

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
СУМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

по курсу

“Общая химическая технология”
для студентов специальности 090200
всех форм обучения

ЧАСТЬ 3

Сумы

Изд-во СумГУ

2007

ГЛАВА 4

ПРОИЗВОДСТВО МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

4.1 Агротехническое значение минеральных удобрений

Минеральными удобрениями (МУ) называются соли и другие неорганические природные или полученные промышленным путем вещества, содержащие в своем составе элементы, необходимые для питания растений и улучшения плодородия почвы, используемые с целью получения высоких и устойчивых урожаев сельскохозяйственных культур.

В образовании тканей растений, в его росте и развитии принимают участие около 70 элементов, которые по их роли могут быть разделены на следующие группы:

- элементы-органогены (углерод, водород, кислород, азот);
- зольные элементы (фосфор, кальций, калий, магний, сера);
- микроэлементы (бор, молибден, медь, цинк, кобальт);
- элементы, входящие в состав хлорофилла и различных ферментов (железо, марганец).

Из этих элементов углерод, водород и кислород образуют около 90% массы сухого вещества растения, 8 – 9% составляют азот, фосфор, сера, магний, кальций и калий. На долю остальных элементов, в том числе таких жизненно важных, как бор, железо, медь, марганец и другие, приходится не более 1-2%.

Важнейшее значение для питания растений имеют азот, фосфор и калий, от которых зависят обмен веществ в растении и его рост. Азот входит в состав белков и хлорофилла, принимает участие в фотосинтезе. Соединения фтора играют важную роль в дыхании и размножении

растений, участвуя в процессах превращения углеводов и азотсодержащих веществ. Калий регулирует жизненные процессы, происходящие в растении, улучшает водный режим, способствует обмену веществ и образованию углеводов в тканях растений.

Основную массу кислорода, углерода и водорода растение получает из воздуха и воды, остальные элементы извлекает из почвы. При современных масштабах культурного земледелия естественный кругооборот питательных элементов в природе нарушается, так как часть их выносятся с урожаем и не возвращается в почву (таблица. 4.1), а также вымывается из почвы дождевыми водами или переходит в недействительную форму (иммобилизируется). Например, азот под воздействием микроорганизмов восстанавливается из иона NO_3^- до N_2 и N_2O . При этом чем выше урожайность, тем больше вынос питательных элементов из почвы.

Таблица 4.1 - Вынос питательных элементов из почвы

Элемент и его соединение	Вынос, кг/га, при урожае		
	пшеницы 30 ц/га	сахарной свеклы 270 ц/га	кукурузы 600 ц/га
Азот (N)	112	166	150
Калий (K_2O)	77	157	200
Фосфор (P_2O_5)	39	42	70

Это вызывает необходимость в компенсации потерь питательных элементов в почве путем внесения в нее веществ, содержащих эти элементы, то есть минеральных удобрений, что позволяет обеспечить высокие урожаи сельскохозяйственных культур. Так, при внесении в почву полного, то есть содержащего азот, фосфор и калий,

удобрения урожай повышается в 1,5 – 3 раза в зависимости от культуры (табл. 4.2).

Таблица 4.2 - Влияние минеральных удобрений на урожайность

Культура	Урожайность, ц/га	
	Без удобрения	С удобрением
Хлопок	8 – 9	27 – 30
Пшеница	7 – 8	20 – 40
Сахарная свекла	100 – 120	200 – 500

Применения МУ, помимо повышения урожайности, увеличивает производительность труда, сокращает себестоимость сельскохозяйственной продукции и улучшает ее качество: повышает содержание сахара в свекле, крахмала в картофеле, увеличивает прочность хлопкового и льняного волокон, морозо- и засухоустойчивость растений.

4.2 Классификация минеральных удобрений

Ассортимент выпускаемых промышленностью МУ весьма многообразен. Они классифицируются по природе питательных элементов, по содержанию и числу питательных элементов, по способам получения и свойствам.

По *природе питательных элементов* МУ подразделяют на азотные, фосфорные (фосфатные), калиевые (калийные), магниевые (магнезиальные), борные и т.д. Основное место по масштабам производства занимают первые три вида минеральных удобрений.

По *числу питательных элементов* МУ делятся на *простые* (однокомпонентные), содержащие только один питательный элемент, и *комплексные*, содержащие два

(двойные типа NP, PK, NK) или три (тройные типа NPK или полные) элемента.

Комплексные МУ подразделяются на сложные, полученные в результате химической реакции, смешанные, представляющие механические смеси, образованные механическим смешением различных простых минеральных удобрений, и сложносмешанные, представляющие комбинацию двух первых типов.

По *содержанию питательного элемента* среди МУ выделяют концентрированные (более 33% элементов) и высококонцентрированные (более 60% элементов) удобрения.

По *свойствам* минеральные удобрения делятся на твердые, жидкие, порошкообразные, кристаллические, гранулированные, растворимые и нерастворимые.

Усвоение МУ растениями зависит от их растворимости и характера почв, главным образом от pH почвы. Азотные и комплексные минеральные удобрения растворимы в воде. Фосфорные минеральные удобрения по растворимости делятся на водорастворимые (pH=7), *цитратно-* или *лимоннорастворимые*, то есть растворимые в слабых органических кислотах (pH<7), и *труднорастворимые*, то есть растворимые только в сильных минеральных кислотах (pH<<7).

На рисунке 4.1 приведена классификация минеральных удобрений.

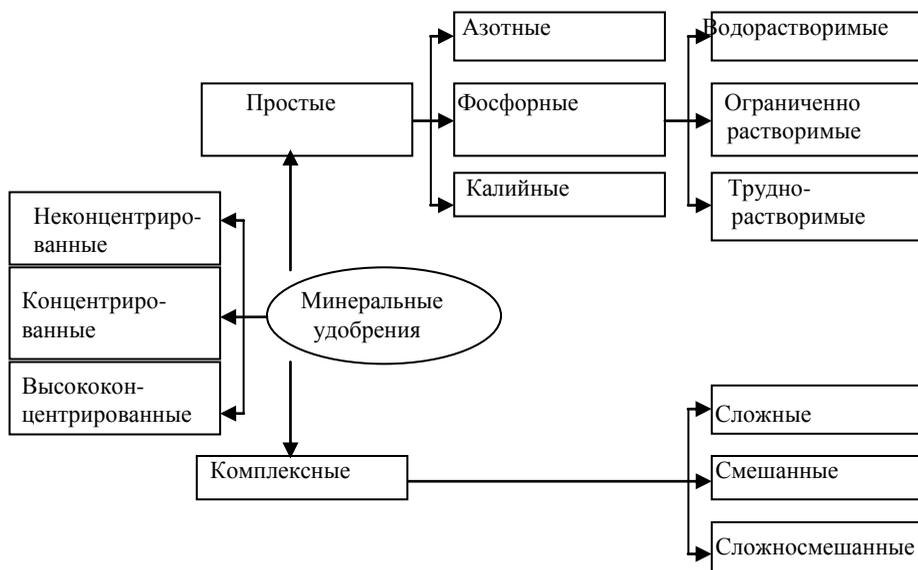


Рисунок 4.1 - Классификация МУ по природе питательного элемента, по их числу и содержанию

Состав МУ характеризуется содержанием в них действующих веществ: в азотных – содержанием азота, фосфорных и калийных условно в пересчете на их оксиды. Для определения количества минеральных удобрений на практике используют три метода:

– физическая масса – для учета объемов перевозок и хранения (m_{ϕ});

– масса в пересчете на 100% содержание действующих веществ – для определения норм внесения в почву и сопоставления масштабов производства (m_{100}):

$$m_{100} = m_{\phi} \cdot \mu, \quad (4.1)$$

где: μ - массовая доля в данном минеральном удобрении азота, оксида фосфора (V) и оксида калия соответственно;

– масса в условных единицах – для планирования производства и поставок МУ (m_y). При этом содержание действующих веществ в условной единице принято: в азотных – 0,205 мас.долей N; в фосфорных – 0,187 мас.дол. P_2O_5 ; в калийных – 0,416 мас. долей K_2O .

Эффективность использования МУ существенно зависит от правильного сочетания питательных элементов, вносимых с ними в почву. Соотношение питательных элементов выражают в виде формул их состава, например:

$N : K_2O : P_2O_5 = 1 : 1 : 2$; $N : K_2O : P_2O_5 = 0,5 : 0 : 1$ и т.п.

Удобрения, в которых соотношение питательных элементов соответствует агротехническим требованиям, называются *уравновешенными* минеральными удобрениями. От правильного использования минеральных удобрений (их «уравновешенности») существенно зависит урожайность зерновых и других сельскохозяйственных культур.

4.3 Типовые процессы солевой технологии

Большинство МУ представляет различные минеральные соли или твердые вещества с подобными солям свойствами. Технологические схемы производства минеральных удобрений весьма разнообразны, но в большинстве случаев складываются из одних и тех же типовых процессов, свойственных солевой технологии, цель которой – разделение сложных систем, состоящих из нескольких солевых компонентов.

Переработка минерального сырья в соли (и в минеральные удобрения) может идти или его высокотемпературной обработкой, или «мокрым» путем в жидких средах и суспензиях. В соответствии с этим, помимо обычных процессов подготовки сырья к переработке

(измельчение, классификация, обогащение, сушка), в солевой технологии особое значение имеют два типа процессов:

– *термическая или термохимическая обработка*, то есть различные виды обжига сырья или шихты;

– *растворение и перекристаллизация веществ*, связанные с их химической обработкой, разделением и очисткой растворов от примесей.

4.3.1 Обжиг

Обжигом называют процесс термической обработки материалов, заключающийся в нагреве их до заданной температуры, выдержке при этой температуре и охлаждении. При обжиге, в зависимости от условий процесса, протекают реакции термического разложения, окисления или восстановления, образования и полиморфных превращений минералов. В соответствии с протекающими при обжиге химическими превращениями различают:

– *кальцинационный обжиг (кальцинация)*, цель которого – удаление из вещества летучих компонентов, чаще всего оксида углерода (IV) и конституционной воды, например: обжиг известняка:



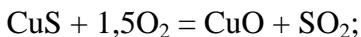
или дегидратация гидроксида алюминия до его оксида:



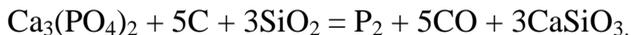
– *окислительный обжиг*, цель которого – повышение степени окисления элемента, например:



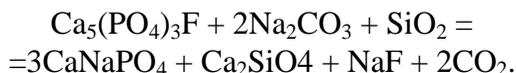
или превращение сульфида в оксид:



- *восстановительный обжиг*, цель которого - понижение степени окисления элемента, например: получение элементарного фосфора:



Частный случай обжига – спекание сырья с какими-либо реагентами с целью образования растворимых, извлекаемых из сырья продуктов, например, спекание фторапатита с содой:



Обжиг и спекание представляют собой гетерогенные процессы, в которых реакции протекают в системах «Т + Т», «Ж + Ж» и «Т + Г», где газообразная и жидкая фазы образуются за счет диссоциации и плавления твердой фазы. Поэтому скорость процессов обжига и спекания зависит как от скорости химической реакции, так и скоростей возгонки, плавления и диффузии твердых, жидких и газообразных веществ через фазы, образованные реагирующими компонентами и продуктами их взаимодействия.

Скорость процессов обжига и спекания может быть увеличена за счет повышения температуры, измельчения компонентов обжигаемого материала, повышения их концентрации, перемешивания и создания условий, при которых один из компонентов будет находиться в жидком и газообразном состоянии.

4.3.2 Растворение и выщелачивание

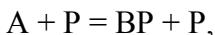
Растворением твердого тела называется процесс разрушения его кристаллической структуры под

воздействием растворителя с образованием гомогенной системы – раствора.

Растворение может быть *физическим*, когда возможна обратная кристаллизация растворенного вещества из раствора по схеме



и *химическим*, когда растворитель или содержащийся в нем реагент химически взаимодействует с растворяемым веществом и делает невозможным его обратную кристаллизацию, то есть по схеме



где: А – растворяемое вещество;

Р – растворитель;

В – новое вещество, образовавшееся в результате растворения.

Очевидно, что процесс химического растворения, в отличии от процесса физического растворения, является необратимым.

Растворение представляет гетерогенный некаталитический процесс, протекающий в системе «Т + Ж» в диффузионной области.

Процесс растворения ускоряется при повышении температуры, измельчении твердой фазы, перемешивании и увеличении концентрации. В случае физического растворения движущей силой процесса является разность концентраций $\Delta C = (C_H - C)$, поэтому скорость его определяется уравнением

$$U_{\Phi} = K_p \cdot F(C_H - C), \quad (4.2)$$

где K_p – коэффициент скорости растворения;

- F – площадь поверхности кристаллов растворяемого вещества;
- C – концентрация растворяемого вещества в жидкой фазе;
- C_н – концентрация насыщенного раствора при данной температуре.

Очевидно, что по мере растворения разность концентраций (C_н – C) убывает и процесс растворения замедляется.

Различные случаи химического растворения подчиняются различным кинетическим закономерностям. В наиболее простом случае, когда реакция протекает только на поверхности твердого тела, скорость химического растворения может быть выражена уравнением

$$U_{\Phi} = K_{\text{P}} \cdot F \cdot C_{\text{P}}, \quad (4.3)$$

где K – коэффициент, зависящий от температуры, гидродинамических и других условий растворения;

C_р – концентрация активного реагента в растворителе.

Частный случай растворения – *выщелачивание*. Это процесс извлечения (экстракции) жидким растворителем твердого компонента из системы, состоящей из двух и большего числа твердых фаз. Как и растворение, выщелачивание может быть физическим и химическим. Скорость выщелачивания зависит от структуры материала и тем выше, чем больше доля растворимой фазы в нем, больше поверхность и крупнее поры в выщелачиваемом материале.

4.3.3 Кристаллизация из растворов и другие процессы

Кристаллизацией называют процесс выделения твердой фазы (кристаллов) из растворов, происходящий при перенасыщении их по отношению к образующейся твердой фазе. В зависимости от приема, с помощью которого достигается перенасыщение раствора, различают два вида кристаллизации: политермическую и изотермическую.

При *политермической* кристаллизации пересыщенный раствор образуется за счет охлаждения системы. Этот процесс протекает при переменной температуре ($T \neq \text{const.}$). Метод применим для кристаллизации веществ, растворимость (L) которых существенно возрастает при повышении температуры.

При *изотермической* кристаллизации пересыщенный раствор образуется в результате выпаривания части растворителя. Этот процесс протекает при постоянной температуре ($T = \text{const.}$). Метод применим для кристаллизации веществ, растворимость которых мало зависит от температуры.

Частным случаем кристаллизации является *высаливание*, т.е. процесс выделения твердой фазы путем введения в концентрированный раствор веществ, понижающих растворимость растворенного вещества.

Из других типовых процессов, используемых в солевой технологии, наибольшее значение имеют операции разделения солей, находящихся в твердых смесях или растворах. Помимо описанных выше процессов кристаллизации и выщелачивания, к ним относятся: ионный обмен, экстракция веществ неводными растворителями, флотация, гидросепарация и некоторые другие. Эти процессы рассматриваются ниже при изучении конкретных производств.

ГЛАВА 5 ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ

5.1 Общая характеристика

Азотные удобрения могут содержать азот в форме свободного аммиака и аминов (аммиакаты), ионов NH_4^+ и NO_3^- , аминогруппы NH_2 , а также в их сочетании. В соответствии с этим различают следующие виды азотных удобрений: аммиачные, аммонийные, нитратные, амидные и аммонийно-нитратные.

Все азотные удобрения водорастворимы, азот из них хорошо усваивается растениями, особенно из аниона NO_3^- , который отличается высокой подвижностью в почве. По агрегатному состоянию азотные удобрения делятся на твердые (соли и карбамид) и жидкие (аммиак, аммиачная вода и аммиакаты, представляющие собой растворы твердых удобрений). В табл. 5.1 приведены характеристики важнейших азотных удобрений и удельный вес их в общем балансе производства.

Таблица 5.1 - Ассортимент и характеристика азотных удобрений

Удобрение	Формула действующего вещества	Содержание азота, %	Удельный вес, %, по годам	
			1960	1980
Аммиачные Аммиак жидкий Аммиачная вода	NH_3 NH_3	82 16,5 – 20,5	2,8	7,1
Аммонийные Сульфат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	19,9 – 21,0	17,9	5,1
Нитратные Нитрат натрия Нитрат кальция	NaNO_3 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	15,0 – 16,0 18,0 – 15,0	- -	- -

Продолжение таблицы 5.1

Амидные Карбамид	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	46,0 – 46,5	2,1	27,1
Аммонийно-нитратные	NH_4NO_3	32,5 – 35,0	73,3	40,1
Карбамидоформ- альдегидные Карбаминоформ	NH_2CONHC H_2	33,0 – 42,0	-	-
Аммиакаты Азотная часть комплексных минеральных удобрений	-	20,0 – 30,0	-	-
	-	-	-	19,3

В приведенных данных прослеживается тенденция снижения производства сульфата и нитрата аммония и увеличения производства карбамида, жидких азотных удобрений и минеральных удобрений, содержащих, наряду с другими элементами, азот (комплексных минеральных удобрений).

Ниже рассматривается технология производства наиболее распространенных азотных удобрений – нитрата аммония и карбамида, на долю которых приходится свыше 60% общего выпуска азотных удобрений.

5.2 Производство нитрата аммония

5.2.1 Свойства нитрата аммония

Нитрат аммония (аммонийная селитра) NH_4NO_3 – кристаллическое вещество с температурой плавления $169,6^\circ\text{C}$, хорошо растворимое в воде. Растворимость при 20°C равна 0,625 мас. долей, при 160°C – 0,992 мас. долей. Нитрат аммония сильно гигроскопичен и легко поглощает влагу из атмосферы, в зависимости от температуры может

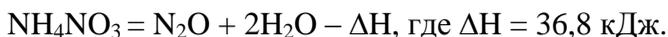
существовать в пяти кристаллических модификациях, различающихся плотностью и структурой кристаллов. Вследствие высокой растворимости в воде, гигроскопичности и полиморфных превращений, сопровождающихся выделением тепла, нитрат аммония легко слеживается. Для уменьшения слеживаемости, которая затрудняет использование продукта, в промышленности используют следующие меры:

- перед складированием полученный продукт охлаждают до температуры ниже 32°C, так как именно в интервале от 32,3°C до -17°C нитрат аммония находится в стабильной ромбической модификации;

- выпускают товарный продукт в *гранулированном* виде, обрабатывая поверхность гранул ПАВ, образующими на них гидрофобную пленку;

- вводят в состав продукта *кондиционирующие* добавки в виде нитрата магния и других солей, которые связывают свободную воду и препятствуют переходу одной модификации в другую.

Нитрат аммония в твердом состоянии или в виде высококонцентрированного раствора (плава) при нагревании выше 180 - 200 °С разлагается:



При быстром нагревании в замкнутом пространстве до 400 - 500°C или инициировании нитрат аммония разлагается со взрывом по уравнению



Разложение ускоряется в присутствии минеральных кислот и органических веществ. На этом основано

использование нитрата аммония в качестве компонента аммонийно-селитровых взрывчатых веществ – аммонитов (смеси с органическими веществами), аммотолов (смеси со взрывчатыми веществами) и аммоналов (смеси, содержащие алюминий).

Нитрат аммония является безбалластным азотным удобрением и содержит 34,8% азота, из них 17,4% - в аммиачной (NH_4^+) и 17,4% - в нитратной (NO_3^-) форме. Поэтому стоимость транспортировки содержащегося в нем азота значительно ниже, чем при перевозке других балластных удобрений (например, сульфата аммония).

5.2.2 Физико-химические основы процесса синтеза

Производство нитрата аммония основано на реакции нейтрализации азотной кислоты газообразным аммиаком с последующим упариванием полученного раствора нитрата аммония.

Нейтрализация. Нейтрализация азотной кислоты аммиаком – это необратимый гетерогенный процесс хемосорбции, протекающий с выделением тепла по уравнению



Реакция идет в диффузионной области, и ее скорость лимитируется диффузией аммиака из газа к поверхности жидкости. Количество тепла, выделяющегося при нейтрализации, складывается из теплового эффекта реакции и теплоты растворения образовавшегося нитрата аммония в воде:

$$Q_{\Sigma} = Q_1 - (Q_2 + Q_3),$$

где Q_1 – тепловой эффект реакции нейтрализации 100% азотной кислоты с образованием твердого нитрата аммония;

Q_2 – теплота разбавления азотной кислоты;

Q_3 – теплота растворения нитрата аммония.

Таким образом, тепловой эффект процесса зависит от концентрации азотной кислоты, взятой для нейтрализации.

Подогрев компонентов (азотной кислоты и газообразного аммиака) улучшает перемешивание системы, ускоряет процесс нейтрализации и повышает концентрацию раствора нитрата аммония.

Упаривание раствора нитрата аммония. В результате нейтрализации образуется водный раствор нитрата аммония. При этом за счет теплового эффекта реакции нейтрализации часть воды испаряется в виде сокового пара. Интенсивность испарения зависит от величины теплового эффекта и температуры процесса. Поэтому концентрация образующегося раствора определяется как концентрацией азотной кислоты, так и температурой.

С ростом концентрации азотной кислоты возрастает концентрация образующегося раствора нитрата аммония и увеличивается масса выделяющегося сокового пара.

Для испарения воды и концентрирования раствора нитрата аммония можно использовать как внешнее тепло, подводимое к системе, так и теплоту нейтрализации, выделяющуюся в самом процессе (рис. 5.1.).

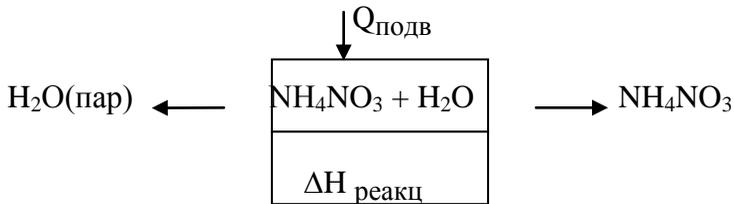


Рисунок 5.1 - Использование тепла при упаривании раствора

Использование теплоты нейтрализации для упаривания раствора позволяет:

- снизить затрату внешнего тепла;
- обеспечить за счет отвода тепла из системы оптимальный температурный режим процесса нейтрализации и избежать опасных перегревов;
- исключить применение сложных охлаждающих устройств.

При использовании азотной кислоты концентрацией 60 – 65 % и температуре процесса около 70°C оказывается возможным за счет использования теплоты нейтрализации выпарить основную массу воды, вводимой с азотной кислотой, и получить высококонцентрированный раствор и даже плав нитрата аммония.

В соответствии с принципом использования тепла все существующие варианты технологического процесса производства нитрата аммония делятся на две группы:

1 Без упаривания раствора. Концентрирование раствора осуществляется исключительно за счет теплоты нейтрализации азотной кислоты концентрацией 65%. При этом образуется 96% плав нитрата аммония:

$$Q = \Delta H; \quad Q_{\text{подв}} = 0.$$

2 С упариванием раствора. Концентрирование раствора осуществляется как за счет частичного использования теплоты нейтрализации, так и за счет подводимого извне тепла:

$$Q = \Delta H + Q_{\text{подв.}}$$

При этом в зависимости от концентрации азотной кислоты последующее упаривание раствора нитрата аммония может производиться:

- при 58% кислоте в 1-й ступени;
- при 50% кислоте в 2-й ступени.

5.2.3 Технологические системы производства

Технологический процесс производства нитрата аммония состоит из следующих основных стадий: нейтрализации азотной кислоты газообразным аммиаком, выпаривание нитрата аммония, кристаллизации и гранулирования плава, охлаждения, классификации и опудривания готового продукта (рис.5.2.).

В настоящее время в связи с освоением производства 58 – 60% азотной кислоты основная масса нитрата аммония производится на установках АС-67, АС-72, АС-72М, мощностью 1360 и 1575 т/сутки с упариванием в одну ступень, а также на установках безупарочного типа (рис.5.3. и 5.4.)

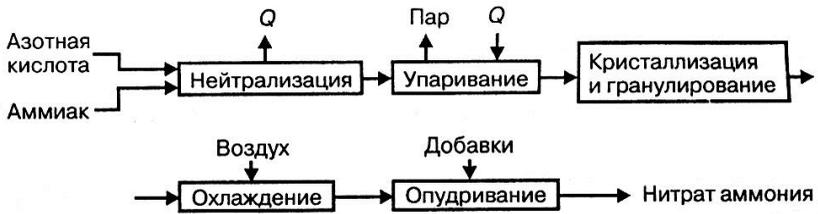


Рисунок 5.2 - Принципиальная схема производства нитрата аммония

Газообразный аммиак из подогревателя 1, обогреваемого конденсатом сокового пара, нагретый до 120 - 160°C, и азотная кислота из подогревателя 2, обогреваемого соковым паром, при температуре 80 - 90°C поступают в аппарат ИТН (с использованием теплоты нейтрализации) 3. Для уменьшения потерь аммиака вместе с паром реакцию ведут в избытке кислоты. Раствор нитрата аммония из аппарата ИТН нейтрализуют в донейтрализаторе 4 аммиаком, куда одновременно добавляется кондиционирующая добавка нитрата магния и поступает на упаривание в выпарной аппарат 5. Из него образовавшийся плав нитрата аммония через гидрозатор-донейтрализатор 6 и сборник плава 7 направляется в напорный бак 8 и из него с помощью виброакустических грануляторов 9 поступает в грануляционную башню 10. В нижнюю часть башни засасывается атмосферный воздух, и подается воздух из аппарата для охлаждения гранул «КС» 12. Образовавшиеся гранулы нитрата аммония из нижней части башни поступают на транспортер 11 и в аппарат кипящего слоя 12 для охлаждения гранул, в который через подогреватель 13 подается сухой воздух. Из аппарата 12 готовый продукт направляется на упаковку. Воздух из верхней части башни 10 поступает в скрубберы 14, орошаемые 20% раствором нитрата аммония, где отмывается от пыли нитрата аммония и

выбрасывается в атмосферу. В этих же скрубберах очищаются от непрореагировавшего аммиака и азотной кислоты газы, выходящие из выпарного аппарата и нейтрализатора. Аппарат ИТН, грануляционная башня и комбинированный выпарной аппарат – основные аппараты в технологической схеме АС-72М.

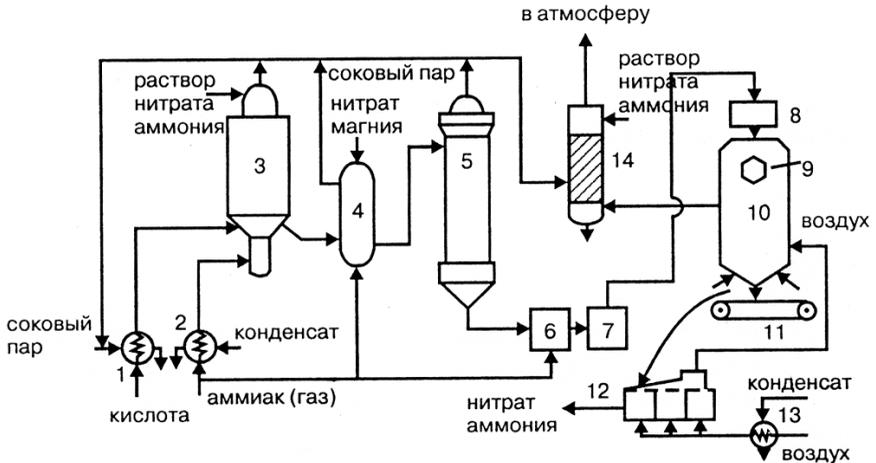


Рисунок 5.3 - Технологическая схема производства АС-72М:

1 – подогреватель аммиака; 2 – подогреватель кислоты; 3 – аппарат ИТН; 4 – донейтрализатор; 5 – выпарной аппарат; 6 – гидрозатвор-донейтрализатор; 7 – сборник плава; 8 – напорный бак; 9 – виброакустический гранулятор; 10 – грануляционная башня; 11 – транспортер; 12 – охладитель гранул «КС»; 13 – подогреватель воздуха; 14 – промывной скруббер

Аппарат ИТН имеет общую высоту 10 м и состоит из двух частей: нижней реакционной и верхней сепарационной. В реакционной части находится перфорированный стакан в который подают азотную кислоту и аммиак. При этом за счет хорошей теплоотдачи реакционной массы стенкам стакана, реакция нейтрализации протекает при температуре, более

низкой, чем температура кипения кислоты. Образующийся раствор нитрата аммония закипает, и из него испаряется вода. За счет подъемной силы пара парожидкостная эмульсия выбрасывается из верхней части стакана и проходит через кольцевой зазор между корпусом и стаканом, продолжая упариваться. Затем она поступает в верхнюю сепарационную часть, где раствор, проходя ряд тарелок, отмывается от аммиака раствором нитрата аммония и конденсатом сокового пара. Время пребывания реагентов в реакционной зоне не превышает одной секунды, благодаря чему не происходит термического разложения кислоты и нитрата аммония. За счет использования теплоты нейтрализации в аппарате испаряется большая часть воды и образуется 90% раствор нитрата аммония.

Комбинированный выпарной аппарат высотой 16 м состоит из двух частей. В нижней кожухотрубной части диаметром 3м происходит упаривание раствора, проходящего через трубки, обогреваемые сначала перегретым паром, нагретым до 180°C воздухом. Верхняя часть аппарата служит для очистки выходящей из аппарата паровоздушной смеси и частичного упаривания поступающего в аппарат раствора нитрата аммония. Из выпарного аппарата выходит плав нитрата аммония концентрацией 99,7% с температурой около 180°C.

Грануляционная башня имеет прямоугольное сечение 11x8 м² и высоту около 65 м. Через отверстие в нижней части в башню поступает наружный воздух и воздух из охладителя гранул. Поступающий в верхнюю часть башни плав нитрата аммония диспергируется с помощью трех виброакустических грануляторов, в которых струя плава превращается в капли. При падении капель с высоты около 50 м они затвердевают и превращаются в гранулы. Кристаллизация плава с влажностью 0,2% начинается при 167°C и заканчивается при 140 °C. Объем воздуха,

подаваемого в башне, составляет в зависимости от времени года 300 – 500 м³/час.

В установках АС – 72М применяется магниальная добавка против слеживаемости продукта (нитрат магния). Поэтому операции обработки гранул ПАВ, предусмотренной в схемах АС – 67 и АС – 72, не требуется.

Принципиальными отличиями технологической схемы производства нитрата аммония безупарочным методом (рис. 5.4.) являются: использование более концентрированной азотной кислоты; проведение процесса нейтрализации при повышенном (0,4МПа) давлении; быстрый контакт нагретых компонентов.

В этих условиях на стадии нейтрализации образуется парожидкостная эмульсия, после разделения которой получают плав концентрацией 98,5%, что позволяет исключить отдельную стадию упаривания раствора.

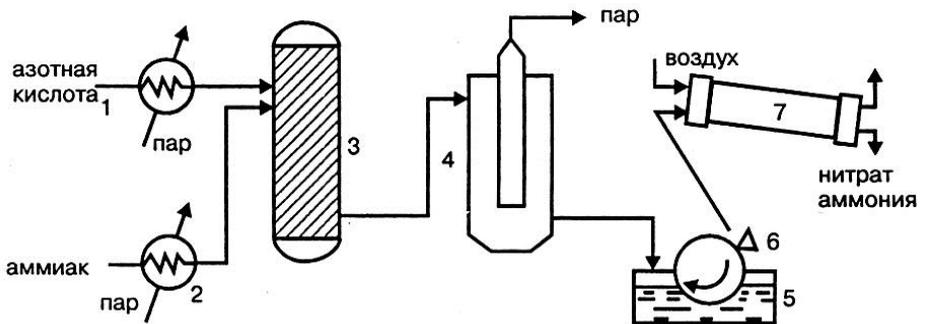


Рисунок 5.4 - Технологическая схема безупарочного метода:

1 – подогреватель азотной кислоты; 2 – подогреватель аммиака; 3 – реактор (нейтрализатор); 4 – сепаратор эмульсии; 5 – барабанный кристаллизатор; 6 – нож; 7 – барабанная сушилка.

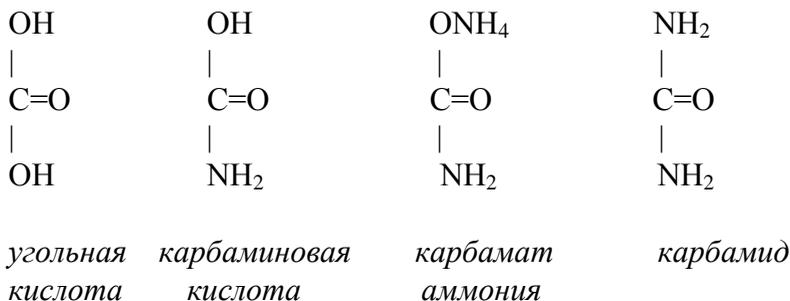
Нагретые в нагревателях 1 и 2, обогреваемые паром, выходящим из сепаратора, эмульсии 4, азотная кислота и аммиак поступают в нейтрализатор 3, где в результате реакции образуется эмульсия из водного раствора нитрата аммония и водяного пара. Эмульсия разделяется в сепараторе 4 и плав нитрата аммония подается в барабанный кристаллизатор 5, в котором нитрат аммония кристаллизуется на поверхности металлического барабана, охлаждаемого изнутри водой.

Образовавшийся на поверхности барабана слой твердого нитрата аммония толщиной около 1 мм срезается ножом 6 и в виде чешуек поступает для просушивания в барабанную сушилку 7. Подобный продукт в виде чешуек используется для технических целей.

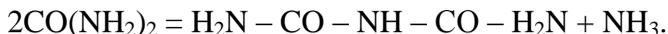
5.3 Производство карбамида

5.3.1 Свойства карбамида

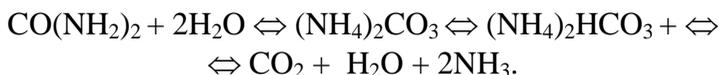
Карбамид (мочевина) – диамид угольной, или амид карбаминовой кислот $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Генетическая связь производных угольной кислоты может быть выражена следующей схемой:



Карбамид представляет собой твердое кристаллическое вещество с температурой плавления 132,7°C. Хорошо растворим в воде, этаноле и жидком аммиаке, что используется для получения аммиакатов. При нагревании выше 130 °С подвергается термической диссоциации с образованием биурета и выделением аммиака:



Водные растворы карбамида устойчивы до 80 °С, при более высокой температуре разлагаются через образование карбоната аммония на аммиак и оксид углерода (IV):



Это исключает возможность длительного нагревания растворов карбамида при атмосферном давлении, например, в процессе выпаривания.

Карбамид – безбалластное высококонцентрированное МУ. Он легко усваивается растениями. Содержание азота в нем в амидной форме составляет 46,6%. По сравнению с нитратом аммония карбамид более богат азотом, меньше слеживается, не взрывоопасен в смесях с органическими веществами и медленнее вымывается из почвы.

5.3.2 Физико-химические основы процесса синтеза

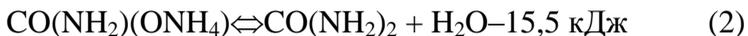
В основе получения карбамида лежит взаимодействие аммиака с оксидом углерода (IV) с последующей дистилляцией продуктов синтеза и переработкой полученных

растворов. При синтезе карбамида последовательно протекают две обратимых реакции:

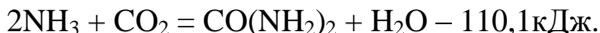
образование карбамата аммония:



и дегидратации карбамата аммония до карбамида:



Процесс синтеза описывается суммарным уравнением:



Он протекает в гетерогенной системе, состоящей из газообразной фазы (аммиак, диоксид углерода, пары воды) и жидкой фазы, включающей расплавленные и растворенные компоненты (аммиак, карбамат аммония, карбонаты аммония, карбамид) и воду.

Скорости реакций 1 и 2 различны. Реакция 1 протекает значительно быстрее реакции 2, поэтому лимитирующей процесс синтеза стадией, от которой и зависит выход продукта, является стадия дегидратации карбамата аммония 2. Состояние равновесия и скорость ее определяются температурой, давлением, соотношением аммиака и диоксида углерода и содержанием воды в реакционной смеси.

Скорость реакции 2 возрастает с увеличением температуры и давления. Так как она протекает с поглощением тепла, то повышение температуры одновременно способствует смещению равновесия вправо и увеличивает степень конверсии карбамата аммония.

Повышение температуры быстро смещает равновесие реакции 1 влево, что приводит к уменьшению концентрации

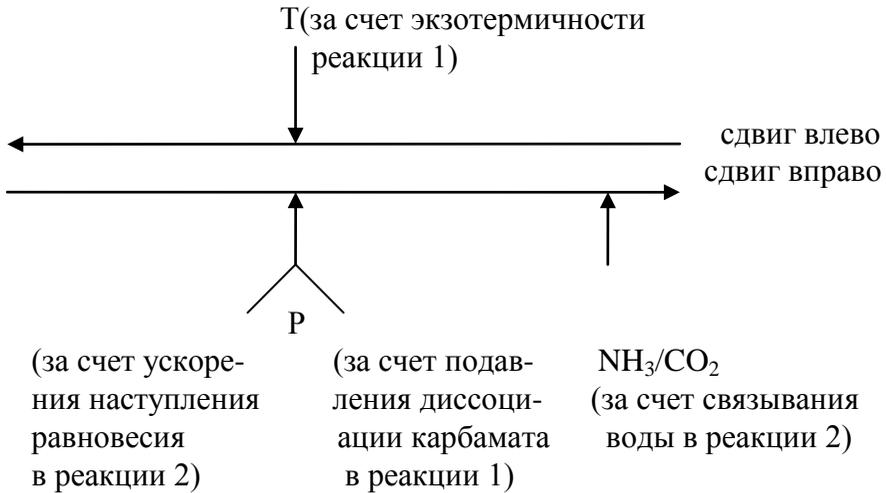
карбамата и, следовательно, к падению скорости реакции 2 конверсии карбамата в карбамид.

Максимальная степень превращения карбамата аммония в карбамид достигается при температуре около 220°C. При этой температуре продолжительность процесса составляет около 60 минут. При понижении температуры для достижения более высокой степени превращения карбамата в карбамид время процесса существенно увеличивается.

Скорость образования карбамата аммония возрастает пропорционально квадрату давления и при давлении 1 МПа протекает практически мгновенно.

Наибольшее влияние на выход карбамида оказывает избыток аммиака в исходной смеси сверх стехиометрического количества ($\text{NH}_3 : \text{CO}_2 - 2 : 1$). Избыток аммиака смещает равновесие реакции 1, а также вследствие своего дегидратирующего действия связывает реакционную воду, удаляя ее из сферы реакции, и смещает вправо равновесие реакции 2. Образование карбамата и его дегидратация до карбамида протекают в жидкой фазе, поэтому в реакторе должны быть созданы условия ее существования. Этому способствует увеличение степени заполнения реактора, что приводит к уменьшению объема газовой фазы, и нагрев реакционной смеси до температуры выше эвтектической точки системы «карбамат-карбамид», равной 98°C.

Влияние различных факторов на состояние равновесия системы «карбамат-карбамид» можно представить в виде следующей схемы:



Оптимальный режим процесса синтеза карбамида должен обеспечить: быстрое и полное протекание реакции 1, протекание реакции 2 не менее, чем на 75%.

Этим условиям отвечают следующие параметры процесса: температура 180 - 200°C, давление 20 МПа, избыток аммиака 100% сверх стехиометрического количества, то есть мольное отношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 - 4 : 1$

5.3.3 Технологическая схема производства

В результате взаимодействия аммиака и оксида углерода (IV) образуется сложная система, состоящая из целевого продукта карбамида, полупродукта карбамата аммония, воды, карбонатов аммония и избытка аммиака. Для выделения из нее твердого карбамида и утилизации не вступивших в реакцию остальных компонентов и карбамата полученный раствор подвергают дистилляции. В процессе дистилляции

отгоняется избыток аммиака и воды и происходит разложение карбонатов аммония (аммонийных солей).

В зависимости от того, возвращаются эти продукты в процесс или после отделения карбамида используются в других производствах (например, для получения нитрата аммония), технологические схемы производства карбамида делятся на две группы:

– без возвращения продуктов дистилляции в цикл (разомкнутая схема, без рецикла);

– с возвращением продуктов дистилляции в цикл (замкнутая схема, с рециклом).

В первом случае весь выделившийся при дистилляции аммиак поглощают азотной кислотой для получения нитрата аммония, при этом производство карбамида комбинируется с производством нитрата аммония.

Во втором случае продукты дистилляции частично (*частичный рецикл*) или полностью (*полный рецикл*) возвращаются в цикл на синтез карбамида. Существуют два варианта полного рецикла: газовый рецикл, при котором продукты дистилляции возвращаются в газообразном виде, и жидкостный рецикл, при котором они возвращаются в виде раствора аммонийных солей.

На рисунке 5.3. представлена принципиальная схема производства карбамида с полным жидкостным рециклом.

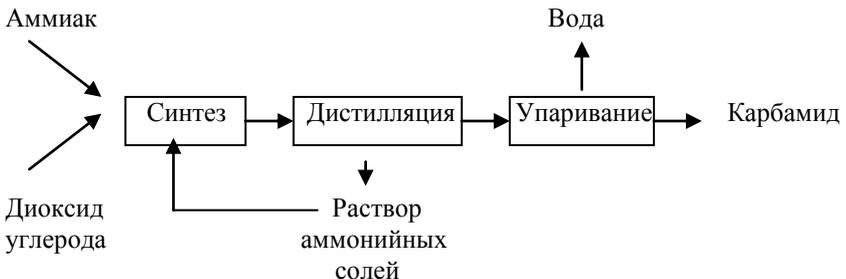


Рисунок 5.3 - Принципиальная схема с полным рециклом

Наиболее экономична технологическая схема с полным жидкостным рециклом, так как в ней не требуется сжатия возвращаемых в цикл горячих газов (аммиака и диоксида углерода), что может вызвать засорение трубопроводов образующимся твердым карбамидом и их коррозию.

На рис. 5.4 приведена технологическая схема производства карбамида с полным жидкостным рециклом и двухступенчатой дистилляцией плава мощностью 90 тыс. тонн в год.

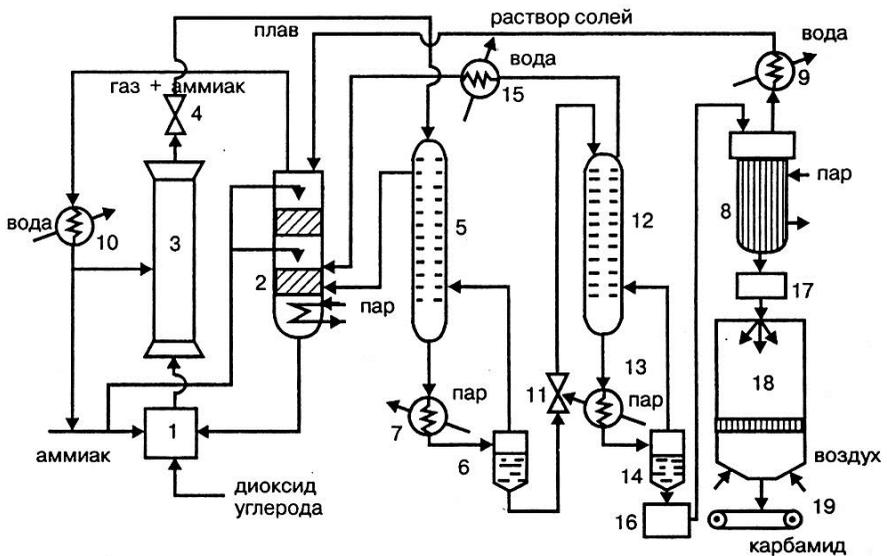


Рисунок 5.4 - Технологическая схема производства карбамида:

1 – смеситель аммиака, диоксида углерода и раствора аммонийных солей, 2 – промывная колонна; 3 – колонна синтеза; 4, 11 – редукторы; 5 – ректификационная колонна I ступени; 6 – сепаратор; 7, 13 – подогреватели; 8 – выпарные аппараты I и II ступеней; 9, 10, 15 – холодильники-конденсаторы; 12 – ректификационная колонна II ступени; 14 – сепаратор II ступени; 16 – сборник раствора карбамида; 17 – сборник плава; 18 – грануляционная башня; 19 – транспортер

Оксид углерода (IV), очищенный от примесей и сернистых соединений, сжатый до 20 МПа, и жидкий аммиак под давлением 15 МПа поступают в смеситель 1 при температуре 80 – 100°C. Сюда же подается раствор аммонийных солей из промывной колонны 2. В смесителе обеспечивается мольное отношение $\text{NH}_3:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}=4,5:1:0,5$. Из смесителя смесь, разогревшаяся за счет частичного образования карбамата до 175°C, направляется в нижнюю часть колонны синтеза 3, где заканчивается образование карбамата аммония, и он превращается на 65% в карбамид. Для обеспечения оптимального теплового режима в колонну дополнительно вводят жидкий аммиак. Из верхней части колонны плав после дросселирования в редукторе 4 подается на двухступенчатую дистилляцию. Агрегат дистилляции каждой ступени состоит из трех аппаратов: ректификационной колонны, подогревателя и сепаратора. Сначала плав поступает в ректификационную колонну 5 первой ступени 1, где давление снижается до 2 МПа. В колонну 5 из сепаратора первой ступени 6 подается противотоком газ. В колонне первой ступени происходит выделение карбамида из реакционной смеси, разложение карбамата аммония и образование из аммиака диоксида углерода и воды водного раствора аммонийных солей. Плав из колонны 5, пройдя подогреватель 7, поступает при температуре 160 °С в сепаратор первой ступени 6, в котором разделяются жидкая и газообразная фазы. Газы возвращаются в колонну 5 и оттуда в нижнюю часть промывной колонны 2. Верхняя часть промывной колонны орошается жидким аммиаком и аммиачной водой, поступающей в виде конденсата из выпарного аппарата 8 через холодильник-конденсатор 9. В промывной колонне из газа вымывается диоксид углерода и образуется водный раствор аммонийных солей, а газообразный аммиак отводят из верхней части колонны и после сжижения в холодильнике-конденсаторе 10

возвращают в процесс. Водный раствор аммонийных солей перекачивается в смеситель 1 и оттуда в колонну синтеза 3. Раствор карбамида из сепаратора первой ступени 6 дросселируется до давления 0,3 МПа в редукторе II и подается в ректификационную колонну второй ступени 12, откуда поступает в подогреватель 13 и сепаратор 14. В колонне второй ступени происходят дальнейшее разложение карбамата до аммиака и диоксида углерода и образование водного раствора карбоната и бикарбоната аммония. Из нижней части сепаратора 14 выходит 70% раствор карбамида, а из верхней – парогазовая смесь, содержащая аммиак, диоксид углерода и пары воды, которая поступает в нижнюю часть ректификационной колонны 12. Газовая смесь из колонны 12 охлаждается в холодильнике-конденсаторе 15 и в виде раствора аммонийных солей подается в нижнюю часть промывной колонны 2. Раствор карбамида из сепаратора второй ступени 14 собирается в сборнике 16 и подается на упаривание последовательно в вакуум-аппараты первой и второй ступеней при температуре 140°C и давлении 0,003 МПа. Полученный плав карбамида концентрацией около 0,998 мас. дол. поступает через сборник плава 17 в грануляционную башню 18 и распыляется в ней. Образовавшиеся гранулы при температуре около 70°C транспортером 19 подают на операции классификации, охлаждения и упаковки. Выход карбамида в расчете на диоксид углерода составляет около 95%.

В последние годы в производстве карбамида был внедрен *стриппинг-процесс*, в котором разложение карбамата аммония в плаве ведут при давлении, близком к давлению синтеза, путем продувки плава сжатым диоксидом углерода. В этих условиях карбамат аммония диссоциирует за счет снижения парциального давления аммиака и сдвига равновесия реакции 1 влево. На принципе стриппинг-процесса в настоящее время работают установки большой

единичной мощности 1000 – 1500 т/сут. Технологическая схема подобного процесса представлена на рисунке 5.5.

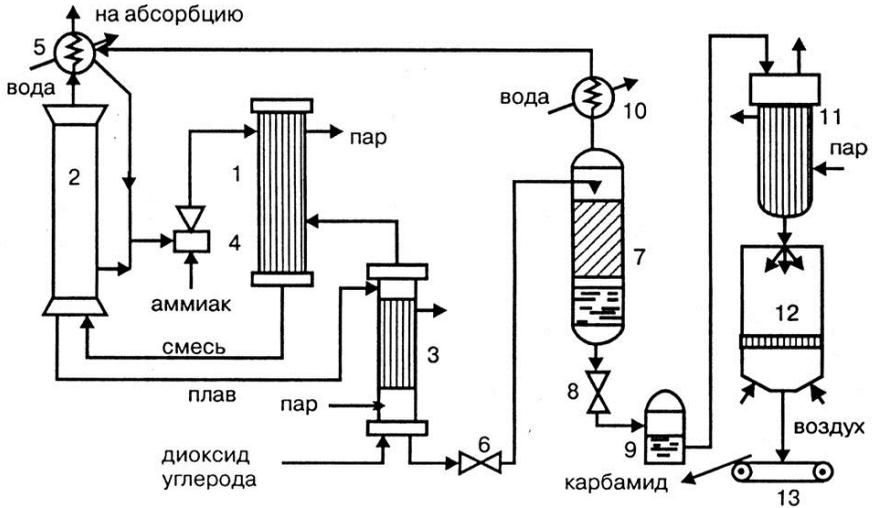


Рисунок 5.5 - Технологическая схема стриппинг-процесса

1 – конденсатор высокого давления; 2 – колонна синтеза; 3 – отдувочная колонна; 4 – инжектор; 5 – скруббер; 6 – редуктор; 7 – ректификационная колонна; 8 – редуктор; 9 – сборник раствора; 10 – холодильник-конденсатор; 11 – выпарной аппарат; 12 – гранулятор; 13 – транспортер

Из конденсатора высокого давления 1 в нижнюю часть колонны синтеза 2 поступают водный раствор карбамата аммония, аммонийных солей, аммиак и диоксид углерода. Образовавшийся плав направляется в отдувочную колонну 3, обогреваемую паром, в которую противотоком поступает под давлением 15 МПа диоксид углерода. Из колонны 3 парогазовая смесь, содержащая свежий диоксид углерода, поступает в конденсатор высокого давления 1, куда через инжектор 4 вводится жидкий аммиак. Он одновременно

служит рабочим телом в инжекторе, подающем в конденсатор раствор аммонийных солей из скруббера 5 и часть плава из колонны синтеза. В конденсаторе образуется карбамат, а тепловой эффект реакции используют для выработки пара. Непрореагировавшие в колонне синтеза газы и пары воды поступают в скруббер высокого давления 5, в котором конденсируются и через инжектор 4 направляются в конденсатор высокого давления 1. Водный раствор карбамида, выходящий из отдувочной колонны 3, содержит до 5% карбамата аммония. Для его разложения раствор дросселируют в редукторе 6 до давления 0,3 – 0,6 МПа и направляют в верхнюю часть ректификационной колонны 7. В ней жидкая фаза в виде 70% раствора карбамида стекает вниз и после снижения давления до 0,1 МПа в редукторе 8 собирается в сборнике раствора 9. Водяные пары, выходящие из ректификационной колонны 7, конденсируются в холодильнике-конденсаторе 10, растворяя содержащиеся в них аммиак и диоксид углерода, и полученный раствор аммонийных солей направляется в скруббер 2. Раствор карбамида из сборника 9 поступает в выпарной аппарат 11 и после упаривания в грануляционную башню 12, откуда в виде гранул направляется транспортером 13 на склад.

Стриппинг-процесс производства карбамида позволяет использовать тепловой эффект реакции образования карбамида, упростить технологическую схему, сократить количество оборотной воды и, в целом, является поэтому более экономичным, чем обычный.

Дальнейшее совершенствование производства карбамида заключается в создании интегральных схем, объединяющих производство карбамида, аммиака и нитрата аммония, повышении единичной мощности установок, внедрении технологических схем со стриппинг-процессом.

В заключении в табл.5.2 приведены расходные коэффициенты в производстве нитрата аммония и карбамида.

Таблица 5.2 - Расходные коэффициенты в производстве азотных удобрений

Сырье и энергия (на тонну готового продукта)	Производство нитрата аммония в установке АС-72М	Производство карбамида	
		Полный жидкостный цикл	Стриппинг-процесс
Аммиак, т	0,214	0,58	0,576
Диоксид углерода, т	-	0,77	0,75
Азотная кислота, т	0,786	-	-
Вода, м ³	0,5	100	87
Электроэнергия, кВт·ч	25,1	150	120
Пар, т	0,214	1,5	1,05

ГЛАВА 6

ПРОИЗВОДСТВО ФОСФОРНЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ И ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Большинство фосфорных и комплексных минеральных удобрений представляют собой разнообразные соли ортофосфорной кислоты. Технологические процессы их производства генетически связаны с процессами производства фосфорной кислоты, оксида фосфора (V) и элементарного фосфора. Они опираются на одно и то же природное фосфатное сырье и имеют близкую технологическую и аппаратурную базы. На рис. 6.1 представлена взаимосвязь этих производств.

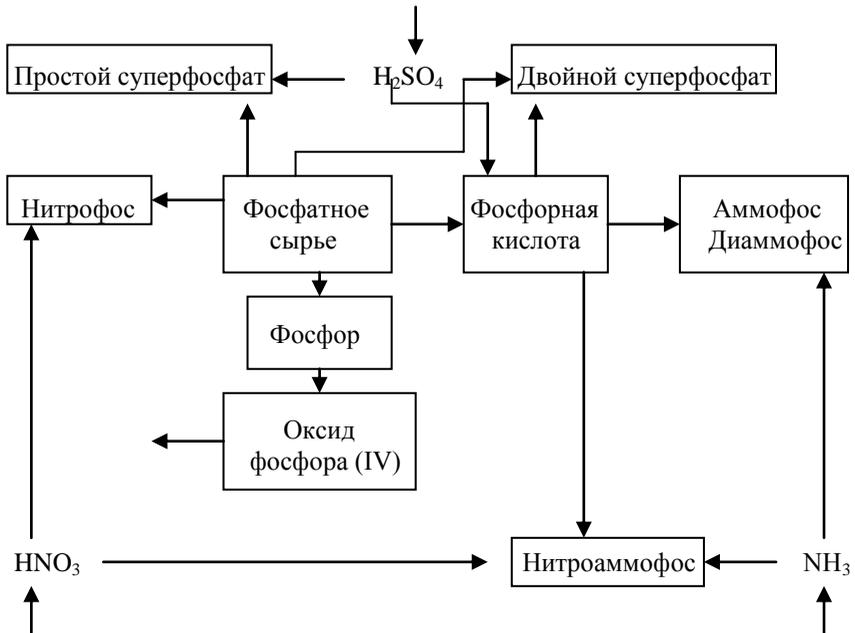


Рисунок 6.1 - Взаимосвязь производств фосфорных и важнейших комплексных удобрений на основе фосфора

6.1 Производство фосфорных удобрений

6.1.1 Общая характеристика

Простые фосфорные удобрения – это кальциевые соли фосфорной (ортофосфорной) кислоты различного состава. В отличие от калийных и азотных удобрений фосфорные удобрения обладают различной растворимостью, которая зависит от природы соли. По растворимости фосфорные удобрения подразделяются на: водорастворимые (группа I), растворимые в органических кислотах или усвояемые (группа II), нерастворимые или растворимые только в сильных минеральных кислотах (группа III).

По содержанию питательного элемента фосфорные удобрения делятся на концентрированные (более 30% P_2O_5) и неконцентрированные (менее 30% P_2O_5). В таблице 6.1 приведены характеристики и удельный вес в общем балансе производства основных фосфорных удобрений.

Таблица 6.1 - Ассортимент и характеристики фосфорных удобрений

Удобрение	Формула действующего вещества	Содержание усвояемого P_2O_5 , %	Группа	Удельный вес по годам, %	
				1970	1985
Фосфоритная мука	$3Ca(PO_4)_2 \cdot CaF_2$	19 - 30	III	30,8	8,2
Суперфосфат:	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$				
простой		19 – 21	I	45,1	6,6
двойной		42 – 50	I	15,0	11,5
Металлург. шлаки	$4CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_5$	8 – 16	III	1,1	0,3
Преципитат	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	46 – 48	II	-	-

Из табл. 6.1 следует, что ассортимент фосфорных удобрений существенно меняется. Резко снижается производство низкоконцентрированных удобрений (фосфоритная мука, шлаки, простой суперфосфат), после некоторого роста наметилась тенденция снижения производства двойного суперфосфата. Это можно объяснить существенным увеличением объема производства комплексных (многосторонних) удобрений, содержащих фосфор.

Сырьем для производства фосфорных удобрений, фосфорной кислоты и элементарного фосфора служат природные фосфатные руды: апатиты и фосфориты. Основным фосфорсодержащим компонентом в них являются двойные соли трикальций-фосфата состава $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}$, где $X = \text{F}, \text{OH}, \text{Cl}$. В соответствии с этим различают фторапатиты ($X = \text{F}$) и гидроксилапатиты ($X = \text{OH}$).

Апатиты представляют собой породы вулканического происхождения, имеют крупнозернистую структуру и, помимо фтор(гидроксил)апатита, содержат нефосфатные минералы, основным из которых является нефелин состава $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Поэтому для производства фосфорных удобрений используется продукт предварительного обогащения апатитовых руд – апатитовый концентрат, содержащий до 40% P_2O_5 , выход которого составляет около 20% от массы апатитово-нефелиновой руды.

Фосфориты – руды осадочного происхождения, высокодисперсны и содержат фосфор в виде фторапатита и апатитоподобных минералов переменного состава. Содержание фосфора в фосфоритах колеблется от 16 до 30% P_2O_5 .

Методы переработки фосфатного сырья существенно зависят от состава руды и могут быть механическими и химическими. Механической обработкой (измельчением) получают простейшие фосфорные удобрения – фосфоритную

муку и металлургические шлаки. Задачей химической переработки природных фосфатов в фосфорные удобрения является превращение нерастворимого трикальцийфосфата (ТКФ) в такие соединения фосфора, которые легко усваиваются растениями и являются высококонцентрированными, то есть содержат возможно больше P_2O_5 в усвояемой форме при минимальном количестве балласта и вредных примесей.

Химическая переработка природных фосфатов может быть осуществлена тремя методами: химическим разложением, восстановлением углеродом и термической обработкой. Наиболее распространенный метод переработки фосфатного сырья – его разложение серной, фосфорной или азотной кислотами, используемое в промышленных масштабах для производства фосфорных удобрений, фосфорной кислоты, фосфора и комплексных удобрений на основе соединений фосфора (рис.6.2).

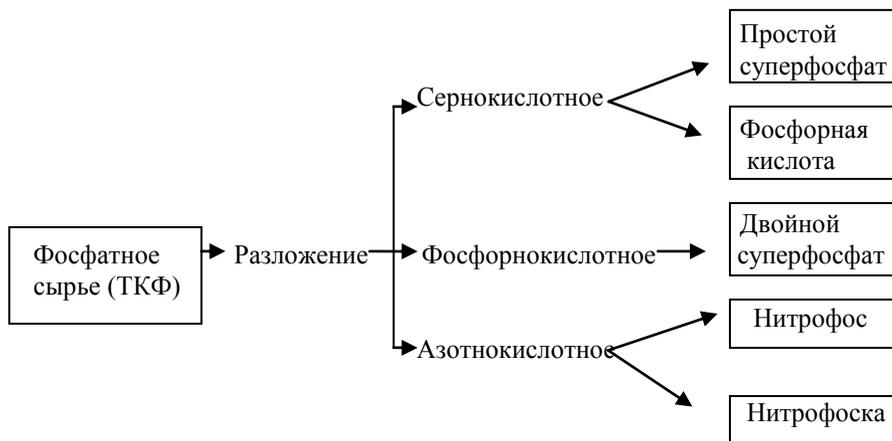


Рисунок 6.2 - Схема кислотной переработки фосфатного сырья

В результате кислотной обработки нейтральный ТКФ последовательно превращается в гидрофосфат и дигидрофосфат кальция, что сопровождается переходом соли из III группы растворимости во II и в I и повышением содержания в ней P_2O_5 (табл. 6.2)

Таблица 6.2 - Свойства фосфатов кальция

Свойства	Дигидро-фосфат кальция $Ca(H_2PO_4)_2$	Гидро-фосфат кальция $CaHPO_4$	Трикальций-фосфат $Ca_3(PO_4)_2$
Группа растворимости	I	II	III
pH растворителя	$pH \geq 7$	$pH < 7$	$pH \ll 7$
Содержание P_2O_5 , %	60,7	52,2	45,8

Ниже из простых фосфорных удобрений рассматривается производство двойного суперфосфата, который сохранил свое значение, несмотря на интенсивное внедрение в сельское хозяйство комплексных минеральных удобрений.

Двойной суперфосфат получают фосфорнокислотным разложением природных фосфатов. Так как для производства фосфорной кислоты используется то же фосфорное сырье, то производство двойного суперфосфата складывается из двух последовательных стадий:

- производства фосфорной кислоты (стадия I), используемой как реагент во II стадии;
- фосфорнокислотного разложения фосфатов с получением двойного суперфосфата (стадия II), что представлено на рис. 6.3.

Фосфорную кислоту производили ранее исключительно кислотным разложением фосфатов, поэтому производство двойного суперфосфата можно рассматривать как процесс

двойного воздействия кислот на фосфат, откуда и получил свое название «двойной».

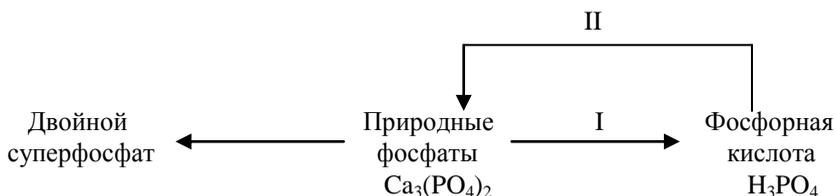


Рисунок 6.3 - Общая схема получения двойного суперфосфата

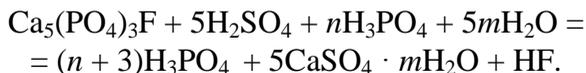
6.1.2 Производство фосфорной кислоты экстракционным методом

В технологии под фосфорной кислотой подразумевают ортофосфорную кислоту H_3PO_4 ($\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) с содержанием в ней 72,4% P_2O_5 . Ортофосфорная кислота представляет собой бесцветные кристаллы с температурой плавления 42,4°C, гигроскопичные и расплывающиеся на воздухе. В переохлажденном состоянии – это густая маслянистая жидкость плотностью 1,88 т/м³. Смешивается с водой во всех отношениях. При нагревании подвергается дегидратации с образованием полифосфорных кислот различного состава ($\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), где $n < 3$; пиррофосфорной $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7(\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, триполифосфорной $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}(3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ и т.д. Техническая полифосфорная кислота, содержащая 70 – 80% P_2O_5 и известная под названием суперфосфатной кислоты, имеет плотность 1,8 – 2,0 т/м³ и температуру затвердевания 3 - 8°C. Высокое содержание P_2O_5 и способность образовывать растворимые комплексные соединения позволяет

использовать суперфосфорную кислоту для получения высококонцентрированных жидких и твердых фосфорных удобрений.

Физико-химические основы процесса. Экстракционный метод производства фосфорной кислоты основан на реакции разложения природных фосфатов серной кислотой. Процесс состоит из двух стадий: разложения фосфатов и фильтрования образовавшейся фосфорной кислоты и промывки сульфата кальция водой.

Сернокислотное разложение фосфата кальция представляет гетерогенный необратимый процесс, протекающий в системе «твердое тело – жидкость» и описываемый уравнением



Для удобства записи и упрощения расчетов формула двойной соли фторапатита $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ записывается в виде $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.

Часть образовавшейся фосфорной кислоты возвращается в процесс. Фактически фосфат разлагается смесью серной и фосфорной кислот. В зависимости от концентрации фосфорной кислоты в системе и температуры образующийся сульфат кальция может осаждаться в виде ангидрита ($m = 0$), полугидрата ($m = 0,5$) и дигидрата ($m = 2$). В соответствии с этим различают три варианта экстракционного метода производства фосфорной кислоты: *ангидритный, полугидратный и дигидратный.*

В табл. 6.3 приведены условия разложения фторапатита для каждого из вариантов этого процесса.

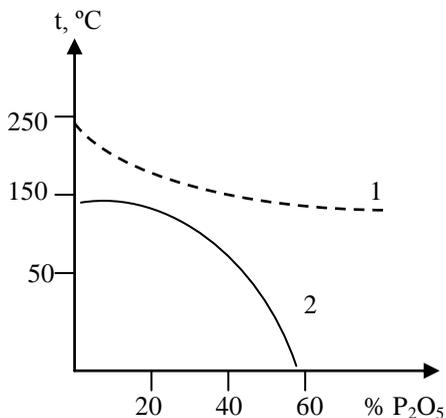


Рисунок 6.4 - Влияние температуры и концентрации кислоты на форму кристаллизации сульфата кальция

и концентрации фосфорной кислоты (P_2O_5). В области ниже кривой 2 сульфат кальция кристаллизуется в виде дигидрата, выше кривой 1 - в виде ангидрита, в области между кривыми 1 и 2 - в виде полугидрата.

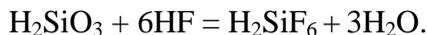
Температурный режим зависит от варианта экстракционного процесса. В дигидратном методе гидратированный сульфат кальция осаждается в форме дигидрата при $70 - 80^\circ C$ и концентрации кислоты в реакционной смеси $20 - 32\%$ P_2O_5 , в полугидратном методе - в форме полугидрата при $90 - 100^\circ C$ и концентрации кислоты $35 - 42\%$. На рисунке 6.4 показана зависимость формы кристаллизации сульфата кальция от температуры и

Таблица 6.3 - Условия разложения фторапатита

Тип процесса	Температура $^\circ C$	Концентрация P_2O_5 в жидкой фазе, %	Теплота реакции, кДж/моль
Дигидратный	70 – 80	25 – 32	384,4
Полугидратный	95 – 100	38 – 48	371,0

Выделяющийся при кислотном разложении фторапатита фтористый водород частично поступает в атмосферу, а частично вступает в реакцию с кремниевой кислотой,

образующейся при разложении примесей, содержащихся в фосфатном сырье:



Образовавшаяся кремнефтористоводородная кислота частично разлагается, и в газовую фазу выделяется тетрафторсилан



Одновременно протекает реакция взаимодействия тетрафторсилана с фтористым водородом с образованием кремнефтористоводородной кислоты



Выделение фтористых соединений в газовую фазу возрастает с повышением температуры.

Скорость кислотного разложения фторапатита возрастает с повышением температуры, степени измельчения сырья и интенсивности перемешивания реагентов.

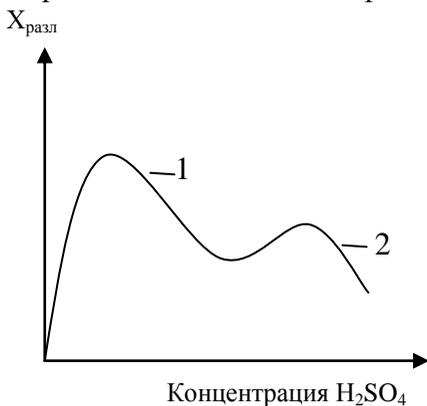


Рисунок 6.5 - Зависимость степени разложения фосфата от концентрации кислоты

Существенное влияние на скорость процесса кислотного разложения фосфатов оказывает концентрация серной кислоты. От нее зависит не только скорость химической реакции, но и структура кристаллического сульфата кальция, осаждающегося на поверхности частиц фосфата и скорость диффузии кислоты к твердой фазе.

При низкой концентрации кислоты образуются крупные кристаллы, не препятствующие диффузии. При высокой концентрации кислоты в результате пресыщения жидкой фазы сульфатом кальция выпадают мелкие кристаллы, препятствующие диффузии кислоты и замедляющие скорость процесса. Поэтому зависимость скорости и степени разложения от начальной концентрации серной кислоты имеет сложный характер (рис.6.5).

Скорость и степень разложения фосфата кислотной низкой концентрации (максимум 1) достаточно высоки. Однако большое количество воды, вводимой с кислотой, затрудняет кристаллизацию продукта. Максимум 2, также отвечающий высокой скорости разложения, достигается при концентрации кислоты в реакционной системе 5 – 10%, что соответствует концентрации исходной кислоты около 60% при соотношении жидкой и твердой фаз 3:1, которое обеспечивает необходимую подвижность пульпы.

Высокая степень разложения фосфатов, равная 0,99 дол.ед., достигается всего за 1 – 1,5 часа. Практически процесс экстракции продолжается 4 – 8 часов. Это необходимо для образования крупных кристаллов сульфата кальция, которые легко фильтруются и промываются для извлечения фосфорной кислоты небольшим количеством воды. Образованию крупных кристаллов способствует также перемешивание системы, незначительный избыток серной кислоты, снижающий степень пресыщения раствора и постоянство температуры процесса.

Принципиальная и технологическая схемы производства. Принципиальные схемы производства экстракционной фосфорной кислоты дигидратным и полугидратным методами идентичны. Однако полугидратный метод позволяет получать более концентрированную кислоту (см. табл.6.3), снизить потери сырья и обеспечить более высокие интенсивность и производительность аппаратуры.

Принципиальная схема производства экстракционной фосфорной кислоты одностадийным полугидратным методом приведена на рис. 6.6. На рис.6.7 представлена технологическая схема того же процесса.

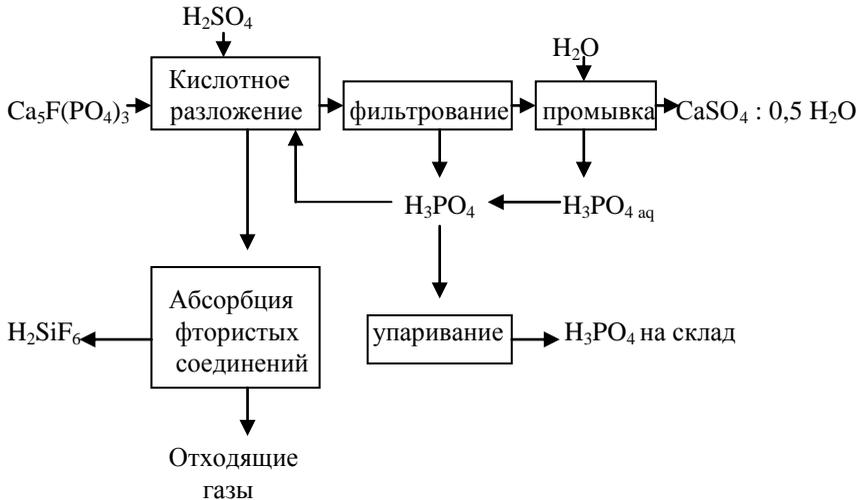


Рисунок 6.6 - Принципиальная схема производства экстракционной фосфорной кислоты

Смесь серной кислоты и оборотного раствора фосфорной кислоты из сборника 2 и фосфат из бункера 1 подают в многосекционный экстрактор 3. По мере движения пульпы в экстракторе образуется фосфорная кислота и завершается процесс кристаллизации сульфата кальция. Из последней секции экстрактора пульпа поступает на трехсекционный вакуум-фильтр 4. Основной фильтрат Ф-1 из первой секции фильтра отводится как производственная фосфорная кислота, причем часть ее добавляется к оборотному раствору, направляемому в сборник кислоты 2. Осадок сульфата кальция на фильтре промывается противотоком горячей водой, при этом промывной раствор

Ф-3 используется для первой промывки во второй секции фильтра. Фильтрат первой промывки Ф-2 направляется в виде оборотного раствора в сборник 2. Образовавшаяся фосфорная кислота (Ф-1) подогревается в подогревателе 5 паром и поступает в концентратор 6, где упаривается до заданной концентрации за счет прямого контакта с топочными газами и направляется на склад. Выделяющиеся из концентратора газы проходят промывной скруббер 7, в котором улавливаются соединения фтора и выбрасываются в атмосферу. Газы, выделяющиеся из экстрактора и содержащие фтористый водород и тетрафторсилан, поступают на абсорбцию в абсорбтор, орошаемый водой или разбавленной кремнефтористоводородной кислотой.

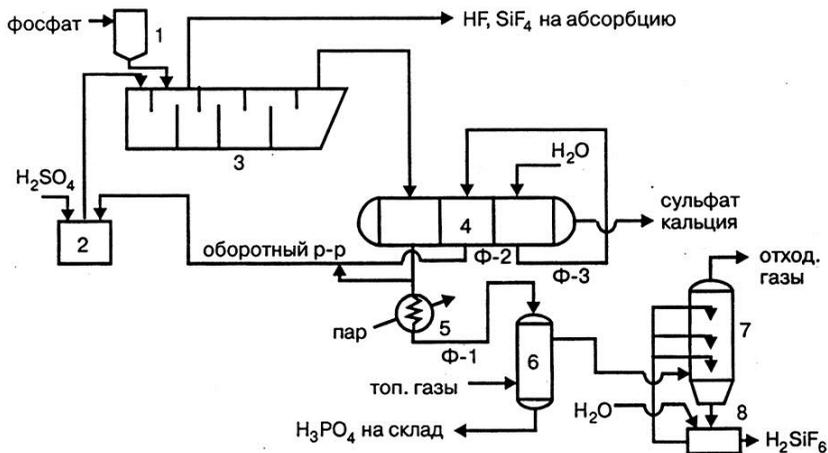


Рисунок 6.7 - Технологическая схема производства экстракционной фосфорной кислоты полугидратным методом:

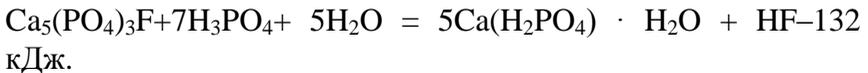
1 – бункер фосфата; 2 – сборник серной кислоты; 3 – экстрактор; 4 – вакуум-фильтр; 5 – подогреватель фосфорной кислоты; 6 – концентратор; 7 – промывной скруббер; 8 – сборник промывной жидкости

Основные аппараты в производстве экстракционной кислоты – *экстрактор и вакуум-фильтр*. Экстрактор – это железобетонный аппарат прямоугольного сечения, разделенный на 10 секций с мешалками, в котором пульпа последовательно перетекает из одной секции в другую. В другом варианте экстрактор составляет два сблокированных стальных экстрактора 730 м³, производительность его равна 340 т/сутки Р₂О₅ при интенсивности около 25 кг/м³·ч.

6.1.3 Производство двойного суперфосфата

Двойным суперфосфатом называется концентрированное безбалластное простое фосфорное удобрение, получаемое разложением природных фосфатов фосфорной кислотой. Он представляет твердый гигроскопичный продукт серого цвета и выпускается в гранулированном виде. В отличие от простого суперфосфата не содержит балласта – сульфата кальция и поэтому, обладая той же агрохимической активностью, имеет большую концентрацию фосфорсодержащего компонента. Двойной суперфосфат содержит 45 – 51% общего Р₂О₅, в том числе 42 – 49% в усвояемой форме в виде водорастворимых соединений (Н₃РО₄)₂; Са(Н₂РО₄)₂; Мg(Н₂РО₄)₂; и цитратно-растворимых соединений (СаНРО₄; Мg НРО₄; фосфаты железа).

Физико-химические основы процесса. Разложение природных фосфатов фосфорной кислотой представляет гетерогенный необратимый процесс, протекающий по уравнению



В этом процессе фосфорная кислота является не только реагентом кислотного разложения, но и носителем фосфора, что обеспечивает получение продукта с высоким содержанием усвояемого P_2O_5 .

Процесс взаимодействия фосфорной кислоты с трикальцийфосфатом протекает в две стадии. На первой стадии компоненты реагируют в подвижной суспензии, жидкая фаза которой содержит фосфорную кислоту, монокальцийфосфат и другие растворимые продукты реакции. Эта стадия, идущая сначала с высокой скоростью, замедляется по мере нейтрализации кислоты и заканчивается при насыщении жидкой фазы фосфатами кальция. Продолжительность этой стадии зависит от организации технологического процесса и типа аппаратуры и колеблется от секунд до нескольких часов.

На второй стадии происходит кристаллизация монокальцийфосфата (дигидрофосфата кальция), приводящая к изменению состава жидкой и твердой фаз реакционной смеси. Выделение кристаллов, отлагающихся на частицах фосфата, затрудняет доступ к ним ионов H^+ , процесс разложения фосфата резко замедляется и, когда жидкая фаза насыщается дигидрофосфатом и моногидрофосфатом кальция, процесс прекращается.

Скорость растворения фосфатов в растворах фосфорной кислоты, не насыщенных продуктами реакции, лимитируется скоростью диффузии ионов кальция Ca^{2+} от частиц фосфата в жидкую фазу. Поэтому высокая степень разложения фосфата на первой стадии может быть достигнута лишь при определенной концентрации фосфорной кислоты, равной 30 - 40% P_2O_5 . На второй стадии, которая является определяющей для процесса разложения фосфата в целом, наибольшая скорость разложения достигается в растворах, содержащих около 45% P_2O_5 . С учетом этих требований выбирается технологический режим производства суперфосфата.

Так, например, в бескамерном методе сырье обрабатывается при 50 – 100°C фосфорной кислотой концентрацией 28 – 40% P_2O_5 , что отвечает оптимальным условиям первой стадии. Так как при этой концентрации кислоты вторая стадия процесса практически не идет, то процесс завершают при сушке реакционной массы, когда вследствие испарения воды повышается ее активность.

Технологическая схема производства. В производстве двойного суперфосфата используются три метода, различающиеся аппаратным оформлением, концентрацией использованной фосфорной кислоты и температурным режимом процесса.

1. *Камерный метод* с использованием суперфосфатных камер непрерывного действия и выдерживанием продукта для созревания на складе. Для разложения фосфатов используют термическую или экстракционную кислоту концентрацией 50 – 58% P_2O_5 при избытке 110% от стехиометрического количества. Степень разложения фосфата 0,75 – 0,80 д.ед.

2. *Камерно-поточный метод* с использованием аналогичных камер, но без операции складского созревания. Для разложения фосфатов используется экстракционная кислота концентрацией 47 – 49%, взятая в стехиометрическом отношении. Степень разложения не выше 0,7 дол.ед.

3. *Поточный (бескамерный) метод* с использованием неупаренной кислоты концентрацией 30% P_2O_5 при степени разложения фосфата до 0,55 дол.ед. В отличие от предыдущих методов здесь разложение сырья осуществляют в две ступени. Первую стадию процесса проводят в реакторах до степени разложения 0,5 дол. ед. Дальнейшее разложение протекает при высокой температуре в сушилках различного типа: распылительных (РС), барабанных грануляторах-сушилках (БГС), распылительных сушилках-грануляторах

кипящего слоя (РКСГ). Наиболее распространены схемы с использованием аппаратов БГС, конструкция которых непрерывно совершенствуется. На рисунке 6.8 представлена технологическая схема производства двойного суперфосфата поточным методом с аппаратом БГС производительностью 180 тыс. тонн в год.

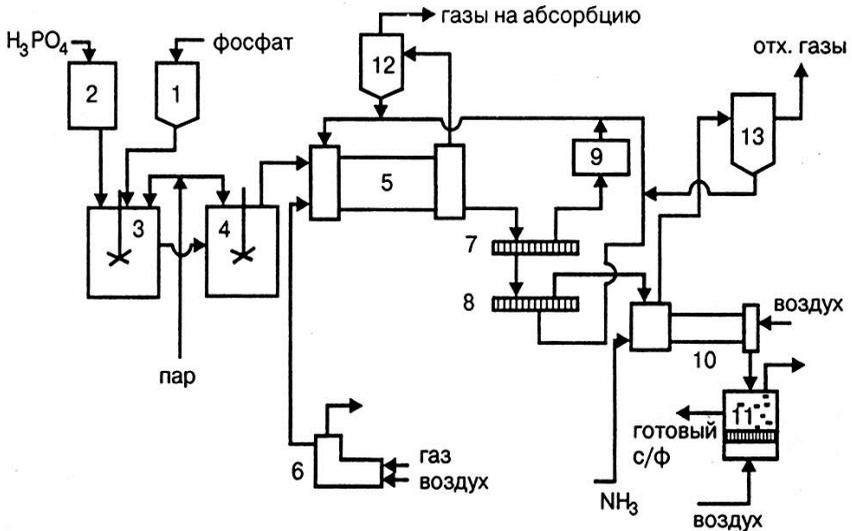


Рисунок 6.8 - Технологическая схема производства двойного суперфосфата поточным методом:

1 – бункер фосфата; 2 – сборник фосфорной кислоты; 3 – реактор I ступени; 4 – реактор II ступени; 5 – аппарат БГС; 6 – топка; 7, 8 – грохоты; 9 – дробилка; 10 – барабан-аммонизатор; 11 – холодильник «КС»; 12, 13 – циклон

Измельченный фосфат из бункера 1 и фосфорная кислота из сборника 2 подают в реактор I ступени 3. Из него реакционная пульпа перетекает в реактор II ступени 4. В оба реактора подают острый пар, обеспечивающий температуру

реакционной массы 90 – 100°C. Из реактора II ступени пульпа поступает в аппарат БГС 5, где происходят завершающая стадия разложения фосфорита, сушка и грануляция пульпы. В аппарат БГС подается также ретур – тонко измельченный двойной суперфосфат после отделения товарного продукта. Отношение масс ретура и готового суперфосфата равно 3:1. Пульпа, поступающая в аппарат БГС, разбрызгивается форсунками и наслаивается на частицы ретура, образуя гранулы, которые высушиваются при 700°C топочными газами, поступающими в аппарат из топки 6. Сухой продукт направляется на грохоты 7 и 8, где его разделяют на три фракции. Крупную фракцию после измельчения в дробилке 9 смешивают с мелкой фракцией, прошедшей через грохот 8, и пылью из циклонов 12 и 13 и в виде ретура возвращают в аппарат БГС. Товарную фракцию суперфосфата, прошедшую через грохот 7, с размерами гранул 1 – 4 мм направляют в барабан-аммонизатор 10, где остаточная фосфорная кислота нейтрализуется аммиаком. Из аммонизатора она попадает в холодильник кипящего слоя 11 и затем на склад. Выделяющиеся из аппарата БГС фторсодержащие газы очищаются от пыли в циклоне 12 и направляются на абсорбцию водой, после чего выбрасываются в атмосферу.

Основным аппаратом в поточной схеме является *барабанная гранулятор-сушилка*, представляющая барабан диаметром 4,5 м и длиной до 35 м, установленный под углом 3° и вращающийся с частотой 4 об/м. Барабан содержит внутри лопастную насадку переменной конфигурации, с помощью которой при вращении барабана создается завеса частиц суперфосфата, ссыпавшегося с полок. Теплоноситель (топочные газы) и поток суспензии суперфосфата подаются по оси аппарата, что уменьшает нагрев его стенок и позволяет применять топочные газы, нагретые до 950°C. Производительность аппарата БГС составляет 40 т/час.

Расходные коэффициенты на 1 т усвояемого P_2O_5 составляют:

- фосфорит 0,28 – 0,29 т;
- экстракционная фосфорная кислота 0,80 – 0,83 т.

Себестоимость продукта в поточном и камерном методах практически одинакова. При этом себестоимость P_2O_5 в них на 20% выше, чем в производстве простого суперфосфата. Однако, это компенсируется экономией при транспортировке, хранении и внесении в почву более концентрированного удобрения, каким является двойной суперфосфат.

6.2 Производство комплексных минеральных удобрений

6.2.1 Общая характеристика

Из комплексных минеральных удобрений наиболее распространены сложные. К ним относятся одинарные соли, содержащие несколько питательных элементов, например KNO_3 или $(NH_4)_2HPO_4$, или композиции из солей, включающие два (N + K, N + P, P + K) или три (N + P + K) питательных элемента.

В сельском хозяйстве используется свыше 10 марок уравновешенных комплексных удобрений, среди которых наибольшее значение имеют удобрения формул $(N : P_2O_5 : K)$ в соотношениях 1:1:1, 1:1:0,5, 1:1, 5:1, 1:4:0, 0:1:1. Все комплексные минеральные удобрения являются высококонцентрированными, и применение их более эффективно, чем применение простых удобрений. Этим обусловлено интенсивное расширение производства и потребления сложных комплексных удобрений.

Ведущее место среди комплексных минеральных удобрений занимает аммофос, являющийся универсальным удобрением, которое используют как для внесения в почву, так и для изготовления минеральных удобрений смешанного типа.

Все сложные минеральные удобрения по методу их производства могут быть разделены на три группы:

– удобрения, получаемые переработкой фосфорной кислоты (аммофос, диаммофос);

– удобрения, получаемые переработкой смеси фосфорной и азотной кислот (нитроаммофос, нитроаммофоска);

– удобрения, получаемые разложением природных фосфатов азотной кислоты (нитрофос, нитроаммофоска).

Таким образом, некоторые удобрения, например нитроаммофоска, могут быть получены различными методами. Ниже рассматривается производство наиболее распространенных удобрений – аммофоса и нитроаммофоски.

6.2.2 Производство аммофоса

Физико-химические основы процесса. Аммофос представляет двойное (N + P) сложное комплексное удобрение, содержащее в качестве основного вещества моноаммонийфосфат $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и примесь (до 10%) диаммонийфосфата $(\text{NH}_2)_2\text{HPO}_4$, образующегося в процессе получения. Моно- и диаммонийфосфаты представляют собой твердые кристаллические вещества, малогигроскопичные, растворимые в воде. Из фосфатов аммония моноаммонийфосфат термически наиболее устойчив и при нагревании до 100 - 110°C практически не разлагается. Диаммонийфосфат и особенно триаммонийфосфат при

нагревании диссоциируют с выделением аммиака, например:



В табл. 6.4 приведены свойства фосфатов аммония.

Таблица 6.4 - Свойства фосфатов аммония

Фосфат	Растворимость при 20°C мас. долей	Давление паров аммиака при 100°C, Па	Состав, %	
			NH ₃	P ₂ O ₅
NH ₄ H ₂ PO ₄	0,403	0	14,8	61,6
(NH ₄) ₂ HPO ₄	0,710	667	25,7	53,7
(NH ₄) ₃ HPO ₄	0,177	85600	32,3	47,7

В основе производства аммофоса лежит гетерогенный экзотермический процесс нейтрализации фосфорной кислоты газообразным аммиаком:



Процесс ведут при избытке аммиака, потому в системе, наряду с реакцией образования моноаммонийфосфата, частично протекает реакция образования диаммонийфосфата:



в результате чего в составе готового продукта содержится до 10% диаммонийфосфата.

Режим процесса нейтрализации выбирают так, чтобы обеспечить получение достаточно подвижной и способной к перекачиванию по трубопроводам аммофосной пульпы.

Вязкость пульпы зависит от концентрации используемой фосфорной кислоты и конструкций аппаратуры.

На основе разбавленной экстракционной кислоты:

- с сушкой пульпы в распылительной сушилке;
- с упариванием пульпы в вакуум-выпарных аппаратах и сушкой в аппарате БГС;

- с сушкой пульпы и грануляцией ее в распылительной сушилке-грануляторе кипящего слоя РКСГ.

На основе концентрированной фосфорной кислоты:

- с грануляцией и сушкой продукта в аммонизаторе-грануляторе АГ;

- с самоиспарением пульпы под давлением и сушкой в барабанном грануляторе-сушилке-холодильнике БГСХ.

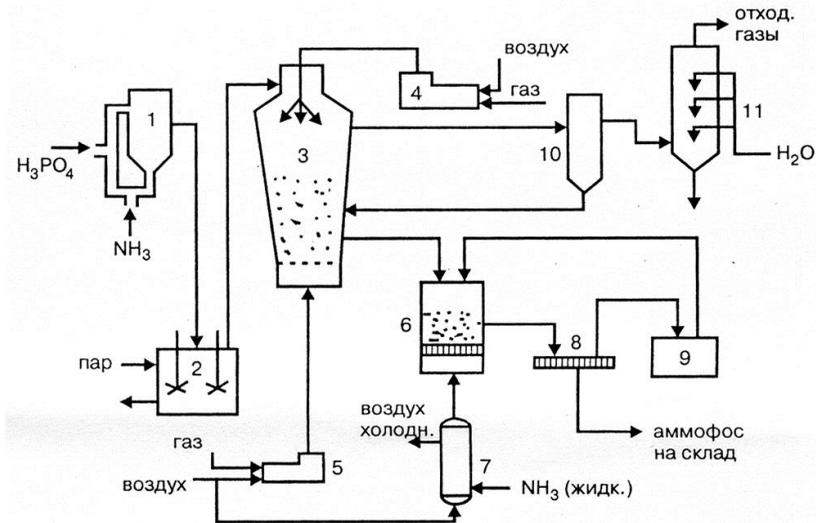


Рисунок 6.9 - Технологическая схема производства аммофоса

1 – аппарат САИ; 2 – сборник пульпы; 3 – аппарат РКСГ; 4,5 – топки; 6 – холодильник кипящего слоя; 7 – установка для охлаждения воздуха; 8 – грохот; 9 – дробилка; 10 – циклон; 11 – абсорбер

Технологическая схема производства аммофоса с использованием аппарата РКСГ (рис. 6.9) позволяет соединить в одном аппарате операции упаривания пульпы, грануляции и сушки продукта, что обеспечивает высокую интенсивность всех стадий процесса при малых затратах тепла и электроэнергии.

Экстракционная фосфорная кислота концентрацией 25 - 28% и газообразный аммиак поступают в аппарат САИ (скоростной аммонизатор-испаритель) 1 при мольном отношении $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1:1$. За счет теплоты нейтрализации температура пульпы поднимается до 110°C и часть воды испаряется. Затем атмосферная пульпа через промежуточный сборник 2, обогреваемый паром, подается в верхнюю часть аппарата РКСГ 3, где распыляется топочными газами, нагретыми до 700°C , поступающими из топки 4. Пульпа упаривается, и ее частицы опускаются в нижнюю часть аппарата, в которой топочными газами, поступающими из топки 5, создается кипящий слой. Здесь порошкообразный продукт гранулируется и высушивается. Высушенные гранулы поступают в холодильник кипящего слоя 6, в который подается воздух из холодильной установки 7, охлаждаемой жидким аммиаком. Охлажденные гранулы аммофоса сортируются на грохоте 8. Товарная продукция нужной дисперсности поступает на склад, а крупная фракция измельчается на дробилке 9 и возвращается в холодильник 6. Газы из аппарата РКСГ проходят через циклон 10, где отделяется пыль аммофоса, возвращаемая в аппарат, и поступают на абсорбцию аммиака и фтористого водорода в абсорбер 11, орошаемый водой.

Основные аппараты в этой технологической схеме – *аммонизатор-испаритель САИ и аппарат РКСГ.*

Схема действия аппарата САИ представлена на рис. 6.10.

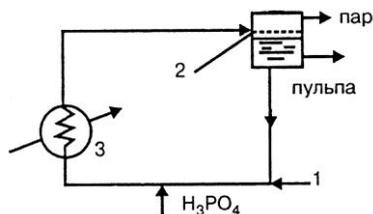


Рисунок 6.10 - Схема аппарата САИ:

1 – сопло для подачи аммиака; 2 – реакционная зона аппарата; 3 – теплообменник

Высокая скорость подачи аммиака обеспечивает хороший контакт его с кислотой и высокую скорость реакции нейтрализации (1 – 2 минуты). Аппарат РКСТ выполнен в виде двух полых цилиндров, соединенных конической рубашкой и имеет высоту 10 м и диаметр 12 м. В верхней части аппарата расположен распылитель

пульпы, внутренняя труба которого охлаждается водой. В нижней части аппарата находится газораспределительная решетка, проходя через которую топочные газы создают режим кипящего слоя. Отработанные газы собираются в кольцевом пространстве рубашки, что сводит к минимуму унос мелких частиц продукта.

6.2.3 Производство нитроаммофоски

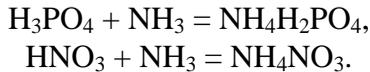
Физико-химические основы процесса. Нитроаммофоска представляет тройное (N + P + K) сложное комплексное удобрение и содержит в своей основе моноаммонийфосфат, нитрат аммония, нитрат калия и хлорид аммония. Присутствие двух последних солей снижает гигроскопичность продукта и улучшает его физические свойства. В зависимости от соотношения питательных веществ нитроаммофоску выпускают двух марок: марки А формулы 1:1:1 и марки Б формулы 1:1, 5:1,5.

Нитроаммофоска может быть получена двумя методами: азотнокислотным разложением фосфатов и нейтрализацией смеси фосфорной и азотной кислот

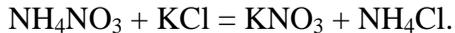
аммиаком. В обоих случаях для введения в состав продукта калийного компонента в реакционную смесь в процессе производства добавляют хлорид калия. Наиболее распространенный метод производства нитроаммофоски – нейтрализация.

В основе процесса получения нитроаммофоски по этому методу лежат реакции:

1 Нейтрализации фосфорной и азотной кислот аммиаком с образованием соответственно моноаммонийфосфата и нитрата аммония



2 Обменная реакция вводимого в систему и растворяющегося в плаве хлорида калия с нитратом аммония:



Технологическая схема производства. Наиболее распространенной технологической схемой производства нитроаммофоски является схема с аппаратом АГ (аммонизатор-гранулятор), представленная на рис. 6.11.

Фосфорная кислота концентрацией 47 – 52% P_2O_5 , поступает в нейтрализатор 1, где нейтрализуется аммиаком при 110 – 120°C. Азотная кислота нейтрализуется аммиаком в аппарате ИТН 2 при 110 - 135°C, и образовавшийся раствор нитрата аммония поступает в выпарной аппарат 3, где упаривается до концентрации 0,95 мас.дол. и направляется в сборник 4. Аммонийная пульпа из нейтрализатора 1, плав нитрата аммония из сборника 4, вводимый хлорид кальция, газообразный аммиак и ретур после грохота 9 подаются в аммонизатор-гранулятор 5. Количество ретура составляет до 10 т на 1 т готового продукта. В аппарате АГ завершается процесс нейтрализации и происходит гранулирование и подсушка гранул за счет теплоты химической реакции. Из

аппарата АГ гранулы нитроаммофоски поступают в барабанную сушилку 6, обогреваемую топочными газами из топки 7, и затем на грохоты 8 и 9, на которых разделяются на три фракции. Крупная фракция после измельчения в дробилке 10 смешивается с мелкой фракцией, прошедшей грохот 9, и в виде ретура возвращается в аппарат АГ. Товарная фракция нитроаммофоски, прошедшая грохот 8 с размерами гранул 1 – 4 мм, направляется в холодильник кипящего слоя 11 и затем на склад. Выходящие из аппарата АГ газы поступают на абсорбцию в скруббер, орошаемый водой.

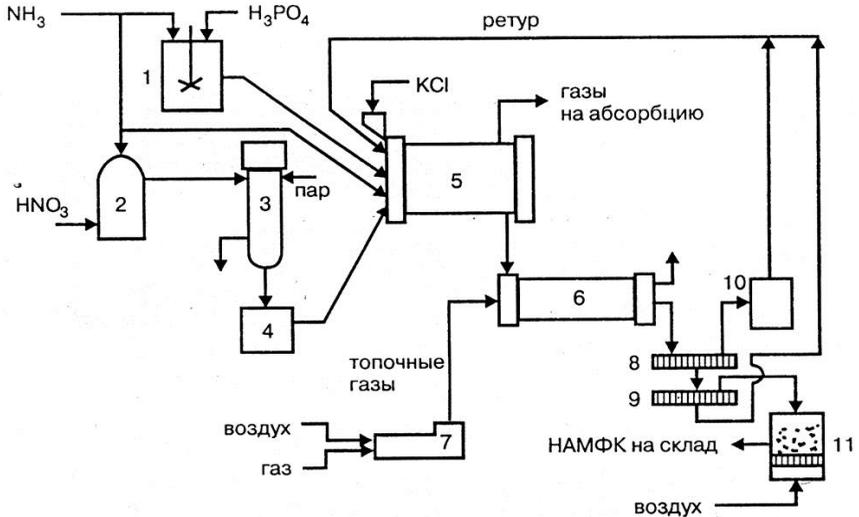


Рисунок 6.11 - Технологическая схема производства аммофоски:

1 – нейтрализатор фосфорной кислоты; 2 – аппарат ИТН; 3 – выпарной аппарат; 4 – сборник плава; 5 – аппарат АГ; 6 – барабанная сушилка; 7 – топка; 8, 9 – грохоты; 10 – дробилка; 11 – холодильник кипящего слоя.

Основной аппарат технологической схемы – *аммонизатор-гранулятор* - представляет полый вращающийся барабан диаметром 4 м и длиной 6 – 8 м, снабженный устройством для загрузки ретур и хлорида калия и трубопроводами для подачи аммофосной пульпы, плава нитрата аммония и газообразного аммиака.

В табл. 6.5 представлены расходные коэффициенты по сырью и энергии на 1 т питательных веществ ($P_2O_5 + N$) в продукте в производстве аммофоса и нитроаммофоски.

Таблица 6.5 - Расходные коэффициенты

Статья	Удобрение	
	Аммофос	Нитроаммофоска
Фосфорная кислота, т P_2O_5	0,852	0,341
Аммиак, т N	0,233	0,205
Азотная кислота, т N	–	0,135
Хлорид калия, т K_2O	–	0,336
Электроэнергия, кВт · ч	890	426
Пар, т	0,26	0,59
Топливо (условное), м ³	60	57
Вода, м ³	16,5	30

Список литературы

1. Амелин А.Г. Общая химическая технология. – М.: Химия, 1977. – 324 с.
2. Амелин А.Г. Технология серной кислоты. – М.: Химия, 1983. – 562 с.
3. Кутепов А.М. Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология.– М.: Высшая школа, 1985. – 448 с.
4. Общая химическая технология и основы промышленной экологии/ Под ред. В.И.Ксензенко. – М.:Колосс, 1988. – 328 с.
5. Соколов Р.С. Химическая технология. – М.: ВЛАДОС, 2003. – Т.1. – 368с.

СОДЕРЖАНИЕ

	С.
Глава 4 Производство минеральных удобрений	3
4.1 Агротехническое значение минеральных удобрений.....	3
4.2 Классификация минеральных удобрений.....	5
4.3 Типовые процессы солевой технологии.....	8
4.3.1 Обжиг.....	9
4.3.2 Растворение и выщелачивание.....	10
4.3.3 Кристаллизация из растворов и другие процессы.....	13
Глава 5 Производство азотных удобрений	15
5.1 Общая характеристика.....	15
5.2 Производство нитрата аммония.....	16
5.2.1 Свойства нитрата аммония.....	16
5.2.2 Физико-химические основы процесса синтеза.....	18
5.2.3 Технологические системы производства.....	21
5.3 Производство карбамида.....	26
5.3.1 Свойства карбамида.....	26
5.3.2 Физико-химические основы процесса синтеза.....	27
5.3.3 Технологическая схема производства.....	30
Глава 6 Производство фосфорных комплексных удобрений и фосфорной кислоты	38
6.1 Производство фосфорных удобрений.....	39
6.1.1 Общая характеристика.....	39
6.1.2 Производство фосфорной кислоты экстракционным методом.....	43
6.1.3 Производство двойного суперфосфата.....	50

6.2 Производство комплексных минеральных удобрений.....	55
6.2.1 Общая характеристика.....	55
6.2.2 Производство аммофоса.....	56
6.2.3 Производство нитроаммофоски.....	60
Список литературы.....	64