотность 80
производство 84 сл., 92 сл.
прочность и размер гранул 65, 80, 93
- Аммиачная селитра (NH_4NO_3)**
рассеиваемость 62
растворимость в воде 81
растворы водные
вязкость 83
выпаривание 86 сл.
концентрация, зависимость от концентрации исходной азотной кислоты 85
получение 84 сл.
реакция 80
температура кипения 82, 89
состав химический 24, 80
теплоемкость (молярная удельная) 75, 80
теплота кристаллизации 88
— плавления 80
— растворения в воде 82
термическое разложение 82 сл.
угол естественного откоса 69
энтальпия 75
- Аммонизатор-гранулятор** 254 сл., 258, 281 сл.
- Аммонизатор-испаритель скоростной САИ** 246, 247
- Аммонизация см. Нейтрализация**
- Аммофос ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)**
влагоемкость 70
влажность 59
гигроскопичность 58, 59
гранулирование 243 сл.
давление паров над растворами 235, 236, 239
плотность 71, 235
производство
из концентрированной кислоты 254 сл.
— разбавленной кислоты 242 сл.
расходные нормы 246, 251, 256
прочность и размер гранул 66
пульпа
выпаривание 252, 253
вязкость 239
температура кипения 239

Аммофос ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)
растворы водные
вязкость 237
плотность 237, 238
температура кипения 238
состав химический 24, 235, 241,
243, 250, 252
термическая устойчивость 235
энтальпия 75
Апатитовый концентрат 69, 71, 122,
124, 125, 128

Барабанный гранулятор-сушилка БГС
248 сл.

Барботажный концентратор
пульы аммофоса 253
экстракционной фосфорной кисло-
ты 170

Башня
охлаждения-гидратации фосфорсо-
держающих газов 152
сжигания фосфора 152, 153
Бикарбонат калия 59
Борная кислота 33, 34, 324, 325
Боромagneйное удобрение 33, 34, 325
Боросуперфосфат 325, 326

Вакуум-выпарная установка 171, 172
Вакуум-кристаллизатор с взвешенным
слоем кристаллов 260, 261

Вакуум-фильтры 163 сл.

Вентури скруббер 198

Выпаривание

вакуумное 171, 172
графический анализ 88
пульы аммофоса 252, 253
растворов
аммиачной селитры 86 сл.
карбамида 106, 107
фосфорной кислоты 165 сл.

Выпарная установка поверхностного
типа 252

Вязкость

полифосфорной кислоты 147
пульы аммофоса 239
расплава

аммиачной селитры 81
карбамида 96
нитроаммофоса 274, 275
фосфора 149

растворов водных

аммиачной селитры 83
жидких комплексных удобре-
ний 316
карбамида 98

карбоаммофоса 287, 288
моноаммонийфосфата 237
нитроаммофоса 275
полифосфата аммония 267, 268

Вязкость

сульфата аммония 112
фосфорной кислоты 143, 144
хлористого калия 210

Гипс, гипсовые материалы 34 сл.

Гранулирование

аммиачной селитры 88 сл.
аммофоса 243 сл.
диаммофоса 258 сл.
карбамида 107
карбоаммофоски 289, 290
нитроаммофоски 281 сл.
сульфата аммония 114, 115
суперфосфата 136 сл.
хлористого калия 224, 225

Давление паров над растворами
аммиака 119

аммиачной селитры 82
жидких комплексных удобрений
316

карбамида 97
нитроаммофоса 277
сульфата аммония 110, 112
фосфатов аммония 235
фосфорной кислоты 143
хлористого калия 209

Двойной суперфосфат

влажность 70
влажность 59
гигроскопичность 58, 59
объем единицы массы 71
плотность насыпная 71
производство

бескамерный (поточный) спо-
соб 183 сл.

камерно-поточный способ
180 сл.

камерный способ 179, 182
расходные нормы 183, 184

прочность и размер гранул 65, 66,
177, 178

рассеиваемость 62
слеживаемость 60
состав химический 24, 183
сушка 185

угол естественного откоса 69

Диаммонитрофоска 59, 67, 283, 284

Диаммофос

гигроскопичность 58
гранулирование 258 сл.
давление паров над растворами
235

кормовой 37, 260, 261

плотность 71, 235

прочность и размер гранул 66
состав химический 31, 235, 258
энтальпия 75

Дикальцийфосфат см. Преципитат
Динатрийфосфат кормовой 37, 75,
123, 191, 192

Жидкие удобрения
азотные 116 сл.
комплексные 314 сл.

Известковые материалы 34, 36

Каннит 29, 207

Калиевая селитра 23, 24, 31

Калийная соль смешанная 23, 29, 30,
58, 62, 70

Калийно-марганцевый концентрат 29

Калимагнезия 29, 30, 226 сл.

Кальциевая селитра 24, 58, 62, 69, 71

Карбамат аммония 99

Карбамид

влажность 58

гигроскопичность 58

гранулирование 107

давление паров над растворами 97

дистилляция 100 сл.

кормовой 37

растворы водные

выпаривание 107

вязкость 98

плотность 96

температура кипения 97

теплоемкость 97

теплопроводность 98

объем единицы массы 71

плав, вязкость, теплопроводность
96

плотность 71, 96

производство 100 сл.

зарубежные способы 105

комбинированное с производ-

ством аммиака 107

расходные нормы 108

прочность и размер гранул 65

рассеиваемость 62

растворимость в воде 96

синтез 100 сл.

слеживаемость 62

состав химический 24, 95, 96

температура плавления 96

теплоемкость 96, 97

теплоты испарения, плавления,
растворения в воде 96

угол естественного откоса 69

Карбоаммофос, карбоаммофоска

влагоемкость 70

влажность 59

вязкость растворов смеси солей
287, 288

гигроскопичность 59

Карбоаммофос, карбоаммофоска

гранулирование 289, 290

плотность 71, 286

производство 287 сл.

прочность и размер гранул 67, 68

растворимость 285

температура кипения 286

теплоемкость 285

энтальпия 285

Колонны синтеза, фракционирования
108, 109

Кондиционирующие добавки 91 сл.

Концентратор барботажный 167, 169,
170

Кормовые фосфаты 37, 186 сл.

Костяная мука 76

Коэффициент(ы)

гигроскопичности 59, 60

скорости поглощения влаги 55, 56

расходные см. Расходные нормы

Кремнефтористоводородная кислота
140, 175, 198

Кристаллизация

из азотнофосфорнокислого раство-
ра 293 сл.

аммиачной селитры 81, 88 сл.

сульфата кальция 154 сл.

фосфатов аммония 261, 262

Марганецсодержащие удобрения 33,
328

Медьсодержащие удобрения 33

Микроудобрения 33 сл., 324 сл.

Молибденсодержащие удобрения 33,
326

Моноаммонийфосфат

кормовой 73, 123, 187

удобрительный см. Аммофос

Мочевина см. Карбамид

Натриевая селитра 23, 24

Нейтрализаторы ИТН 94, 95

Нейтрализация

азотной кислоты аммиаком 84 сл.,
93, 94

— — аммиаксодержащими газами
87

— и фосфорной кислот (смеси)
аммиаком 279 сл.

карбамида фосфорной кислотой
290, 291

полифосфорной кислоты аммиаком
269, 270

серной кислоты аммиаком 113

сточных вод 200, 201

суперфосфата 136 сл.

тепловой эффект 84, 85, 266

фосфорной кислоты аммиаком
243 сл., 254 сл.

- Нейтрализация**
 высокотемпературная 268, 269
 под давлением 257
- Нитроаммофос, нитроаммофоска**
 влагоемкость 70
 влажность 59
 водные растворы
 вязкость 275
 плотность 277
 температура кипения 276
 гигроскопичность 59
 давление паров над растворами 277
 плотность 71
 производство
 безретурная схема 279 сл.
 ретурная схема 281, 283
 прочность и размер гранул 66, 67
 пульпы, состав 279
 растворимость хлористого калия в плаве 278
 слеживаемость 60
 состав химический 271, 273, 274
 температура плавления 275
 теплоемкость 278
 теплоты кристаллизации, плавления 276
 энтальпия 278
- Нитрофос, нитрофоска**
 влагоемкость 70
 влажность 59
 гигроскопичность 59
 выделение нитрата кальция из раствора 294 сл.
 образование солей в растворе 294
 объем единицы массы 71
 плотность 71
 производство
 азотно-сернокислотно-сульфатное 303 сл.
 азотно-сернокислотное 301 сл.
 политермической кристаллизацией и конверсией нитрата кальция 293 сл.
 расходные нормы 299, 303
 прочность и размер гранул 65 сл.
 слеживаемость 60
 состав продуктов
 гранулометрический 293
 солевой 302
 химический 298
 — пульпы, раствора 294, 305
 угол естественного откоса 69
- Обесфторенные фосфаты** 23, 37
 кормовые 192 сл.
 удобрительные 197, 198
- Охладитель КС** 219
- Пеноотделители** 154
 Плотность 71, 72, 76
 аммиака 117
 аммиачной воды 118
 аммиачной селитры 80
 карбамида 96
 карбоаммофоски 286
 полифосфатов аммония 267, 268
 полифосфорной кислоты 145
 растворов водных
 жидких комплексных удобрений 316
 карбамида 96
 моноаммонийфосфата 237, 238
 нитроаммофоса 277
 сульфата аммония 111
 хлористого кальция 209
 фосфатов аммония 235
 фосфора 148, 149
 фосфорного ангидрида 149
 хлористого кальция 209
- Полисуперфосфат** 59, 68
Полифосфаты аммония 262 сл.
Поташ 59
- Прессование**
 аммиачной селитры 246, 247
 карбоаммофоски 289
 сульфата аммония 115
 хлористого калия 224, 225
- Преципитат** 23, 26, 37, 58, 62, 69 сл., 189 сл.
- Простой суперфосфат**
 аммонизация 137 сл.
 влагоемкость 70
 влажность 59
 гигроскопичность 58, 59, 132
 гранулирование 136 сл.
 нейтрализация 136 сл.
 объем единицы массы 71
 плотность 71
 производство 132 сл.
 гранулированного 137 сл.
 порошковидного 134 сл.
 расходные нормы 139, 140
 прочность и размер гранул 65, 131, 132
 рассеиваемость 62
 растворимость (система $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$) 130, 131
 слеживаемость 60, 132
 состав химический 24, 129 сл., 135
 угол естественного откоса 69
- Распылительная сушилка** 243 сл., 288
Распылительная сушилка-гранулятор
 с кипящим слоем РКСТ 246 сл.
- Растворимость**
 в воде

- Растворимость
 аммиака 118
 аммиачной селитры 81, 88
 карбамида 96
 сульфата аммония 111
 — калия 226
 фосфора 149
 фосфорных удобрений, виды 16
 хлористого калия 209
- в системе
 $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ 130, 131
 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$
 285
 $\text{NH}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 236
 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 273
 $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ 220
 $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ 141
- Расходные нормы в производстве
 аммиачной воды 119
 аммиачной селитры 95
 аммофоса 246, 251, 256
 ЖКУ 316
 карбамида 108, 109
 монокальцийфосфата кормового
 188
 нитроаммофоса (ки) 280, 281, 283
 нитрофоса (ки) 299, 301, 303, 307
 сложно-смешанных удобрений 310
 обесфторенных фосфатов 197
 сульфата аммония 115, 116
 суперфосфата
 двойного 183, 184
 простого 139, 140
 фосфорной кислоты
 термической 152
 экстракционной 166
 хлористого калия 212, 213, 223,
 224
- Сатуратор барботажный 114
 Сито дуговое 217, 218
 Скруббер Вентури 198
- Сложно-смешанные удобрения
 агрохимические свойства 32
 ассортимент 32
 влагоемкость 70
 гигроскопичность 59, 60
 производство 308 сл.
 прочность и размер гранул 307
 слеживаемость 61
- Смешанные удобрения см. Тукосмеси
- Сульфат аммония
 влагоемкость 70
 влажность 58
 водные растворы
 вязкость 112
 плотность 111
 теплоемкость 111
 состав 111
 гигроскопичность 58
- Сульфат аммония
 давление паров над водными рас-
 творами 110, 112
 объем единицы массы 71
 плотность 71, 110
 производство
 из аммиака коксового газа
 112 сл.
 конверсией гипса 116
 из растворов производства
 капролактама 115, 116
 расходные нормы 115, 116
 растворимость в воде 111
 слеживаемость 60
 состав химический 24, 110
 температура разложения 110
 теплоемкость 75, 110
 теплоты кристаллизации, растворе-
 ния 110
 угол естественного откоса 69
 энтальпия 75
- Сульфат аммония-натрия 24
- Сульфат калия
 гигроскопичность 58
 влажность 58
 объем единицы массы 71
 плотность 71, 225
 производства способы
 конверсионные 230, 232, 233
 сульфатный 226 сл.
 флотационный 230
 рассеиваемость 226
 растворимость 62
 слеживаемость 60
 состав 29, 226
 теплоемкость 74
 угол естественного откоса 69
 энтальпия 74
- Сульфоаммофос 254
- Суперфосфат
 аммонизированный
 влагоемкость 70
 производство 137 сл.
 прочность и размер гранул 65
 слеживаемость 62
 состав химический 26
 угол естественного откоса 69
 двойной см. Двойной суперфосфат
 с микроэлементами 26, 325, 326
 простой см. Простой суперфосфат
- Суперфосфатная камера непрерывно-
 го действия 137
- Сушилка КС 218, 219
- Схема(ы) производства
 аммиачной воды 119
 аммиачной селитры 85, 87,
 90 сл.
 аммофоса 244, 247 сл., 254
 жидких комплексных удобрений 317

Схема(ы) производства
карбамида 101, 102
нитроаммофоса 282
нитрофоски 297, 300, 304
обесфторенных фосфатов 194 сл.
сложно-смешанных удобрений 308
преципитата кормового 190
сульфата аммония 113
— калия 228, 232
суперфосфата
двойного 181, 184, 185, 199
простого 134, 138
тукосмесей 313
фосфорной кислоты
термической 150
экстракционной 156
хлористого калия 213 сл., 221

Температура

замерзания аммиачной воды 117, 118
горения фосфора 148
кипения водных растворов
аммиачной селитры 80, 82, 89
карбамида 97
карбоаммофоски 286
моноаммонийфосфата 238
нитроаммофоса 276
сульфата аммония 110
фосфорной кислоты 142
хлористого калия 209
— полифосфорной кислоты 145
— пульпы аммофоса 239
плавления
карбамида 96
нитроаммофоса 275, 276
полифосфата аммония 268
фосфатов аммония 235
фосфора 148
разложения сульфата аммония 110
сжижения аммиака 117
смешения серной и фосфорной кислот 145
сублимации хлористого калия 209
Теплоемкость 73 сл.
аммиака 117
аммиачной селитры 80
жидких комплексных удобрений 316
диаммонитрофоски 283
карбамида 96, 97
карбоаммофоски 285
нитроаммофоски 278
полифосфата аммония 264, 266
сульфата аммония 110, 111
фосфора 149
фосфорного ангидрида 149
фосфорной кислоты 142
— — в смеси с серной кислотой 146
хлористого калия 209, 210

Теплопроводность

аммиачной селитры 81
карбамида 96, 98
фосфора 149
хлористого калия 210

Теплота

горения фосфора 148
испарения воды из раствора
карбамида 96
фосфорной кислоты 144
— фосфора 149
кристаллизации
аммиачной селитры 88
нитроаммофоса 276
сульфата аммония 110
парообразования аммиака 117
плавления
аммиачной селитры 80
карбамида 96
нитроаммофоса 275, 276
фосфора 149
хлористого калия 209
разбавления фосфорной кислоты 144
растворения в воде
аммиака 118
аммиачной селитры 82
карбамида 96
полифосфата аммония 267
полифосфорной кислоты 145
сульфата аммония 110
смешения серной и фосфорной кислот 145
сублимации хлористого калия 209

Тукосмеси

влагоемкость 70
гигроскопичность 59
производство 310 сл.
прочность и размер гранул 311
слеживаемость 61
состав 311 сл.

Углеаммиакаты 24

Удобрения

агрохимическая эффективность 40 сл., 351 сл.
агрохимические свойства 25, 27, 28, 30, 32, 34, 35
азотные 18, 22 сл., 31, 32, 58, 80 сл., 116 сл., 334 сл. см. также по видам (наименованиям)
ассортимент 22 сл., 26, 29, 31, 33
бактериальные 16
влагоемкость («предельная», «буферная») 68, 70
внесение в почву
дозы (нормы) 40 сл., 53
способы и сроки 38 сл.

Удобрения

- гигроскопичность 55 сл.
- коэффициент 59, 60
- критическая 59, 60
- шкалы 56, 60
- единицы выражения объемов производства и поставок 359, 360
- жидкие
 - азотные 116 сл.
 - комплексные 314 сл.
- калийные 16, 17, 20, 29, 30, 58, 207 сл., 225 сл., 338 сл. см. также по видам (наименованиям)
- классификация 15 сл., 240, 263, 272, 292
- комплексные 17, 29, 31, 32, 234 сл., 314 сл., 339, 340 см. также по видам (наименованиям)
- косвенные 17
- коэффициенты пересчета объемов, производства и поставок в условные единицы 360 сл.
- с микроэлементами см. Микроудобрения
- минеральные 13 сл.
- органические 15
- органо-минеральные 15
- плотность насыпная 71, 72, 76
- поглощение воды, скорость 55
- потребление
 - за рубежом 52
 - в СССР 41 сл.
- простые 16 см. также по видам и типам удобрений
- прочность и размер гранул, частиц 64 сл.
- прямые 16
- рассеиваемость 63
- слеживаемость 66 сл.
- сложно-смешанные 306 сл.
- сложные 234 сл. см. также по видам и типам
- смешанные 310 сл.
- состав основной 22 сл., 26, 29, 31, 33
- угол естественного откоса 64, 69
- физиологическая реакция
 - кислые 17, 22
 - щелочные 22
- фосфорные 16, 19, 23, 26 сл., 58, 129 сл., 336 сл. см. также по видам (наименованиям)
- цены оптовые 363 сл.
- экспорт 332

Фильтрование 163 сл.

Фосфорная кислота

- азеотропная смесь (состав, температура кипения) 142
 - вязкость растворов 143
 - давление паров над растворами 142
 - плотность растворов 142
 - полифосфорная
 - вязкость 147
 - давление паров 148
 - плотность 145
 - состав 147
 - температура кипения 145
 - теплота растворения 145
 - смесь с серной кислотой
 - температура и теплота смешения 145
 - теплоемкость 146
 - энтальпия 146
 - состав химический 123
 - температура кипения растворов 142
 - теплоемкость 74, 142
 - теплоты испарения, разбавления 144
 - термическая 146, 148 сл.
 - экстракционная
 - вязкость 143
 - выпаривание 165 сл.
 - производство 154 сл.
 - состав неупаренной 161
 - упаренной 168
 - филтрование 163 сл.
 - энтальпия 73, 142, 143
 - Флотационное обогащение руд калийных 210 сл.
 - фосфатных 122, 124
 - Флотационные машины 216 сл.
 - Фосфогияс 36, 175 сл.
 - Фосфор 123, 148, 149
 - Фосфоритная мука 23, 26, 27, 69, 70, 125, 129
 - Фосфориты (руды, концентраты) 122, 124 сл.
 - Фосфорный ангидрид 123, 148, 149
 - Фторapatит 73, 122, 123, 133
- ## Хлористый калий
- влажность 70
 - влажность 58
 - гигроскопичность 58
 - гранулометрический состав 208
 - давление паров над растворами 209
 - объем единицы массы 71
 - плотность 71, 209
 - производство
 - галургическое 218, 220 сл.

Хлористый калий
флотационное 210 сл.
растворимость 62, 209, 220
растворы водные, свойства 209,
210
слеживаемость 60, 62
состав химический 29, 208
теплоемкость 74, 209
теплоты плавления, сублимации
209
угол естественного откоса 69
энтальпия 74, 209

Цинксодержащие удобрения 33, 36,
327, 328

Энтальпия 73 сл.
аммиака 117
карбоаммофоски (смесь чистых
солей) 285
нитроаммофоски 278
серной и фосфорной кислот смеси
146
хлористого калия 209

Александр Александрович Соколовский
Тигран Петрович Унанянц

КРАТКИЙ СПРАВОЧНИК ПО МИНЕРАЛЬНЫМ УДОБРЕНИЯМ

Редактор *М. В. Миникс*
Технический редактор *Р. М. Вознесенская*
Художник *А. Я. Михайлов*
Корректоры *Т. С. Васина, Л. В. Лазуткина*

ИБ № 580

Т-14755. Сдано в наб. 27/IV 1977 г. Подп. к печ. 23/VIII 1977 г. Формат бу-
маги 60×90^{1/16}. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 23,5. Уч.-изд. л. 26,66.
Тираж 35500 экз. Зак. 1738. Изд. № 1019. Цена 1 р. 60 к.

Издательство «Химия», 107076, Москва, ул. Стромынка, 13.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном
комитете Совета Министров СССР по делам издательства, полиграфии и
книжной торговли, Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.

