

ОАО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я.В. Самойлова» (ОАО «НИУИФ»)

На правах рукописи

НОРОВ АНДРЕЙ МИХАЙЛОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ДИАММОНИЙФОСФАТА ИЗ
НЕКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ
КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БАРАБАННОГО ГРАНУЛЯТОРА-
СУШИЛКИ**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Гришаев И.Г.

Москва – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
1.1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДАФ	7
1.2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА ДАФ	13
1.3 ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ТЕХНОЛОГИЮ И СВОЙСТВА ДАФ.....	19
1.4 СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ УДОБРИТЕЛЬНОГО ДИАММОНИЙФОСФАТА	27
1.5 ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОИЗВОДСТВА ДАФ.....	31
1.6 ВЫВОДЫ	32
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИСХОДНОЙ ЭФК, ПРИМЕСЕЙ И ДОБАВОК НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДАФ	34
2.1 КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ И ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ	34
2.2 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОЛИ УПАРЕННОЙ ЭФК В СМЕСИ КИСЛОТ НА ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДАФ.....	35
2.3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФТОРА НА СЛЕЖИВАЕМОСТЬ И СТАТИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ ГРАНУЛ ДАФ	38
2.4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МАГНИЯ НА СЛЕЖИВАЕМОСТЬ И СТАТИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ ГРАНУЛ ДАФ	53
2.5 ВЫВОДЫ	76
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ НОРМ ОПТИМАЛЬНОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА ПРОИЗВОДСТВА ДАФ ИЗ НЕКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ЭФК	77
3.1 РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ НОРМ ПРОИЗВОДСТВА ДАФ ИЗ НЕКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ЭФК.....	77
3.2 РЕЗУЛЬТАТЫ ВНЕДРЕНИЯ ОПТИМАЛЬНОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА.....	88
3.3 ВЫВОДЫ	90
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ДАФ ИЗ НЕКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ЭФК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БГС.....	92
4.1 УЗЕЛ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ (АММОНИЗАЦИИ)	92
4.1.1 <i>Одностадийная нейтрализация (аммонизация) в трубчатом реакторе (ТР) перед БГС.....</i>	92
4.1.2 <i>Двухстадийная (двухступенчатая) нейтрализация (аммонизация) сначала в аппарате САИ, затем в трубчатом реакторе (ТР)</i>	93
4.2 УЗЕЛ ГРАНУЛИРОВАНИЯ И СУШКИ.....	104
4.3 УЗЕЛ РАССЕВА-ДРОБЛЕНИЯ	107
4.4 УЗЕЛ ОХЛАЖДЕНИЯ	110
4.5 КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ	112
4.6 АБСОРБЦИЯ.....	112
4.7 ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА ДАФ ИЗ НЕКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ЭФК.....	113
4.8 РАСЧЕТ ЭКОНОМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА.....	116
4.9 ВЫВОДЫ	116
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	117
ЛИТЕРАТУРА	118

ВВЕДЕНИЕ

Применение минеральных удобрений играет ключевую роль в повышении урожайности сельскохозяйственных культур, а также в производстве возобновляемых видов энергоносителей [117]. При этом, учитывая экспортную направленность российской туковой отрасли, ее нельзя рассматривать вне ситуации в макроэкономике. А общая макроэкономическая обстановка в последние годы была сложной и неустойчивой. Вступление России в ВТО не смягчило антидемпинговые барьеры и специальные меры защиты относительно российских минеральных удобрений. Так, например ЕС в 2014 году планирует увеличение импортной пошлины для российских экспортеров минеральных удобрений, прежде всего фосфорсодержащих, с 3 до 6,5 %; в Бразилии и Аргентине действуют необоснованные пошлины на импорт диаммонийфосфата с низким содержанием мышьяка и др. При этом, подобные меры не распространяются на продукцию, поступающую из Марокко, Туниса, Америки.

Поиск новых рынков сбыта российской продукции осложняется интенсивным развитием мощностей минеральных удобрений в регионах с развитой транспортной инфраструктурой и близких к основным потребителям: MA'ADEN (Саудовская Аравия), COROMANDEL (Индия), JINKAI (Китай), FOSFERTIL (Бразилия), OCP (Марокко), VINACHEM (Вьетнам) и др.

Сложившееся положение на мировом и внутреннем рынке минеральных удобрений предъявляет все новые требования к конкурентоспособности отечественных удобрений. Для сохранения рентабельности бизнеса необходима его всесторонняя реструктуризация, основными направлениями которой производители удобрений считают:

- поиск новых регионов сбыта;
- оптимизацию структуры производства;
- развитие собственной трейдерской сети.

С технической точки зрения более детальной проработки требует второе направление – оптимизация структуры производства. Так, многие предприятия РФ и СНГ, основным продуктом которых долгие годы был моноаммонийфосфат (МАФ), были вынуждены искать новые технологические решения для расширения ассортиментного ряда, увеличения мощностей и улучшения качества продукции. Наиболее близким по агрохимическим свойствам и востребованным на рынке продуктом является диаммонийфосфат (ДАФ). В настоящее время на территории РФ и СНГ технология ДАФ реализована только из упаренной экстракционной фосфорной кислоты – ЭФК

(или с использованием упарки кислых пульп) и в основном на технологических схемах с аммонизатором-гранулятором (АГ). Однако большинство производств фосфорсодержащих удобрений в РФ и СНГ оснащены барабанными грануляторами сушилками (БГС) и не обеспечены в полном объеме упаренной кислотой.

Ввиду того, что создание новых мощностей производства удобрений и обеспечение 100 % необходимого объема P_2O_5 упаренной кислотой влечет значительные капитальные вложения, целесообразно проработать вопросы модернизации существующих производств. Поэтому представляется весьма актуальным разработать и предложить технологию ДАФ с использованием барабанного гранулятора-сушилки (БГС) и максимально возможной долей потребления неупаренной ЭФК, основанную на эффективном использовании тепла нейтрализации.

В исследованиях процесса получения ДАФ основное внимание уделялось химизму и аппаратурному оформлению основных технологических стадий [1, 9]. Однако, в последнее время все большее внимание уделяется качеству готового продукта: слеживаемости, прочности гранул, пылимости. В литературных источниках вопрос влияния концентрации фосфорной кислоты, содержащихся в ней примесей и аппаратурного оформления процесса на свойства готового продукта, а также механизм этого влияния недостаточно проработан, что и явилось причиной выполнения данной работы.

Целью проделанной работы является создание технологии получения ДАФ на БГС из смесей кислот с преобладающей долей неупаренной ЭФК из хибинского апатита, которая должна обеспечивать высокое качество продукта, быть высокопроизводительной при минимальной потере сырья и энергоресурсов.

Для достижения поставленной цели необходимо:

- исследовать влияние химического состава нейтрализуемой ЭФК (примесей и корректирующих добавок) на технологию и свойства ДАФ;
- определить оптимальное соотношение упаренной и неупаренной кислот;
- исследовать влияние параметров стадий аммонизации, сушки и гранулирования на качество готового продукта;
- определить нормы технологического режима производства ДАФ из смеси упаренной и неупаренной ЭФК с преобладающей долей последней;

– разработать технические решения по аппаратурному оформлению основных стадий разрабатываемого технологического процесса получения ДАФ.

Таким образом, объектом выполненных исследований является процесс получения ДАФ из неконцентрированной ЭФК, а предметом исследования – свойства готового продукта, технологические параметры и аппаратурное оформление процесса.

В ходе выполнения работы были проведены комплексные лабораторные исследования с применением современных методов анализа: рентгенофазового, рентгенофлуорисцентного, микроскопического, термогравиметрического; подготовлен и осуществлен промышленный эксперимент получения ДАФ из неконцентрированной фосфорной кислоты, в том числе с использованием модифицирующих добавок, оценены физические свойства продукта: слеживаемость, прочность гранул; проанализированы результаты промышленных испытаний и на их основе разработаны оптимальные технологические параметры.

Научной новизной работы явилось установление механизма влияния примесей и добавок соединений фтора и магния на физико-химические и физико-механические свойства ДАФ. Впервые разработан, предложен и реализован способ производства ДАФ из неконцентрированной (смеси упаренной и неупаренной) ЭФК на технологических схемах с БГС методом двухстадийной аммонизации в скоростных аммонизаторах-испарителях (САИ) и трубчатых реакторах (ТР) газообразным аммиаком. Определены оптимальные значения добавок MgO (на уровне 0,5 %) и норм технологического режима производства ДАФ при данных условиях.

Практическая значимость: проведенные исследования позволили разработать и внедрить на ООО «Балаковские минеральные удобрения» технологическую схему производства ДАФ из неконцентрированной ЭФК с использованием БГС; экономический эффект только за счет использования неупаренной ЭФК составил порядка 656,5 руб/тону физической массы (ф.м.) ДАФ, или при мощности по производству ДАФ 1152 тыс. тонн ф.м./год – 756,3 млн. руб/год.

– в промышленных условиях отработаны и реализованы режимы всех основных стадий производства ДАФ;

– разработаны и внедрены в промышленность конструкции аппаратов для аммонизации – трубчатый реактор (ТР), сушки и гранулирования – БГС с изменяемой по длине барабана плотностью «завесы»;

– предложен способ улучшения физико-химических и физико-механических свойств ДАФ с помощью модифицирующих добавок.

Результаты проделанной работы могут быть использованы при модернизации существующих производств удобрений по схеме с БГС с обеспечением выпуска ДАФ на основе неконцентрированной фосфорной кислоты.

На защиту выносятся:

– механизм влияния примесей фтора и магния на физико-химические и физико-механические свойства ДАФ;

– результаты исследований по влиянию режимов получения ДАФ на физико-химические и физико-механические свойства гранул;

– способ производства гранулированного ДАФ из неконцентрированной ЭФК методом двухступенчатой нейтрализации смеси кислот в скоростном аммонизаторе-испарителе (САИ) и ТР, сушки и гранулирования в БГС;

– режимы двухступенчатой аммонизации ЭФК, сушки и гранулирования пульпы ДАФ в БГС;

– методика расчета производительности технологической линии, включающей двухступенчатую нейтрализацию кислот, гранулирование и сушку, с учетом взаимовлияния степени аммонизации и влагосодержания пульпы;

– новая конструкция ТР и внутренней насадки БГС.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011 г.); на Международном научно-практическом семинаре «Переработка и утилизация попутных фтористых соединений и извлечение редкоземельных металлов в производстве минеральных удобрений» (Москва, ОАО «НИУИФ», 2011 г.); на 4-ой Международной конференции «Минеральные удобрения 2011» (Москва, 2011 г.); на ученых советах ОАО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я.В. Самойлова» (Москва, 2010-2014 гг.).

По материалам диссертации опубликовано 8 статей в изданиях, рекомендуемых ВАК, получено 5 патентов на изобретения.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общая характеристика ДАФ

Диаммонийфосфат удобрительный (диаммофос, ДАФ) – сложное удобрение, содержащее два основных питательных элемента – азот и фосфор. В соответствии с техническими условиями (ТУ) диаммонийфосфат удобрительный по своим физико-химическим показателям должен соответствовать техническим требованиям, представленным в таблице 1.1 [5].

Таблица 1.1 Технические требования к физико-химическим показателям диаммонийфосфата удобрительного (ДАФ) согласно ТУ 113-08-556-93 с изм. 1-9

Наименования показателя	Норма
1. Массовая доля общих фосфатов, %	47±1
2. Массовая доля общего азота, %	18±1
3. Массовая доля воды, %	1,5±0,3
4. Гранулометрический состав Массовая доля гранул размером: менее 1 мм, %, не более от 1 до 6 мм, %, не менее менее 6 мм, %	 3 97 100
5. Статическая прочность гранул, МПа, не менее	3,0
6. Рассыпчатость, %	100
7. Массовая доля примесей токсичных элементов, в том числе свинца, мышьяка, кадмия, %	Должна выдерживать требования пункта 2.4 настоящих технических условий
8. Внешний вид	Гранулы от белого до черного цвета с различными оттенками
Примечания: 1. Допускается превышение верхнего предела общих фосфатов и общего азота. 2. Массовая доля гранул размером менее 1 мм на момент отгрузки не более 1 %. 3. Допускается выпуск продукта с массовой долей воды менее 1,2 %. 4. Допускается выпуск диаммонийфосфата удобрительного с массовой долей общих фосфатов 50±1% и массовой долей общего азота (15±1) %. 5. Массовая доля усвояемых фосфатов должна составлять не менее 97 % от общих фосфатов. 6. Диаммонийфосфат удобрительный, предназначенный для экспорта, должен соответствовать требованиям договора (контракта) поставщика с покупателем. 7. Диаммонийфосфат удобрительный выпускается без добавок микроэлементов. 8. В диаммонийфосфате весь общий азот находится в аммонийной форме. 9. Согласно п. 2.4 ТУ уровень поступления примесей токсичных элементов в мг/кг почвы, в том числе свинца, мышьяка, кадмия, ртути и суммарного содержания свинца и ртути, с дозой применения удобрения не должен превышать ПДК или ОДК в почве сельскохозяйственного назначения (для группы почв «а» – песчаные и супесчаные почвы) по ГН 2.1.7.2041 и ГН 2.1.7.2511. Оценка содержания примесей токсичных элементов в удобрении должна осуществляться по максимально возможной дозе удобрения в соответствии с условием:	

$$\frac{C \times D}{3000000} \leq ПДК_{в почве},$$

где С – содержание примеси токсичного элемента в удобрении, мг/кг;

Д – доза удобрения на 1 га почвы, кг;

3000000 – вес 1 га почвы пахотным слоем 20 см, кг;

ПДК_{в почве} – предельно допустимая или ориентировочно допустимая концентрация токсичного элемента в почве по ГН 2.1.7.2041 и ГН 2.1.7.2511, мг/кг почвы.

В мировой торговой практике уже давно сложилась торговая марка (бренд) ДАФ 18:46, т.е. массовая доля общего азота не менее 18 %, массовая доля общей P₂O₅ не менее 46 %, поэтому поставляемое на экспорт удобрение обычно соответствует этим требованиям. Кроме того, экспортные контракты обычно более жестко регламентируют гранулометрический состав. Обычно нормируется доля гранул от 2 до 4 мм или от 2 до 5 мм. ДАФ, выпускаемый крупнейшими производителями в России – ОАО «ФосАгро-Череповец» и ООО «Балаковские минеральные удобрения», входящими в холдинг ОАО «ФосАгро», содержит не менее 95 % гранул от 2 до 5 мм (на практике от 97 до 100 %).

В состав удобрительного ДАФ входят диаммонийфосфат (NH₄)₂HPO₄ и моноаммонийфосфат NH₄H₂PO₄ [6], а также примеси, содержание которых зависит от состава исходной фосфорной кислоты [7, 8].

Свойства основных солей, входящих в состав ДАФ, представлены в таблице 1.2 [1, 3, 9].

Таблица 1.2 Свойства фосфатов аммония

Показатель	Фосфаты аммония	
	NH ₄ H ₂ PO ₄	(NH ₄) ₂ HPO ₄
Форма кристаллов	Тетрагональная	Моноклинная
Растворимость при 25 °С, г в 100 г воды	40,0	69,5
Давление паров NH ₃ , Па		
при 100 °С	0,00	667,0
при 125 °С	6,67	3990
Плотность при 19 °С, кг/м ³	1803	1619
Теплоемкость, кДж/(кмоль×К)	142,35	182,13
Температура плавления, °С	190,5	Разлагается
Теплота плавления, кДж/моль	35,4	–
Теплота образования из элементов, кДж/моль	98,39	187,15
рН 0,1 М раствора	4,4	8,0

Наиболее термически устойчивым в твердом состоянии является моноаммонийфосфат, при нагревании которого до 100-110 °С не наблюдается потеря аммиака. Диаммонийфосфат уже при 70 °С заметно теряет аммиак и

переходит в моноаммонийфосфат. Триаммонийфосфат разлагается уже при 30-40 °С [1, 7, 8].

Давление паров аммиака над диаммонийфосфатом [4, 10] приведено в таблице 1.3.

Таблица 1.3 Давление паров аммиака над диаммонийфосфатом

Температура, °С	50	70	90	100	110	120	130
Давление NH ₃ , Па	26,7	146,6	759,9	1213,2	2133,2	3652,0	6359,4

В работе [11] дано приближенное уравнение для расчета давления паров NH₃ над диаммонийфосфатом в интервале температур 353-398 К:

$$\lg P = -\frac{4211}{T} + 12,04 \quad (1.1)$$

где P – давление, мм рт. ст.;

T – абсолютная температура, К.

Растворимость в системе NH₃-P₂O₅-H₂O в интервале температур (0-75) °С представлена на рисунке 1.1 [4].

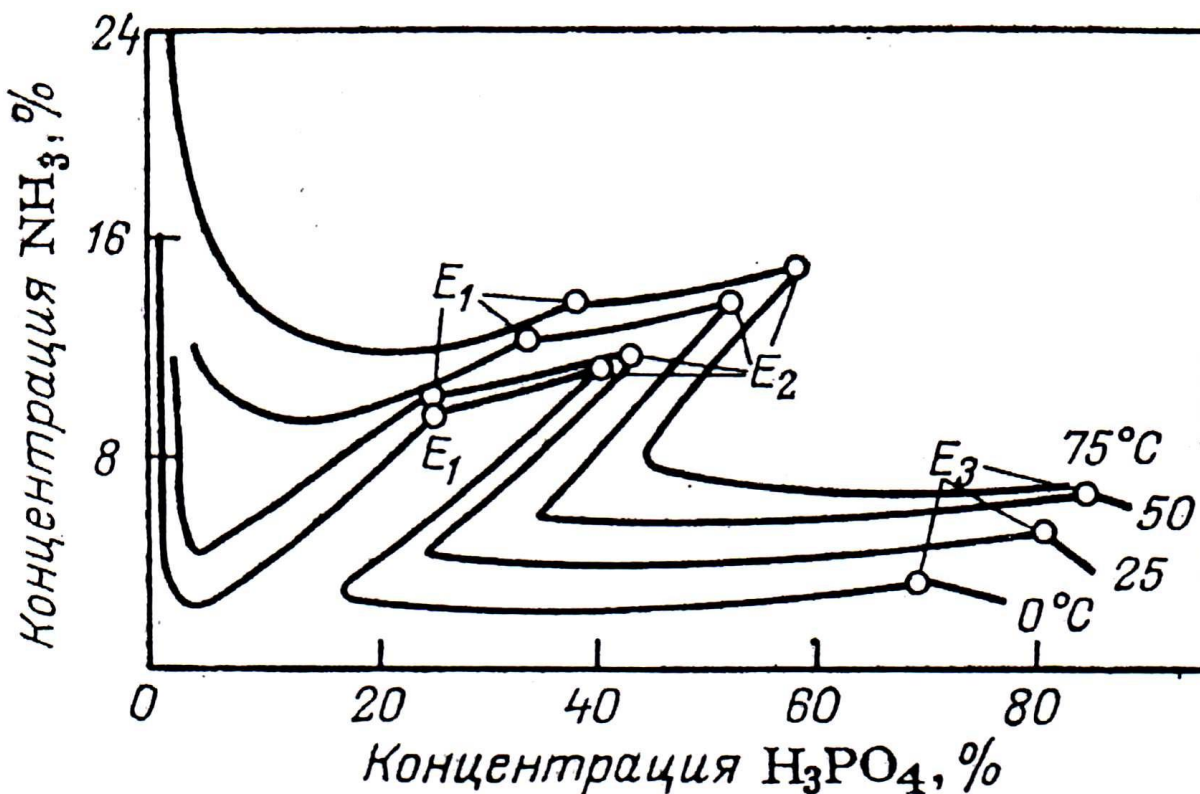


Рисунок 1.1 Изотермы растворимости в системе NH₃-P₂O₅-H₂O

В системе установлено существование солей: NH₄H₂PO₄, (NH₄)₂HPO₄, (NH₄)₃PO₄·3H₂O, определена область существования в растворе более кислой соли, содержащей свободную фосфорную кислоту NH₄H₅(PO₄)₂, установлено

существование в жидкой фазе стабильной соли $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \times 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Состав твердых фаз в эвтонических точках приведен в таблице 1.4.

Таблица 1.4 Состав твердых фаз в эвтонических точках

Температура, °С	Точка на рисунке 1.1		
	Е ₁	Е ₂	Е ₃
0	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2$
25	То же	То же	То же
50	То же	То же	То же
75	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \times 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	То же	То же

Изотермы растворимости системы $\text{NH}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ в интервале температур (0-125) °С приведены на рисунке 1.2 [4].

Как видно из рисунка, минимальная растворимость отвечает мольному отношению $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4=1$ (моноаммонийфосфат $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). С увеличением отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ растворимость фосфатов аммония возрастает, достигая максимума при значениях $\approx 1,4\text{-}1,5$, и затем снова уменьшается. Зависимость растворимости ортофосфатов аммония от температуры приведены на рисунке 1.3 [1].

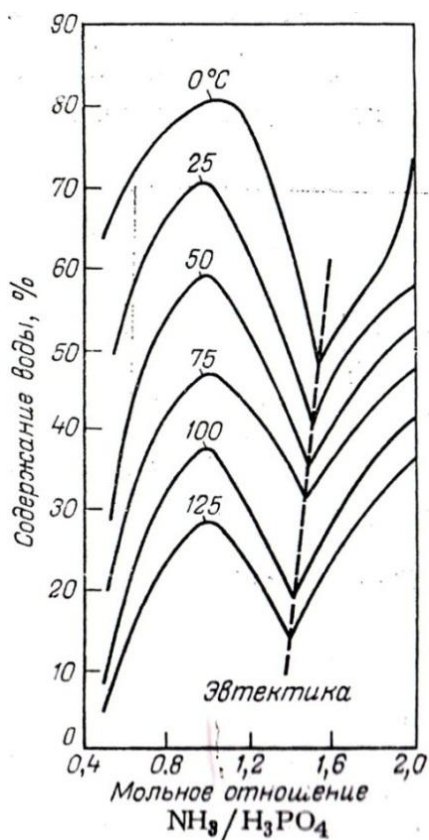


Рисунок 1.2 Изотермы растворимости в системе $\text{NH}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ в области моно- и диаммонийфосфатов

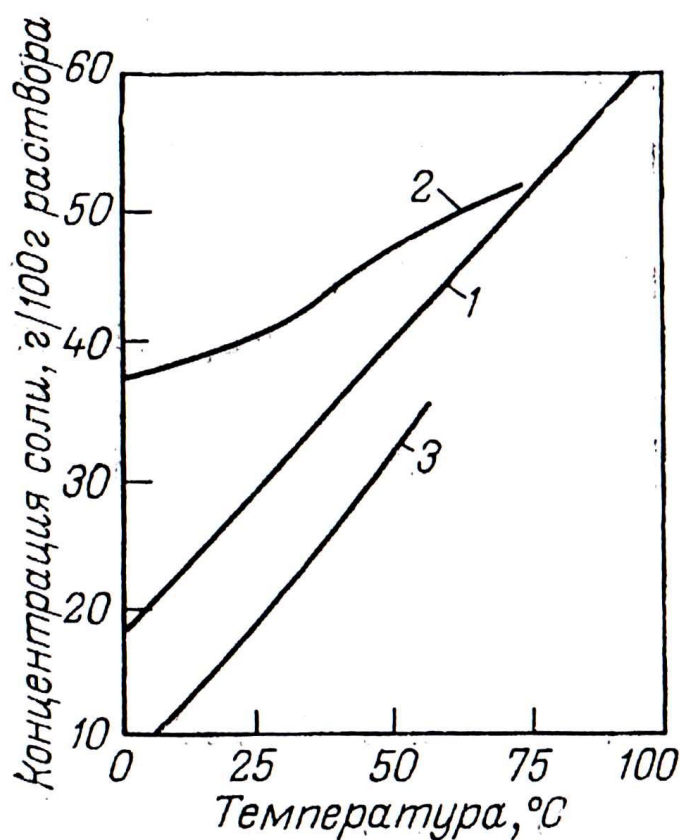


Рисунок 1.3 Зависимость растворимости ортофосфатов аммония от температуры
1 – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; 2 – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; 3 – $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$

Растворимость моноаммонийфосфата в интервале (0-110) °С описывается эмпирическим уравнением [4, 13]:

$$L = 17,2 + 0,457t \quad (1.2)$$

где L – растворимость моноаммонийфосфата, %;

t – температура, °С.

Для диаммонийфосфата предложено похожее эмпирическое уравнение [4], но для более узкого температурного интервала (10-70) °С, т.к. при более высоких температурах в водных растворах он не устойчив [14].

$$L = 36,5 \pm 0,213t \quad (1.3)$$

Диаммонийфосфат образует устойчивые пересыщенные растворы [15]. Свойства пересыщенных растворов моно- и диаммонийфосфата приведены на рисунке 1.4 [1, 16].

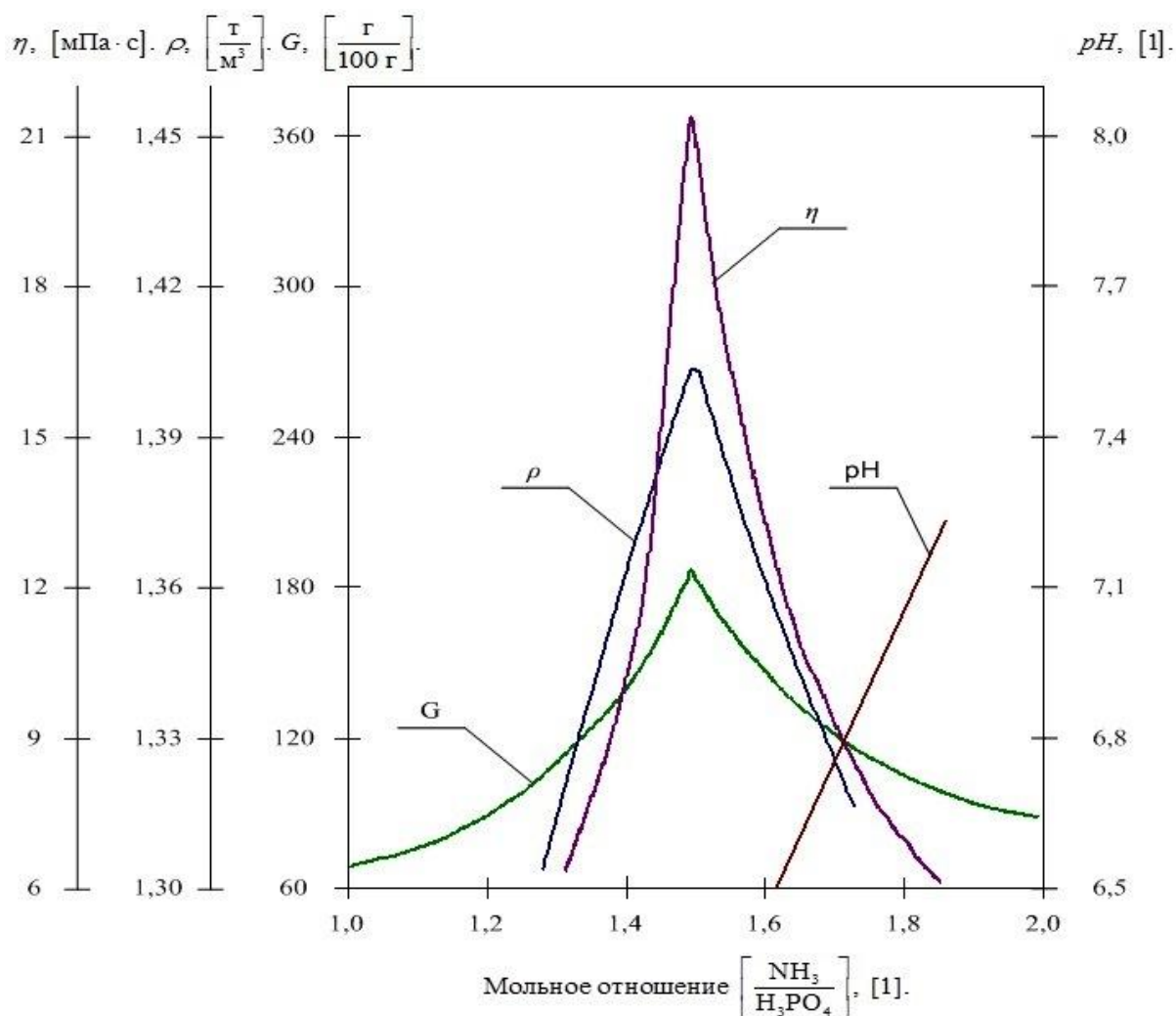


Рисунок 1.4 Свойства пересыщенных растворов моно- и диаммонийфосфата

Как удобрение гранулированный диаммонийфосфат (ДАФ) обладает хорошими физико-химическими свойствами, что, в свою очередь, обусловлено

свойствами основных солей, входящих в его состав, в том числе их низкой слеживаемостью [17]. Поэтому ДАФ транспортируют в основном в незатаренном виде [9].

Гигроскопическая точка ДАФ, по разным источникам, составляет 76,2 % [3, 7, 8, 9], (72-74) % [1], 70 % [18], 75 % [19], (70-75) % [2]. Средняя величина коэффициента гигроскопичности для ДАФ 1,5 моль/кг×час [17]. Угол естественного откоса равен 28° [2, 17, 21], (34-36)° [19]. рН 5 %-ного раствора ДАФ по данным [19] составляет от 7,07 до 7,45, насыпная плотность 890-930 кг/м³ [20].

По данным работы [29], специально посвященной исследованию физико-механических свойств ДАФ, гигроскопичность этого удобрения составляет от 1,1 до 3,6 моль/(кг×час), пылимость от 0 до 32 мг/кг, прочность гранул (44-77) кгс/см². Слеживаемость предварительно увлажненных гранул изменяется от 0 до 100 кПа.

Авторы работы отмечают, что образцы ДАФ, полученные при использовании фосфорной кислоты меньшей концентрации, обладают худшими физико-механическими свойствами: повышенной гигроскопичностью и слеживаемостью. Для сохранения качества ДАФ при транспортировке и хранении авторами предлагается обеспечить:

- влажность готового продукта не более 2,0 %;
- выдерживание продукта на складе не менее 2 суток;
- температура отгрузки должна соответствовать требованиям нормативной документации.

Диаммонийфосфат удобрительный пожаро- и взрывобезопасен [5, 9]. Класс опасности – 4, предельно допустимая концентрация (ПДК) пыли ДАФ в воздухе рабочей зоны – 10 мг/м³ [5].

По сравнению с аммофосом (МАФ) ДАФ на единицу Р₂О₅ содержит вдвое больше азота [9]. Несмотря на то, что суммарное содержание питательных веществ в МАФ и ДАФ одинаково (порядка 64 %), на основе ДАФ можно получать более концентрированные удобрения [1]. При производстве ДАФ ЭФК подвергается более глубокой аммонизации, тем самым в состав удобрения вводится самый дешевый (и один из самых концентрированных) азотсодержащий компонент – аммиак. Это позволяет соответственно применить для уравнивания по питательным веществам меньшее количество более дорогостоящих азотсодержащих компонентов (аммиачной

селитры, карбамида) [1], что делает ДАФ и удобрения на его основе экономичными. Особенно большую роль ДАФ играет в тукосмешении. Его применение благодаря высокой концентрации питательных веществ обуславливает экономию средств на транспортирование, хранение и внесение в почву удобрений на основе ДАФ [18].

1.2 Физико-химические основы производства ДАФ

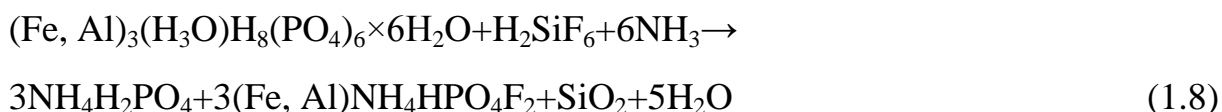
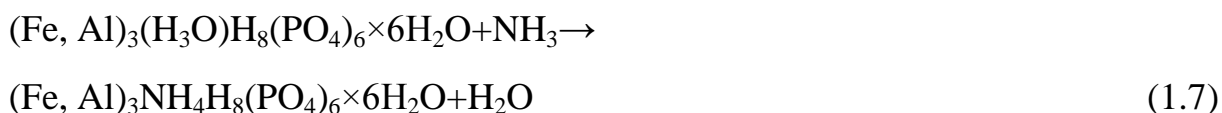
Физико-химические процессы, происходящие при получении ДАФ, определяются в первую очередь реакциями нейтрализации фосфорной кислоты. Изменение состава пульпы фосфатов аммония при аммонизации оказывает влияние на следующие параметры [1]:

- растворимость и усвояемость продуктов реакции;
- реологические свойства пульпы;
- парциальные давления NH_3 и F над пульпой.

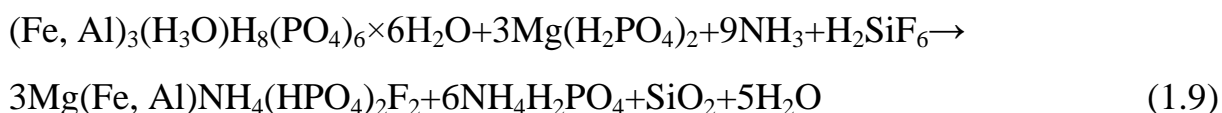
В процессе аммонизации при повышении рН до 2,5 образуются водорастворимые $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [1, 22, 23, 24] по реакциям:



кроме того, образуются цитраторастворимые соединения железа и аммония:



При нейтрализации магнийсодержащей ЭФК также образуется:

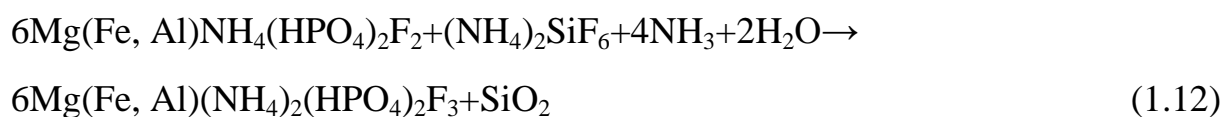
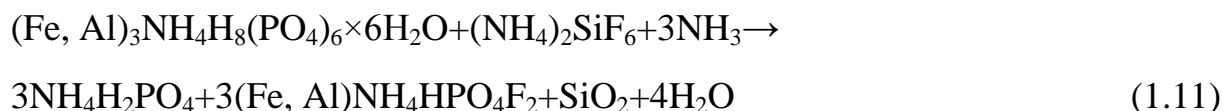


Отмечается, что соединение $(\text{Fe, Al})_3\text{NH}_4\text{H}_8(\text{PO}_4)_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$ хорошо кристаллизуется, легко фильтруется и отделяется [22, 25, 26]. Соединение $(\text{Fe, Al})\text{NH}_4\text{HPO}_4\text{F}_2$ аморфно, образует коллоидные неотстаивающиеся и плохо фильтрующиеся осадки [22, 27]. Соль $\text{Mg}(\text{Fe, Al})\text{NH}_4(\text{HPO}_4)_2\text{F}_2$ наименее растворима и хорошо кристаллизуется [22, 28].

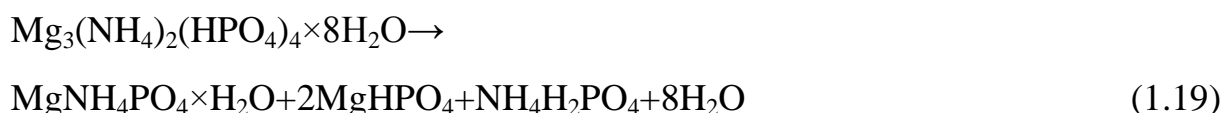
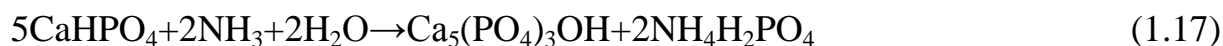
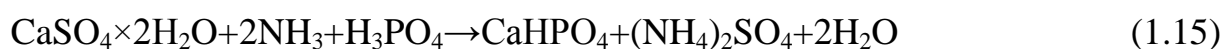
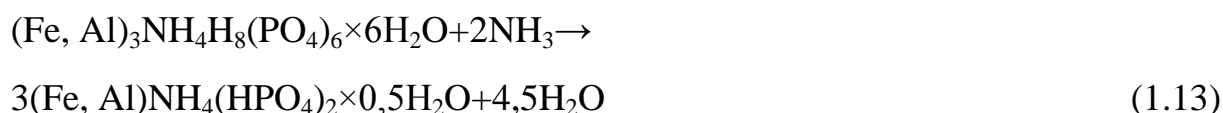
При повышении pH до 5,5 продолжается образование $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$:



Кремнефторид аммония гидролизуется в присутствии аммиака с образованием NH_4F и кремнегеля SiO_2 . Фторид аммония образует с комплексными фосфатами железа, аммония и магния сложные фторфосфаты [22]:

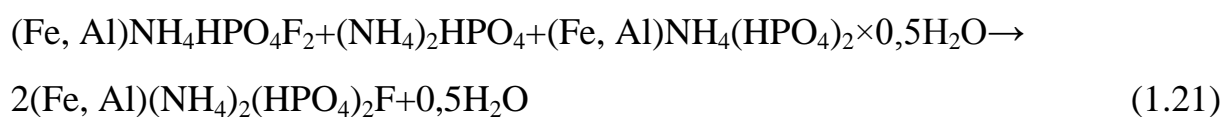
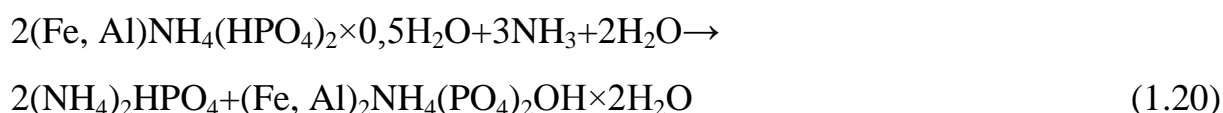


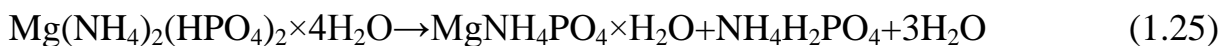
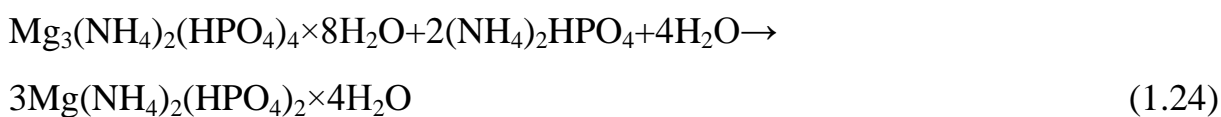
При аммонизации до значений pH 5,5 происходят также и другие реакции [22]:



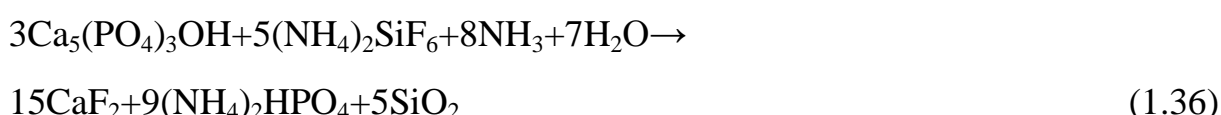
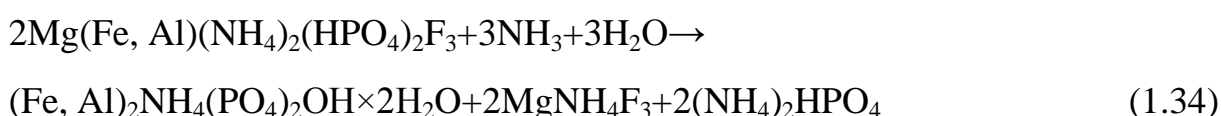
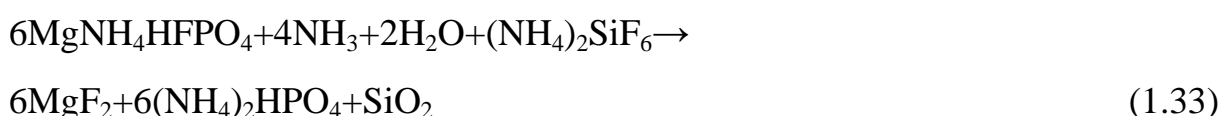
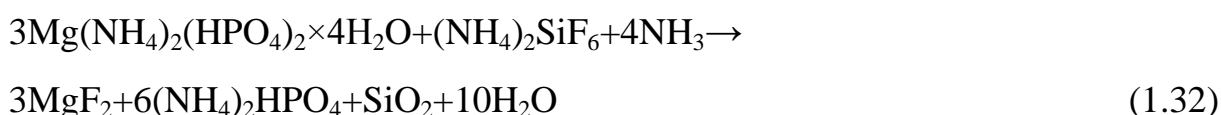
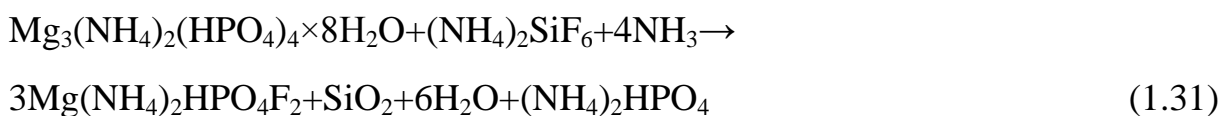
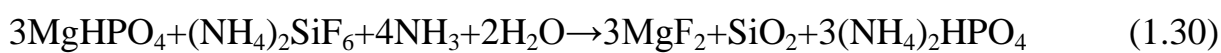
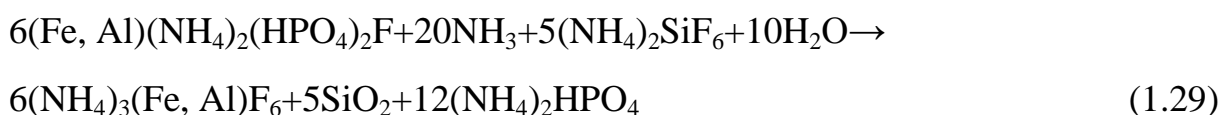
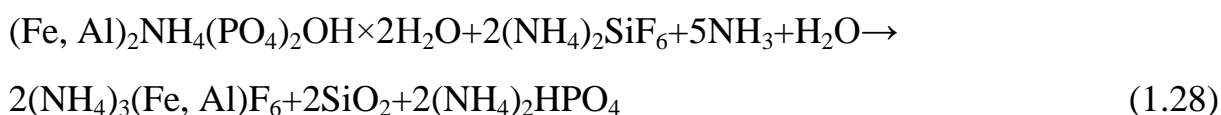
Все образующиеся при этом фосфаты кроме гидроксилпатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, цитраторастворимы [22].

Нейтрализация до $\text{pH} \approx 8$ приводит к образованию $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (реакция 1.10), а также к образованию других соединений [22]:





Аммонизация ЭФК в присутствии фторидов и кремнефторидов аммония приводит к образованию фторидов железа, аммония, кальция, магния [22]:



Приведенные выше уравнения описывают реакции, протекание которых в принципе возможно при взаимодействии ЭФК с аммиаком. Реальное протекание тех или иных реакций зависит от состава исходных кислот. Поэтому качественные и количественные исследования процессов,

протекающих при взаимодействии ЭФК с аммиаком, следует проводить применительно к каждому виду исходного фосфатного сырья [22].

В работах [1, 30] приводится распределение компонентов между твердой и жидкой фазами в равновесных условиях (рисунок 1.5). Солевой состав осадков включает большинство указанных компонентов.

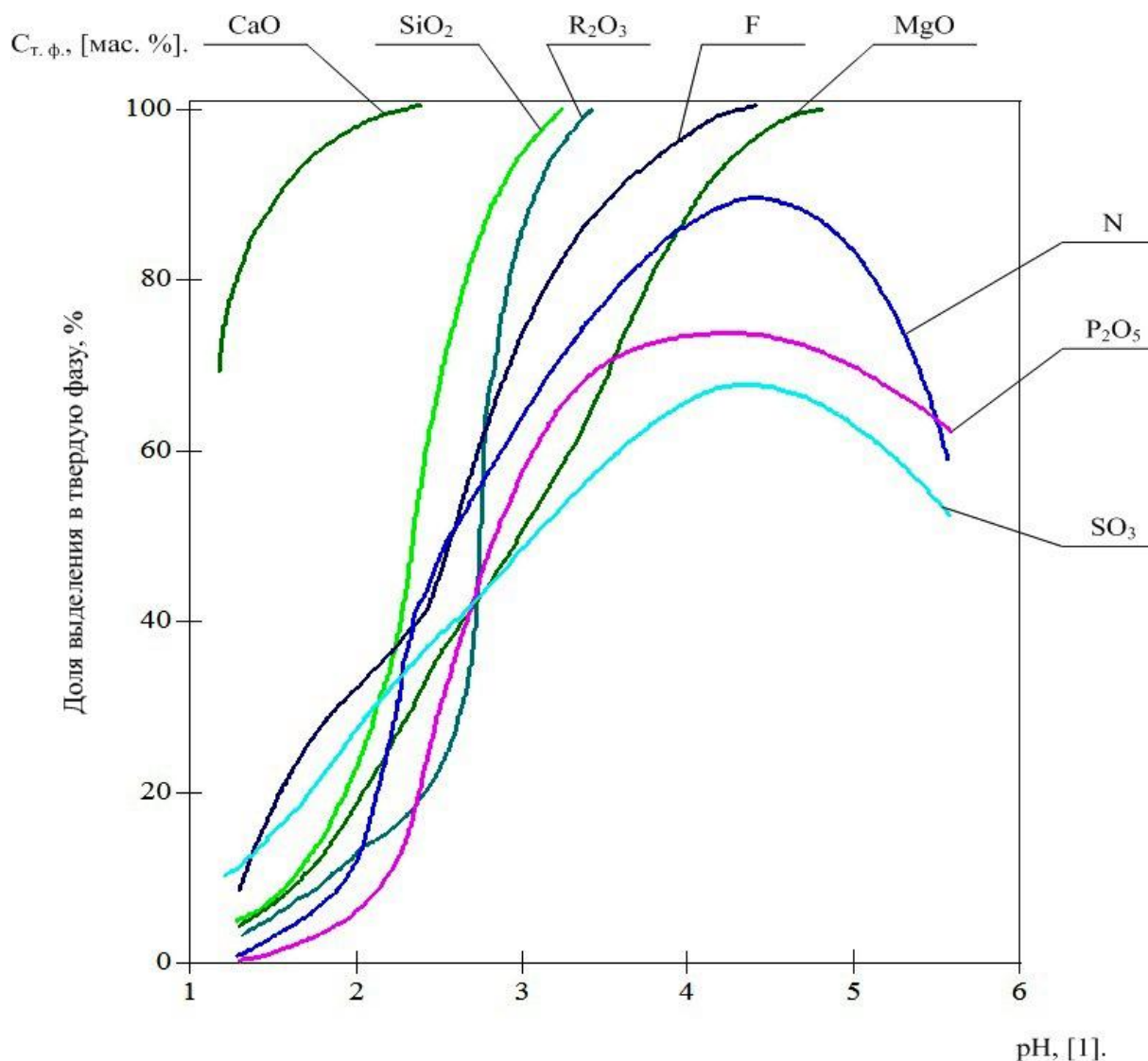


Рисунок 1.5 Зависимость выделения компонентов в твердую фазу от pH пульпы

Для фосфатных пульп, полученных на основе ЭФК из апатита, определена вязкость в зависимости от влажности, температуры и кислотности среды [31]; определен тиксотропный характер пульпы: интенсивное перемешивание способствует ее текучести. После снятия напряжений структура жидкости постепенно восстанавливается. Зависимость вязкости от pH представлена на рисунке 1.6; от влажности при различных температурах на рисунке 1.7.

В работе [32] показано, что значение вязкости аммонизированных пульп зависит от способа их приготовления: получены ли они аммонизацией ЭФК или нейтрализацией кислоты фосфатами аммония (рисунок 1.8).

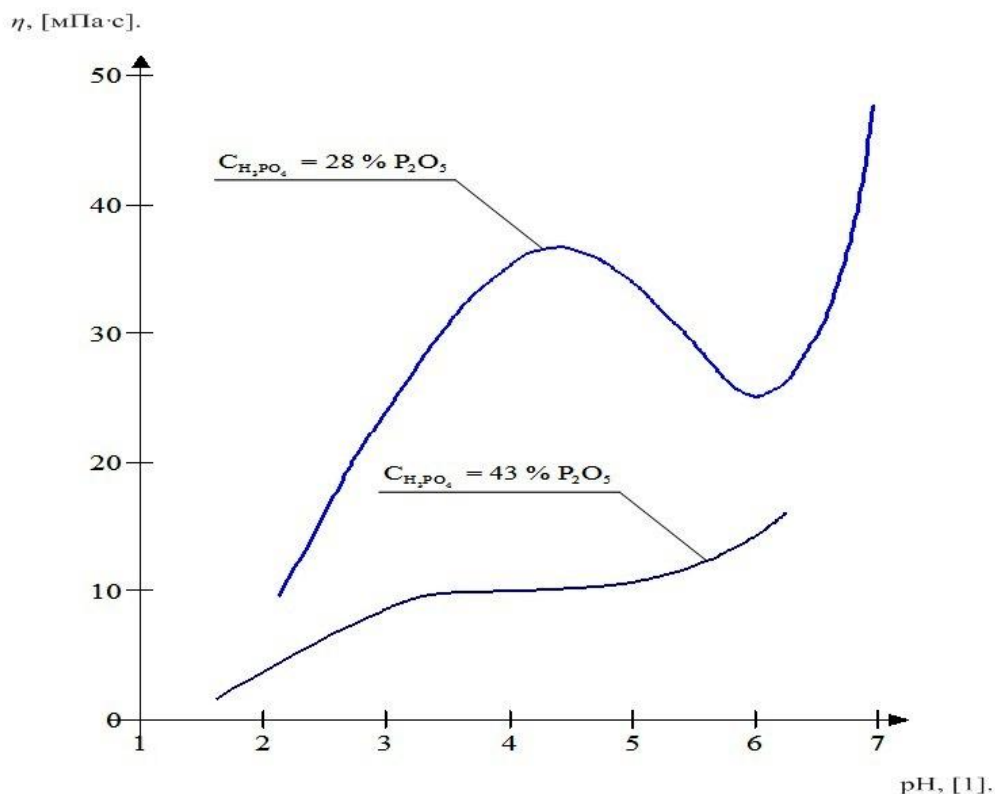


Рисунок 1.6 Зависимость вязкости аммофосной пульпы, полученной на основе апатитовой фосфорной кислоты, от pH при 25 °С

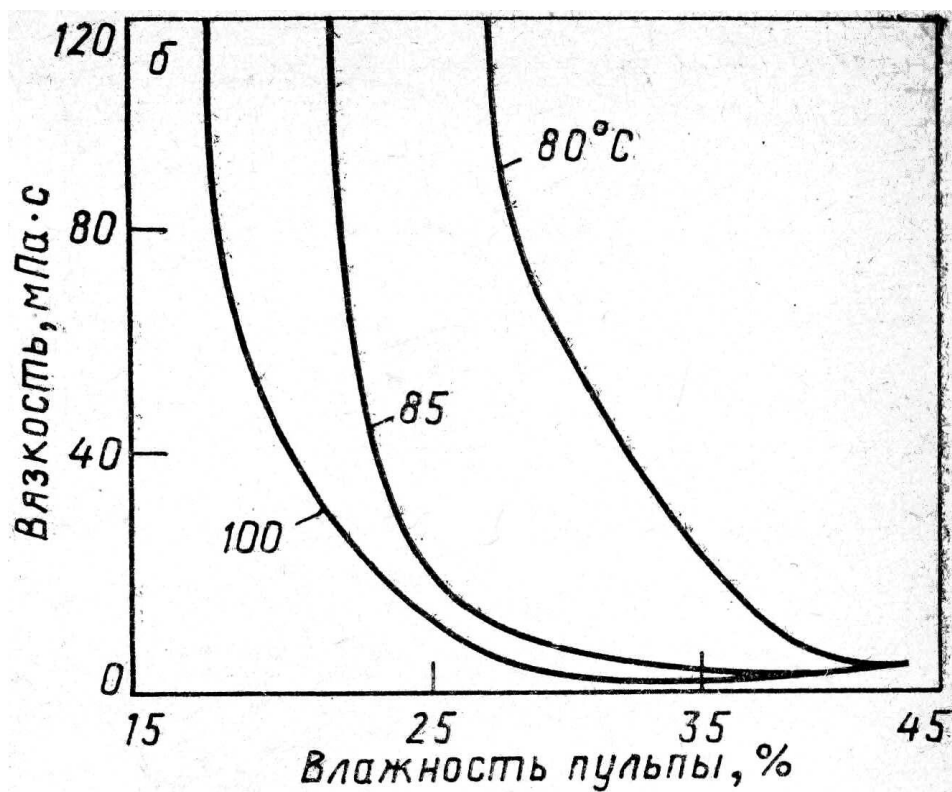


Рисунок 1.7 Зависимость вязкости пульпы аммофоса, полученной на основе кислоты из апатитового концентрата от влажности при различных температурах (pH 5,0)

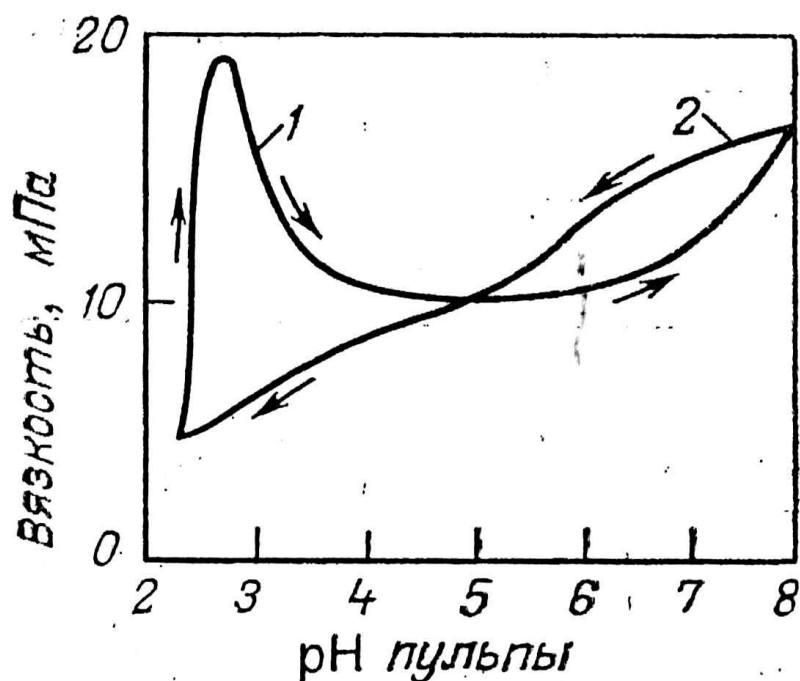


Рисунок 1.8 Зависимость вязкости аммофосной пульпы от pH при температуре 25 °С для различных способов ее приготовления

- 1 – аммонизация фосфорной кислоты аммиаком;
 2 – нейтрализация фосфатов аммония кислотой

Изменение парциального давления паров компонентов в аммонизированных растворах ЭФК исследовались в работе [33] (таблица 1.5).

Таблица 1.5 Парциальные давления паров компонентов в аммонизированном растворе экстракционной фосфорной кислоты

Состав жидкой фазы, %			Мольное отношение $\text{NH}_3/\text{P}_2\text{O}_5$	Давление паров, Па			
P_2O_5	$F_{\text{общ.}}$	SO_3		Общее	Парциальное		
					NH_3	HF	SiF_4
Температура 70 °С							
28,91	2,11	2,09	2,0	25727	0,840	0,666	0,027
28,91	2,11	2,09	2,0	26526	0,733	0,733	0,027
28,92	2,17	2,10	2,9	25993	16,329	0	0,027
28,92	2,17	2,10	2,9	26526	16,436	0	0,027
30,17	2,03	2,02	3,2	26526	52,547	0	0,027
Температура 80 °С							
29,4	2,11	2,11	2,0	39999	0,426	1,320	0,080
28,99	2,03	2,15	3,0	39856	28,726	0	0,053
28,99	2,03	2,15	3,0	39723	33,352	0	0,053
30,27	2,02	2,04	3,2	38657	110,826	0	0,047
Температура 90 °С							
29,3	2,10	2,10	2,0	59918	1,186	2,399	0,073
28,53	2,16	2,13	3,0	58585	119,943	0	0,093
130,80	2,10	2,10	3,19	58118	253,363	0	0,093

Состав жидкой фазы, %			Мольное отношение $\text{NH}_3/\text{P}_2\text{O}_5$	Давление паров, Па			
P_2O_5	$\text{F}_{\text{общ.}}$	SO_3		Общее	Парциальное		
					NH_3	HF	SiF_4
Температура 100 °С							
29,48	2,11	2,10	2,03	88111	1,320	4,026	1,120
27,16	2,29	2,29	2,50	87511	8,438	1,506	0,107
28,89	2,19	2,10	3,0	87711	137,246	0	0,107
28,89	2,13	2,10	3,0	87444	148,909	0	0,147
30,84	2,06	2,06	3,15	84912	476,414	0	0,213
30,84	2,06	2,06	3,15	84912	407,725	0	0,173
30,84	2,06	2,06	3,15	85312	442,169	0	0,133

1.3 Влияние примесей на технологию и свойства ДАФ

Упаренная и неупаренная ЭФК различаются не только концентрацией P_2O_5 , но и содержанием примесей (таблица 1.6). Как видно из данных таблицы, основными примесями в ЭФК является серная кислота, кальций, магний, железо, фтор, алюминий, кремний, натрий, калий и взвешенные вещества. Все они в той или иной степени оказывают влияние на технологию ДАФ и его свойства [17]. Значительная часть примесей в процессе аммонизации ЭФК частично переходит в водонерастворимую форму (рисунок 1.9, [27]) тем самым изменяя реологические свойства пульпы и водорастворимую и усвояемую части питательных веществ [1] (см. реакции 1.5-1.36).

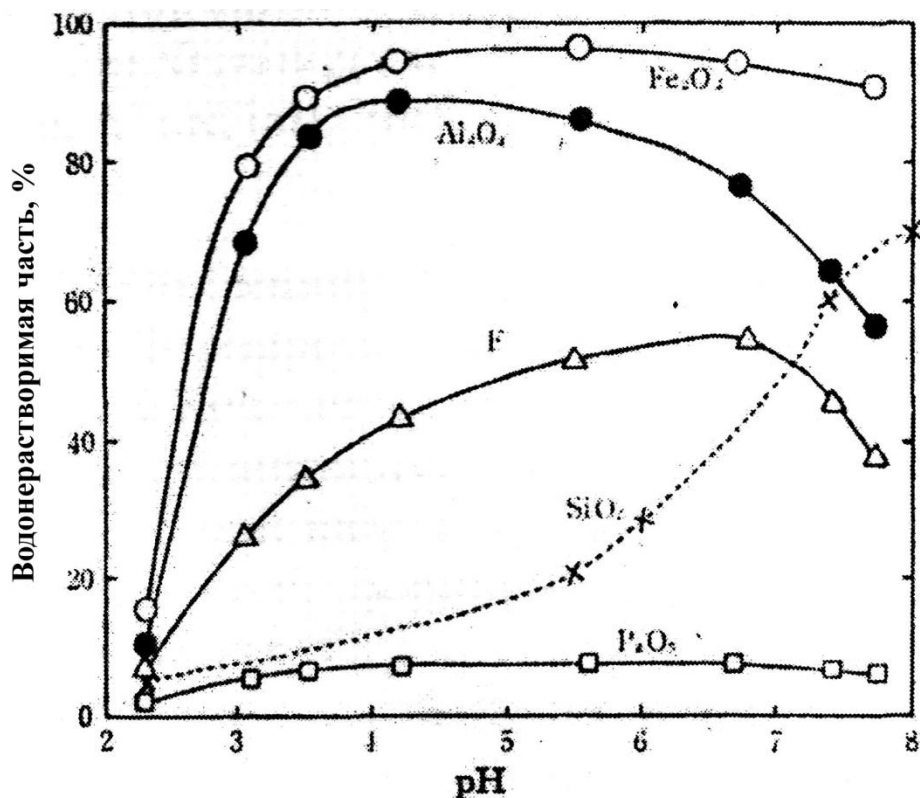


Рисунок 1.9 Изменение водорастворимости примесей в процессе аммонизации ЭФК

Таблица 1.6 Состав упаренной и неупаренной ЭФК из хибинского апатита по данным различных источников

Литературный источник	Содержание, %											Плотность, г/см ³
	P ₂ O ₅	Сульфаты (SO ₃)	F	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Взвешенные вещества	
Неупаренная дигидратная ЭФК												
[3, 9]	25-30	1,8-2,5	1,5-1,8	0,2-0,4	–	0,5-0,8	0,8-1,2	–	–	–	–	–
[34]	25-32	1,8-2,8	1,5-1,8	0,2-0,4	–	0,8-1,1	0,5-1,0	–	–	–	–	–
[35]	28-32	1,8-2,8	1,5-1,9	0,2-0,4	–	0,8-1,1	0,5-1,0	–	–	–	–	–
[7, 8]	28-32	1,8-2,8	1,5-1,9	0,2-0,4	–	0,8-1,1	0,5-1,0	–	–	–	–	1,320
[19]	23-28	1,8-2,1	0,9-2,3 (ср. 1,9)	0,15-0,32 (ср. 0,22)	0,04-0,60 (ср. 0,41)	0,28-0,33 (ср. 0,32)	0,50-0,58 (ср. 0,55)	0,30-1,2 (ср. 0,81)	0,04-0,16 (ср. 0,06)	0,01-0,07 (ср. 0,04)	0,4-2,6 (ср. 0,8)	1,288-1,310 (ср. 1,299)
[77]	28-30	1,8-3,0	1,7-1,9	0,1-0,4	–	Σ=0,7-0,9		0,6-0,9	–	–	–	1,32-1,34
Неупаренная полугидратная ЭФК												
[3, 9]	40-45	0,6-2,0	0,8-1,2	0,25-0,33	–	0,7-0,8	0,8-1,2	–	–	–	–	–
[19]	28,6-40,7 (ср. 35,7)	0,7-3,2 (ср. 2,0)	1,2-2,4 (ср. 1,8)	0,02-0,14 (ср. 0,07)	0,07-0,14 (ср. 0,11)	0,34-0,50 (ср. 0,42)	0,30-0,53 (ср. 0,32)	0,84-1,3 (ср. 0,91)	0,018-0,078 (ср. 0,04)	0,015-0,07 (ср. 0,042)	0,6-5,4 (ср. 1,2)	1,396-1,445 (ср. 1,425)
[77]	34-48	0,5-1,5	1,3-1,8	0,4-0,8	–	Σ=1,0-1,1		0,3-0,7	–	–	–	1,35-1,5
Упаренная из дигидратной ЭФК												
[3, 9]	50-54	3,6-5,0	0,5-0,8	0,2-0,6	–	0,8-1,6	0,3-0,8	–	–	–	–	–
[7, 8]	52-54	3,4-4,2	0,4-0,5	0,1-0,3	0,02-0,04	0,7-0,75	0,55-0,6	0,35-0,4	–	–	–	1,65-1,75
[34, 35]	52-54	3,4-4,2	0,4-0,5	0,1-0,3	0,02-0,04	0,7-0,75	0,55-0,6	0,35-0,4	0,02	0,06	–	1,65-1,75
[19]	49,8-55,2 (ср. 53,2)	2,2-4,5 (ср. 3,2)	0,2-0,9 (ср. 0,5)	0,01-0,09 (ср. 0,05)	0,05-0,16 (ср. 0,10)	0,47-0,70 (ср. 0,56)	0,73-1,15 (ср. 0,93)	0,01-0,06 (ср. 0,03)	0,02-0,10 (ср. 0,04)	0,03-0,12 (ср. 0,07)	0,8-5,8 (ср. 3,3)	ср. 1,65
[77]	52-54	3-5	0,4-0,7	0,1-0,3	–	Σ=1,2-1,4		0,1-0,4	–	–	–	1,65-1,70
[79]	Осветлен.	52-54	≤4,0	0,4-0,6	0,2-0,3	–	–	–	–	–	–	–
	Перемеш.	50-53,5	–	0,6-0,9	0,6-1,4	–	–	–	–	–	–	–
Упаренная из полугидратной ЭФК												
[19]	ср. 53,5	ср. 2,6	ср. 0,4	ср. 0,08	ср. 0,16	0,54-0,80 (ср. 0,64)	0,23-0,91 (ср. 0,55)	0,01-0,05 (ср. 0,04)	ср. 0,036	ср. 0,06	ср. 2,5	1,622-1,690 (ср. 1,66)
[79]	Осветлен.	52-54	1,6-2,2	0,3-0,5	0,1-0,2	–	0,5-0,7	0,4-1,0	0,053	0,035	0,29	–
	Перемеш.	50-53,5	–	0,5-0,8	0,5-1,2	–	0,5-0,7	0,35-0,8	0,20	0,19	0,24	1,5-4,0

В работе [17] утверждается, что содержащиеся в фосфорных удобрениях гипс, сульфат и фторид аммония, кремнефториды, соединения магния, железа и аммония обычно улучшают свойства продуктов и их гранулируемость, в связи с чем предлагается уделять внимание не только содержанию основного вещества, но и количественному химическому составу примесей.

Основной примесью в ЭФК является серная кислота, при нейтрализации переходящая в сульфат аммония – устойчивую малогигроскопичную соль, которая может с успехом применяться и в качестве самостоятельного удобрения [9]. Присутствие сульфата аммония стабилизирует процесс гранулирования, поэтому при производстве ДАФ из термической фосфорной кислоты предлагается добавлять серную кислоту [8, 36]. Небольшую добавку серной кислоты для улучшения свойств удобрений и регулировки питательных веществ предлагается делать в работах [7, 8] – для апатитовой экстракционной и термической кислот – до отношения $\text{SO}_3:\text{P}_2\text{O}_5$ в кислоте 0,07; и в работе [2] – до 0,165 т моногидрата H_2SO_4 /т 100 % P_2O_5 .

В ряде работ [17, 37, 38] установлено улучшение физических свойств удобрений (нитратов и фосфатов аммония, нитроаммофосок) при использовании добавки сульфата аммония в количествах, не превышающих 3-5 %. Поэтому, хотя с увеличением содержания сульфата аммония растворимость фосфатов аммония (особенно двухзамещенного) снижается [2] и повышается вязкость пульпы, добавка серной кислоты в ЭФК при производстве ДАФ дает в целом положительный эффект, улучшая энергетику процесса и физико-механические свойства удобрения.

Соединения железа и алюминия также стимулируют процесс гранулообразования и улучшают физико-механические свойства удобрений – снижают слеживаемость и повышают прочность гранул [17].

Как видно из данных таблицы 1.6, более всего упаренная и неупаренная ЭФК различаются по содержанию в них соединений фтора и связанного с ним кремния. Содержащийся в исходной ЭФК фтор практически полностью переходит в удобрение, причем содержание его в случае переработки неупаренной ЭФК может достигать (3-5) %, в основном в виде водорастворимых соединений [3, 9, 39]. Соответственно фтор может оказывать влияние на технологию и свойства ДАФ.

В работе [40] установлено, что в присутствии фторида аммония кристаллизация диаммонийфосфата из растворов фосфатов аммония не происходит, пока значение рН не превысит 8.

Из фторсодержащей ЭФК при аммонизации получают более вязкие пульпы фосфатов аммония, т.к. в процессе аммонизации образуются аморфные гелеобразные соединения [41, 42]. При аммонизации обесфторенной ЭФК, при тех же значениях влажности, вязкость пульп меньше примерно в 2,5 раза [41]. Присутствие фтора в исходной фосфорной кислоте повышает растворимость образующихся фосфатов [43]; авторы объясняют это связыванием части катионов в малорастворимые фтористые соединения.

По данным [19] в ДАФ, произведенном из упаренной ЭФК из хибинского апатита, содержание фтора не более 1% (0,40-0,88 %), а в ДАФ из смеси ковдорского апатита и средиземноморских фосфатов с частичным использованием неупаренной ЭФК (менее 50 %) – 0,92 % (АО «Лифоса», г. Кедайный). По содержанию фтора в ДАФ из неупаренной ЭФК из хибинского апатита литературные данные отсутствуют.

В работах [3, 9] приводятся данные по содержанию фтора в близком удобрении – аммофосе (моноаммонийфосфат, МАФ) из неупаренной ЭФК – (3-5) % в зависимости от фосфатного сырья, причем большая часть в виде кремнефторида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Из этого можно предположить, что содержание фтора в ДАФ из неупаренной ЭФК из хибинского апатита составляет около 3 %, причем в виде других соединений, чем в МАФ. Известно, что в водных нейтральных или слабощелочных растворах в присутствии аммиака кремнефторид аммония переходит во фторид с выделением аморфного осадка кремниевой кислоты [6, 44, 46]:



Фторид аммония является значительно более гигроскопичным соединением, чем кремнефторид. По данным [17, 47] коэффициент гигроскопичности NH_4F составляет 8,1 моль/(кг×ч), а $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ – менее 1 моль/(кг×ч).

Выделяющаяся аморфная кремниевая кислота также может влиять на технологию производства ДАФ и на его свойства, делая структуру гранул менее прочной за счет ослабления связей между структурообразующими кристаллическими образованиями [48, 49].

Литературные данные о влиянии содержания фтора на свойства ДАФ практически отсутствуют, как, впрочем, и на свойства других видов удобрений, за исключением содержащегося в работе [38] вывода о том, что небольшая добавка фторида аммония в количестве менее 1% снижает гигроскопичность удобрения, при дальнейшем увеличении содержания добавки NH_4F

гигроскопичность возрастает до исходного уровня. В работе [90] утверждается, что увеличение содержания фтора в фосфатах аммония уменьшает долю лимоннонерастворимой P_2O_5 в удобрениях, но это утверждение авторы никак не объясняют. В патенте [80] предлагается получать ДАФ из смесей упаренной и неупаренной ЭФК, взятых в таких количествах, чтобы достичь в смеси кислот соотношения F: P_2O_5 , равного 0,03-0,05 с целью получения гранул с пластичной поверхностью и прочностью не выше (30-40) кгс/см² (якобы для того, чтобы снизить истираемость гранул при внесении и ускорить растворение удобрения в почвенных водах). Роль фтора и его влияние на прочность гранул авторы никак не раскрывают и не объясняют, отделяясь довольно туманным утверждением, что большую роль при образовании гранул играют соединения фтора, которые образуют солевые мостики с компонентами пульпы.

В разделе 1.1 приводились данные работы [29] о том, что ДАФ, полученный из ЭФК с меньшей концентрацией P_2O_5 , обладает худшими физико-механическими свойствами. Это может быть связано как с повышенным содержанием в ЭФК (и соответственно, в аммонизированной пульпе) воды, так и с повышенным содержанием примесей, в основном фтора. Поскольку из литературных данных известно, что из пульп с высокой влажностью можно получать удобрения высокого качества и с хорошими свойствами [1, 3, 9, 22], то, скорее всего, это связано с повышенным содержанием в ДАФ фтора, хотя никаких прямых указаний на это нет. В общем результатов каких-либо исследований о влиянии содержания фтора на физико-химические и физико-механические свойства ДАФ (и вообще удобрений) в литературных источниках не содержится.

В данной работе не рассматриваются агрохимические вопросы применения ДАФ с повышенным содержанием фтора. Содержание фтора в минеральных удобрениях и, в частности, в ДАФ не нормируется, в отличие от токсичных элементов (мышьяка, свинца, кадмия и ртути) [5].

По данным работы [50] фтор является биогенным элементом, содержится в тканях растений и живых организмах как микроэлемент. Биологическая роль его в растениях не изучена. В организме фтор защищает ион гидроксила зубной эмали, дентина зубов и костной ткани. Предупреждает деминерализацию организма, обеспечивает нормальный рост волос и ногтей, принимает активное участие в обмене кальция и фосфора, способствует выводу из организма вредных солей тяжелых металлов и радионуклидов. При

недостатке фтора в организме плохо усваивается железо. Дефицит фтора способствует раннему разрушению зубов.

Повышенное содержание фтора в организме может привести к деформации костей, изменению цвета зубной эмали, зубы поражаются флюорозом, нарушаются функции щитовидной железы, изменяется обмен веществ. По данным [51, 52] предельно допустимая концентрация (ПДК) в почве по водорастворимому фтору составляет 10 мг/кг, по подвижной форме фтора – 2,8 мг/кг. По данным работы [53] содержание фтора в почве колеблется в пределах 150-400 мг/кг, среднее по земному шару оценивается в 320 мг/кг. Если воспользоваться формулой из [5] (см. раздел 1.1) для оценки содержания токсичных примесей:

$$\frac{C \times D}{3000000} \leq ПДК_{в почве} \quad (1.38)$$

где: С – содержание примеси в удобрении, мг/кг;

Д – доза удобрения на 1 га почвы, кг;

3000000 – вес 1 га почвы пахотным слоем 20 см, кг;

При содержании общего фтора в удобрении 3 % и максимальной дозе ДАФ 500 кг на 1 га почвы, получим, что за счет внесения удобрения в почве может быть достигнуто содержание общего фтора:

$$\frac{30000 \times 500}{3000000} = 5 \text{ мг/кг}$$

Это значительно меньше среднего содержания фтора в почве и даже ПДК по водорастворимому фтору.

Видимо, поэтому большинство авторов считает, что систематическое применение разных доз и форм удобрений не оказывает существенного влияния на общее содержание фтора в почве [53, 54, 55, 56], хотя единого мнения по этому вопросу нет. В работах [9, 57] приведены данные вегетационных опытов, проведенных с использованием аммофоса с содержанием фтора 3,6 % при дозах внесения до 600 кг P₂O₅ на 1 га. При этом отрицательного действия фтора на урожай не наблюдалось даже на супесчаных известкованных почвах. Все это позволяет сделать вывод, что применение ДАФ с содержанием общего фтора порядка (2-3) % не должно оказывать отрицательного влияния на почву и выращиваемые сельхозпродукты. А для нормирования содержания фтора в удобрениях имеющихся данных, зачастую

противоречивых, недостаточно и требуется еще дополнительно изучать и исследовать этот вопрос.

Очень значимой примесью является магний; в ЭФК и соответственно в ДАФ из хибинского апатита содержание его не велико (см. таблицу 1.6), но в фосфорной кислоте и в удобрениях из ковдорского апатита и из фосфоритов Каратау его значительно больше [58, 59]. Магний сам по себе является необходимым элементом питания растений и его соединения могут применяться в качестве самостоятельных магниевых удобрений [60]. Кроме того, добавка соединений магния широко применяется для улучшения физико-механических свойств различных видов минеральных удобрений [17]. Так, в производствах аммиачной селитры [61, 62] применяют добавку нитрата магния в количествах примерно (0,36-0,48) % в пересчете на MgO. Нитрат магния может присоединять до шести молекул воды ($Mg(NO_3) \times 6H_2O$), связывая свободную воду аммиачной селитры, в результате чего образуется безводный продукт, обладающий хорошими свойствами. В процессе кристаллизации плава происходит также образование двойных аммонийно-магниевых солей. Поэтому аммиачной селитре с добавкой нитрата магния не свойственна какая-либо постоянная гигроскопическая точка – по мере поглощения воды она связывается нитратом магния, образуя новое химическое соединение, и значение гигроскопической точки меняется. Кроме того, меняется кинетика и характер полиморфных превращений аммиачной селитры. Добавка нитрата магния (0,35 % в пересчете на MgO) уменьшает размер микрочастиц аммиачной селитры в три раза, тем самым повышая прочность гранул [62], а также уменьшает время кристаллизации [17, 62, 63]. По данным работы [17] добавка магния увеличивает статическую прочность гранул аммофоса и суперфосфата.

Присутствие магния в аммонизированном суперфосфате из фосфоритов Каратау улучшает свойства продукта, так как при аммонизации и последующем охлаждении кристаллизуются фосфаты магния и аммония с образованием кристаллогидратов различных двойных и тройных солей [6]. Добавки соединений магния стимулируют процесс гранулирования нитроаммофоски, средний размер гранул при этом увеличивается, что говорит о более прочных связях между элементами структуры и более высокой ее плотности по сравнению с образцами без добавок [17]. Введение соединений магния в небольших количествах (порядка 1 % MgO) улучшает свойства нитроаммофоски марки 17:17:17 – снижает слеживаемость и гигроскопичность и увеличивает статическую прочность гранул [17, 64]. Автор работы [17]

объясняет это тем, что магний присутствует в удобрении в виде комплексных соединений, нерастворимых в воде и в солевой системе удобрений, образующих мелкодисперсные вкрапления в структуре кристаллических блоков, которые тормозят развитие и размножение дислокаций, препятствуют их выходу на поверхность, подавляют объемную диффузию и упорядочивают структуру гранул по аналогии с явлением дисперсного упрочнения металлических сплавов [65, 66]. Данные по влиянию магния на физико-механические свойства ДАФ в литературе отсутствуют.

По данным работы [67], при нейтрализации ЭФК аммиаком происходит осаждение кремнефторида магния $MgSiF_6 \times 6H_2O$; при pH 3 степень осаждения фтора может достигать 70 %. При дальнейшей аммонизации кремнефторид магния разлагается с выделением MgF_2 и кремнегеля SiO_2 . С увеличением pH до 4,8 осаждается димагнийфосфат $MgHPO_4 \times 3H_2O$, который затем при $pH \approx 6$ и выше перекристаллизовывается в магнийаммонийфосфат $MgNH_4PO_4 \times nH_2O$ [67]. По данным [69, 70, 71, 72, 73] известны $MgNH_4PO_4 \times 6H_2O$, $MgNH_4PO_4 \times 5H_2O$, $MgNH_4PO_4 \times 3H_2O$ и $MgNH_4PO_4 \times H_2O$. Авторы [70] определили, что шестиводная соль магнийаммонийфосфата образуется при 20 °С, повышение температуры до 30 °С приводит к получению пятиводной соли, при (50-70) °С появляется трехводный фосфат, а при температуре свыше 80 °С – одноводный магнийаммонийфосфат. Все перечисленные соединения $MgNH_4PO_4 \times nH_2O$ труднорастворимы в воде [69]. На кристаллизацию магнийаммонийфосфата большое влияние оказывают другие примеси. По данным работы [59] в присутствии фосфатов железа магнийаммонийфосфат выделяется в виде тонкодисперсных плохо фильтрующихся кристаллов; практически нефилтрующиеся пульпы образуются в присутствии ионов SiF_6^{2-} . После обесфторивания ЭФК размер кристаллов увеличивается, фильтрование осадка резко улучшается. В работе [67] установлено, что при аммонизации магнийсодержащей ЭФК в присутствии соединений фтора выделяющийся осадок состоит из магнийаммонийфосфатов (шестиводного и одноводного) и фторида магния MgF_2 . Увеличение содержания ионов SiF_6^{2-} и F^- приводит к уменьшению размеров кристаллов магнийаммонийфосфата и образованию тонкодисперсных кристаллов MgF_2 . Концентрация солей магния также оказывает влияние на размер кристаллов магнийаммонийфосфата: при содержании магния в ЭФК до 1 % в пересчете на MgO образуется тонкодисперсный осадок $MgNH_4PO_4 \times nH_2O$, а при увеличении содержания MgO свыше (1-2) % до (3-3,5) % образуются более крупные, хорошо фильтрующиеся кристаллы [67, 75]. По данным диаграммы растворимости $MgO-NH_3-P_2O_5-H_2O$

[76] $MgNH_4PO_4 \times H_2O$ кристаллизуется в твердую фазу при содержании MgO менее 0,5 %. В работе [74] рассматривалось влияние примесей на фильтрующие свойства осадков магнийаммонийфосфата. Установлено, что присутствие примесей Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiF_6^{2-} , F^- , SiO_2 и CaO в магнийсодержащих растворах значительно ухудшает фильтрационные свойства осадков, особенно полоторные окислы и фтор. Это, очевидно, также связано с уменьшением размера образующихся кристаллов магнийаммонийфосфата. Повышение содержания MgO с 1 до 2 % также повышает производительность фильтрации (за счет увеличения размеров кристаллов).

Авторы работы [43] установили, что увеличение содержания окиси магния приводит к уменьшению водорастворимости фтора вследствие образования комплексных усвояемых соединений типа $MgNH_4HFPO_4$, а также других малорастворимых соединений, таких, как MgF_2 и др. Реакции образования некоторых из них приведены в разд. 1.2 (см. реакции 1.9, 1.12, 1.16, 1.18, 1.19, 1.22-1.26). Там же указывалось, что в отличие от аморфных комплексных фторфосфатов железа, алюминия и аммония соединения типа $Mg(Fe, Al)NH_4(HPO_4)_2F_2$ хорошо закристаллизованы и малорастворимы [28].

Данные о влиянии соединений магния на технологию и свойства ДАФ в литературе отсутствуют. Отсутствует также объяснение механизма влияния добавок магния на свойства фосфорсодержащих удобрений.

1.4 Способы получения удобрительного диаммонийфосфата

Традиционно считалось [1, 2, 9], что ДАФ следует производить только по схеме с использованием аммонизатора-гранулятора (АГ) и сушильного барабана (СБ) и только из упаренной ЭФК, хотя в некоторых работах предлагается производить его из менее концентрированных кислот. Так, в работе [18] предложено производить ДАФ по схеме с АГ из ЭФК с содержанием (37-40) % P_2O_5 , получаемой смешиванием 54%-ной упаренной и (30-32) %-ной неупаренной. В работах [7, 8] предложено производить ДАФ из апатитовой и термической фосфорной кислоты концентрацией (37-40) % P_2O_5 . Авторы работы [80] предлагают использовать для производства ДАФ по схеме с АГ смесь упаренной и неупаренной ЭФК, взятых в количествах, необходимых для получения отношения $F:P_2O_5$, равного 0,03-0,05 и концентрации (40-46) % P_2O_5 . К данной смеси добавляется серная кислота. Полученная смесь кислот нейтрализуется в две стадии до мольного отношения (МО) $NH_3:H_3PO_4=1,4$ и затем в АГ до 1,75. Цель этого способа – получение гранул ДАФ с пониженной прочностью – не более (30-40) кгс/см² и пластичной поверхностью, чтобы

уменьшить их истираемость при внесении и ускорить растворение в почвенных водах. Авторы работы считают, что для получения такого продукта необходимо выдерживать заданное соотношение $F:P_2O_5=(0,03-0,05)$, в отличие от способа, предложенного в работе [83], где используется только упаренная ЭФК, а отношение $F:P_2O_5$ в смеси составляет 0,02 и получается продукт с очень высокой прочностью до 90 кгс/см^2 . Авторы работы [80] считают, что соединения фтора играют большую роль при образовании гранул, образуя солевые мостики с компонентами пульпы, и чтобы получить гранулы с определенной прочностью, необходимо регламентировать количество соединений фтора в пульпе. По данному способу проводились опытно-промышленные испытания, которые выявили ряд негативных моментов:

- сильный коррозионный износ оборудования из-за использования смеси упаренной и неупаренной ЭФК и серной кислоты;
- значительное снижение производительности;
- значительное снижение прочности гранул ДАФ (даже ниже норм по ТУ);
- увеличение пылимости продукта.

Визуально поверхность гранул становилась матовой, приобретала серый цвет по сравнению с гранулами из упаренной ЭФК – полупрозрачными с глянцевой поверхностью и с желтоватым оттенком. В работе [18] также предложено использовать для производства ДАФ упаренную и неупаренную полугидратную ЭФК, но в этом случае их подают отдельно, без предварительного смешивания, при этом их количественное соотношение должно обеспечивать плотность смеси упаренной и неупаренной ЭФК и абсорбционной жидкости не более $1,55 \text{ г/см}^3$. Предложен способ производства ДАФ из полностью неупаренной ЭФК [82], которая полностью подается на абсорбцию, где образуется частично аммонизированная пульпа с $MO \text{ NH}_3:H_3PO_4 (0,4-0,8)$, при этом $MO \text{ F:NH}_3$ в ней должно быть в пределах (0,2-0,6). Пульпа затем упаривается, доаммонизируется до $MO \text{ NH}_3:H_3PO_4$ равного 1,4, далее подается в АГ, где доаммонизируется до MO 1,75. Соотношение между фтором и аммиаком регламентируется для предотвращения выделения их в газовую фазу при упарке пульпы. По данному способу практически полностью исключается выброс фтора (т.е. весь фтор переходит из неупаренной ЭФК в удобрение), упрощается стадия очистки отходящих газов и процесс ведется по замкнутой схеме. Похожие способы предложены в работах [1, 84]; по схеме с упаркой пульпы и последующей доаммонизацией освоено производство ДАФ на ОАО «Фосфорит» (г. Кингисепп). В настоящее время ни

одно из российских предприятий – производителей не использует для выпуска ДАФ неупаренную ЭФК (за исключением ООО «Балаковские минеральные удобрения», где производится ДАФ с использованием значительной доли неупаренной ЭФК на схемах с аппаратами БГС по способу, разработанному в данной работе, и ОАО «Фосфорит» (г. Кингисепп), производящим ДАФ с упаркой пульпы).

За рубежом ДАФ производят на технологических схемах с использованием АГ и СБ (за исключением АО «Лифоса», Литва). При этом используется как упаренная, так и неупаренная ЭФК [85, 86], доля вводимой в процесс неупаренной ЭФК не превышает 50 %. Традиционный способ производства ДАФ с преднейтритризатором [1, 7, 88-97] (его еще называют способом TVA) в принципиальном виде представлен на рисунке 1.10. Преднейтритризатор представляет собой емкостной нейтритризатор с перемешивающим устройством. В работе [9] приведена схема производства ДАФ с АГ и СБ, где вместо преднейтритризатора используется аппарат САИ (скоростной аммонизатор-испаритель).

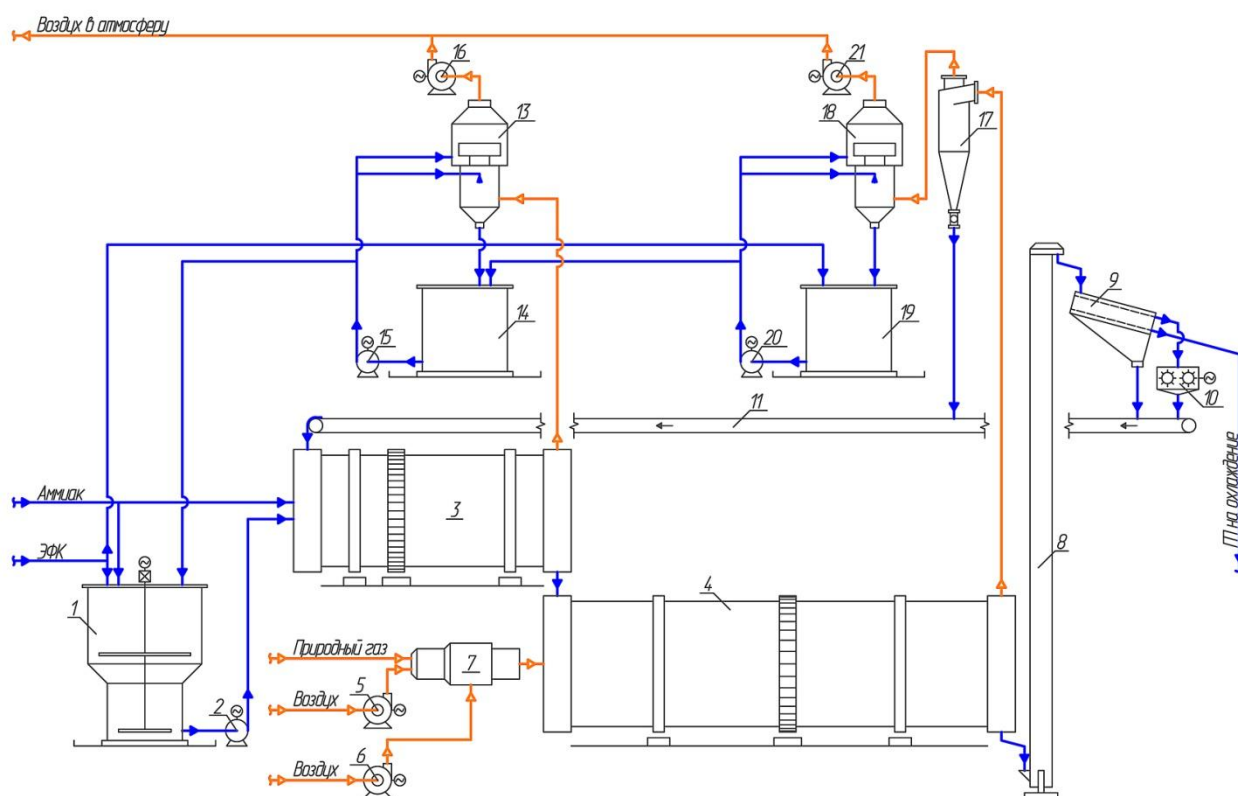


Рисунок 1.10 Принципиальная схема получения ДАФ с преднейтритризатором

1 – преднейтритризатор; 2, 15, 20 – насос, 3 – аммонизатор-гранулятор (АГ); 4 – сушильный барабан (СБ); 5, 6, 16, 21 – вентилятор; 7 – теплогенератор; 8 – элеватор; 9 – грохот; 10 – дробилка; 11 – конвейер ленточный; 13, 18 – абсорбер; 14, 19 – бак; 17 – циклон.

Также широко используется способ производства ДАФ по схеме с АГ и СБ, где преднейтрализатор заменен на трубчатый реактор (ТР) [90, 92 98-103]. За счет того, что использование ТР позволяет получить пульпу фосфатов аммония с очень низким содержанием влаги – до (4-6) %, процесс производства ДАФ при этом значительно интенсифицируется: снижается ретурность (отношение количества ретура к готовому продукту), снижается расход природного газа на сушку. Существует множество конструкций трубчатых реакторов для производства минеральных удобрений; в специальной литературе приведены способы их расчета [22, 104-106]. К достоинствам ТР относятся простота конструкции, небольшие размеры, низкая материалоемкость (и, соответственно, низкие капитальные затраты), возможность работать в широком диапазоне значений влажности пульпы и мольного отношения (МО) $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$. Авторы работ [85, 86] утверждают, что при нейтрализации ЭФК в ТР уменьшается содержание лимоннонерастворимой P_2O_5 (на 0,2 % абсолютных) из-за снижения времени аммонизации. Кроме того, вместе с продуктами аммонизации ЭФК (пульпой и испаренной влагой) на стадию гранулирования и сушки вводится значительное количество тепла; в случае, когда пульпа из ТР поступает непосредственно в БГС или СБ, это значительно снижает расход природного газа на сушку, а в случае, когда пульпа поступает в АГ, это может создавать проблемы с грануляцией из-за перегрева шихты [22]. Использование ТР вместо преднейтрализатора требует установки качественной запорно-регулирующей арматуры, а также насосов подачи ЭФК (или кислой пульпы) с высоким напором (50-60 м и более). К недостаткам ТР относится поступление всей испаренной влаги в АГ, СБ или БГС (в зависимости от места установки ТР), что может ухудшить гранулирование и сушку продукта, а также образование наростов (отложений) на внутренней поверхности реактора и пульпопроводов [22]. С целью недопущения и уменьшения этих отложений в работах [107, 108] предложено производить дробную аммонизацию и использовать ультразвуковую очистку поверхности.

Известен также способ получения фосфатов аммония (в т.ч. и ДАФ) с двумя трубчатыми реакторами, один из которых установлен на входе в АГ, другой – на входе в СБ [22, 110, 111]. Преимущества этого способа заключаются в снижении ретурности, увеличении производительности и использования тепла реакции при вводе пульпы в СБ и соответственно снижении энергозатрат.

Достаточно широко применяется также схема с преднейтрализатором и трубчатым реактором [85, 86, 87, 92, 93]. В данной схеме лучше используется тепло реакции нейтрализации, часть испаренной (в преднейтрализаторе) воды не поступает в АГ. На подобных схемах можно достигнуть наибольшей производительности при выпуске ДАФ.

В последнее время на нескольких заводах было освоено производство ДАФ на технологических системах с применением барабанных грануляторов-сушилок (БГС) хотя ранее это считалось совершенно неприемлемым [1, 22]. БГС представляет собой вращающийся барабан, установленный с уклоном 1-3° в сторону выгрузки, снабженный внутри подъемно-лопастной насадкой, с помощью которой создается завеса гранулированного материала, на поверхность которого с помощью форсунки напыляется пульпа [77, 112, 113, 139, 145]. Отличием БГС от зарубежного сферодайзера является наличие обратного шнека и внутреннего ретура [112, 114]. На ОАО «ФосАгро-Череповец» освоено производство ДАФ из упаренной ЭФК с применением аппаратов БГС [115] и трубчатых реакторов. На АО «Лифоса» (г. Кедайнай, Литва) ДАФ производят методом одностадийной нейтрализации кислой смеси упаренной ЭФК, серной кислоты и абсорбционной жидкости смесью жидкого и газообразного аммиака в трубчатом реакторе; полученная пульпа распыливается в БГС. Изменение соотношения жидкого и газообразного аммиака позволяет регулировать процесс гранулирования [116]. При этом способе возможна переработка некоторого количества неупаренной ЭФК (через абсорбцию), но не более 50 % от общего количества. В настоящее время АО «Лифоса» производит ЭФК и ДАФ из смеси ковдорского апатита и средиземноморских фосфоритов. На ОАО «Фосфорит» (г. Кингисепп) освоено производство ДАФ на схемах с БГС методом упарки аммонизированной пульпы с последующей аммонизацией из ЭФК, приготовленной из ковдорского апатита.

1.5 Основные технологические параметры производства ДАФ

В таблице 1.7 приведены основные технологические параметры (нормы технологического режима) производства ДАФ.

Таблица 1.7 Основные технологические параметры производства ДАФ

Технологический параметр	Значение/источник				
	[1]	[7]	[9]	[89]	[116]
Концентрация исходной ЭФК, % P ₂ O ₅	52	37-40	50-52	–	52
Мольное отношение в пульпе:					
промежуточное	1,35-1,40	1,35-1,40	1,4-1,45	–	–
конечное	1,75	1,85-1,95	1,80-1,90	1,8-2,0	–

Технологический параметр	Значение/источник				
	[1]	[7]	[9]	[89]	[116]
Влажность пульпы, %	13-15	24-26	–	–	–
Температура, °С:					
ретура	65-70	50-55	–	–	–
продукта после АГ	75	–	70	70-85	–
продукта после СБ	75-78	62-72	75	–	–
газов на входе в СБ	180-200	200	180-200	–	–
газов на выходе из СБ	75-85	85	80-90	–	–
Влажность продукта, %:					
после АГ	1,5-1,7	2,5-4,0	2,3-3,0	3-3,5	–
после СБ	1-1,5	0,8-1,0	1	–	–
Ретурность	4-6	3,5-4,5	–	3-4	–
Мольное отношение $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ в готовом продукте	–	–	–	–	1,65-1,82
Содержание влаги в готовом продукте, %	1-1,5	0,8-1,0	1	–	–
Гранулометрический состав, мм	–	–	–	1-3	2-4 не менее 90%

1.6 Выводы

Настоящий литературный обзор позволяет сделать следующие выводы:

1) ДАФ, полученный с использованием ЭФК пониженной концентрации, более склонен к слеживаемости.

2) Отличительной особенностью ДАФ, получаемого из неконцентрированной ЭФК, является повышенное содержание в нем фтора, что может повлиять на свойства ДАФ и на протекание процессов нейтрализации, гранулирования и сушки.

3) В литературе практически отсутствуют сведения о влиянии содержания фтора и магния на свойства ДАФ.

4) Существующие технологии производства ДАФ базируются в основном на схемах с АГ и СБ с использованием только упаренной ЭФК либо небольшой доли неупаренной кислоты.

5) В настоящее время отсутствует технология ДАФ с использованием преобладающей (более 50 %) доли неупаренной ЭФК из хибинского апатита с применением БГС.

Целью данной работы является создание технологии ДАФ с использованием аппаратов БГС из смесей кислот с преобладающей (более 50 %) долей неупаренной ЭФК из хибинского апатита, которая должна обеспечивать высокое качество получаемого продукта, высокую производительность, минимальные потери сырья, быть экологичной и

энергосберегающей за счет наилучшего использования тепла химических реакций. Для этого необходимо решить следующие задачи:

1) Изучить физико-химические и физико-механические свойства ДАФ и влияние на них концентрации исходной ЭФК, а также содержания примесей и добавок – фтора, кремния и магния.

2) Исследовать влияние технологических параметров производства ДАФ на производительность, стабильность работы оборудования и на физико-химические и физико-механические свойства ДАФ.

3) Определить нормы технологического режима производства ДАФ из смеси кислот.

4) Разработать аппаратно-технологическую схему производства ДАФ из неконцентрированной ЭФК с использованием аппаратов БГС и принципиально доработать конструкцию узловых аппаратов данной схемы.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИСХОДНОЙ ЭФК, ПРИМЕСЕЙ И ДОБАВОК НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДАФ

2.1 Краткое описание объекта исследования и лабораторной установки

Для исследования использовалась упаренная и неупаренная ЭФК, полученная сернокислотным разложением хибинского апатитового концентрата полугидратным методом. Состав исходной ЭФК приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 Состав исходной ЭФК

Показатель	Неупаренная полугидратная ЭФК из апатитового концентрата		Упаренная полугидратная ЭФК из апатитового концентрата	
	Осветленная часть, %	Общая проба, %	Осветленная часть, %	Общая проба, %
P ₂ O ₅	35,5		53	
SO ₃	1,9		2,6	
MgO	0,08		0,12	
CaO	0,35		0,2	
Al ₂ O ₃	0,61		0,8	
Fe ₂ O ₃	0,42		0,5	
F	1,9		0,5	0,8
Твердые вещества		1,0-1,5		2,6
Na ₂ O	0,11		0,16	
K ₂ O	0,09		0,13	
SiO ₂	1,2		0,25	

Упаренную и неупаренную ЭФК смешивали в необходимой пропорции, при необходимости увеличения содержания фтора добавляли кремнефтористую кислоту техническую (ТУ 2122-555-00209438-01 с изм. №1) марки Б с содержанием H₂SiF₆ 22 %.

Далее смесь кислот нейтрализовали газообразным аммиаком в лабораторном реакторе, снабженном перемешивающим устройством, до заданного мольного отношения NH₃:H₃PO₄ (МО). Полученную пульпу при необходимости подупаривали и гранулировали на лабораторном тарельчатом грануляторе. Затем гранулы удобрений высушивались в сушильном шкафу и рассеивались.

2.2 Исследование влияния доли упаренной ЭФК в смеси кислот на физико-химические и физико-механические свойства ДАФ

Как указывалось в главе 1, целью работы является разработка технологии ДАФ с использованием БГС из смеси кислот с преобладающей долей (более 50 %) неупаренной ЭФК из хибинского апатита, которая должна в первую очередь обеспечивать высокое качество продукта, а также быть высокопроизводительной, экологичной, иметь низкие потери сырья и энергосберегающей за счет наилучшего использования тепла химических реакций. Под высоким качеством ДАФ подразумевается главным образом сохранение потребительских свойств удобрения при его хранении, погрузке, выгрузке и транспортировке потребителю. Другими словами, удобрение не должно слеживаться (или иметь минимальную слеживаемость) и иметь достаточно высокую прочность гранул.

Слеживаемостью называют свойство зернистого материала терять сыпучесть при хранении и транспортировке [17]. Согласно диффузионной теории, предложенной И.М. Кувшинниковым, слеживаемость – это результат поверхностной диффузии подвижных солей (в виде водно-солевых комплексов – ВСК) в зоне контактов гранул [17]. По другим представлениям, причиной слеживаемости является образование фазовых или кристаллизационных контактов [29, 48, 49]; этот вопрос пока до конца не решен. Физико-механические свойства гранулированных удобрений, такие, как слеживаемость и статическая прочность гранул, зависят как от их химического состава, так и от структуры гранул, причем от второго не в меньшей степени, чем от первого [17].

Слеживаемость минеральных удобрений определяют по методике, изложенной в работе [17]. Пробу удобрения помещают в специальные цилиндрические формы, в которых формируются брикеты диаметром 35 мм и высотой 40 мм путем выдерживания их в термостате при температуре 323°К и давлении 30 кПа в течение (20-25) часов. После охлаждения до комнатной температуры полученные брикеты испытывают на прочность при сжатии между двумя параллельными пластинами на приборах МП-9С или ИПГ-1. Слеживаемость рассчитывают как отношение среднего усилия для разрушения брикета к площади его осевого сечения, и выражают в кПа. Иногда, при испытаниях малослеживающихся удобрений (МАФ, ДАФ) образцы предварительно увлажняют до содержания влаги $\approx 2\%$ (с выдержкой в специальных закрытых емкостях в течение двух суток для лучшего распределения влаги), а также увеличивают давление для формирования

брикета в два раза (до 60 кПа) [17, 29]. В последние годы в ОАО «НИУИФ» разработана методика определения слеживаемости, при которой брикеты формируются в специальных прессах (рисунок 2.1) под давлением 16 кг/см^2 с выдержкой в климатической камере BINDER KBF 115 при температуре $38 \text{ }^\circ\text{C}$ и относительной влажности 80 % в течение 4 часов и 2 часов при комнатных условиях, не снимая нагрузки. Испытание брикета на разрушение и расчет слеживаемости проводится как в первом случае.

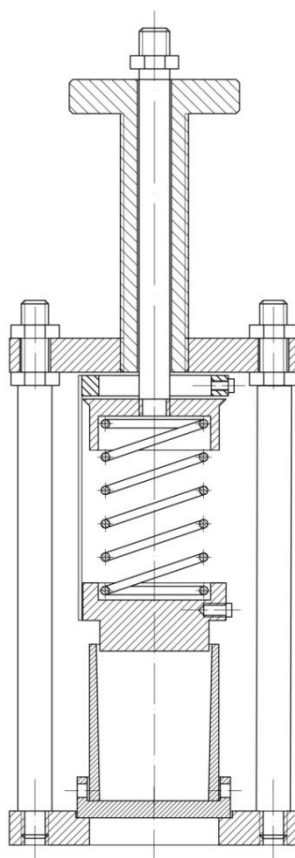


Рисунок 2.1 Специальный лабораторный пресс для определения слеживаемости

Статическая прочность гранул также является очень важной характеристикой удобрения, включенной во все стандарты – ТУ и ГОСТы на продукцию. Она определяется как величина разрушающего напряжения единичного зерна под действием одноосного сжатия между двумя параллельными плоскостями при медленном наращивании внешнего усилия и характеризует усилие сжатия материала при хранении под действием массы верхних слоев и давление в рабочих органах разгрузочных и туковывсевающих машин [17]. Значение статической прочности позволяет определять, какая доля гранул разрушается при хранении и перевозке удобрений (доля разрушенных гранул обратно пропорциональна значению статической прочности). Величина статической прочности гранул в определенной степени отражает их структуру [17]. Согласно теории физико-химической механики дисперсионных структур,

прочность пористого тела определяется не столько прочностью частиц, образующих тело, сколько характером контактов между ними [48, 49]. Таким образом, статическая прочность гранул в определенной степени характеризует прочность связей между частицами, составляющими гранулу. Статическую прочность гранул определяют в соответствии с [118] на приборе ИПГ-1М для гранул со средним диаметром 3 мм.

Для исследования были приготовлены гранулы ДАФ указанным способом (см. раздел 2.1), однородные по грансоставу, МО и содержанию воды, из смесей кислот с различной долей упаренной ЭФК (0, 10, 20, 30 и 40 %). В образцах удобрений определялись слеживаемость и статическая прочность гранул. Результаты представлены на рисунках 2.2 и 2.3.

Из приведенных рисунков следует, что для обеспечения низкой слеживаемости и высокой прочности гранул доля упаренной ЭФК должна быть не менее 30 %.

Увеличение доли неупаренной ЭФК в исходной смеси приводит не только к понижению в ней концентрации P_2O_5 , но и к увеличению содержания фтора в смеси кислот и в удобрении, т.к. массовая доля фтора в неупаренной ЭФК существенно выше, чем в упаренной. При этом практически весь фтор из ЭФК, за исключением незначительного выноса с отходящими газами, переходит в конечный продукт.

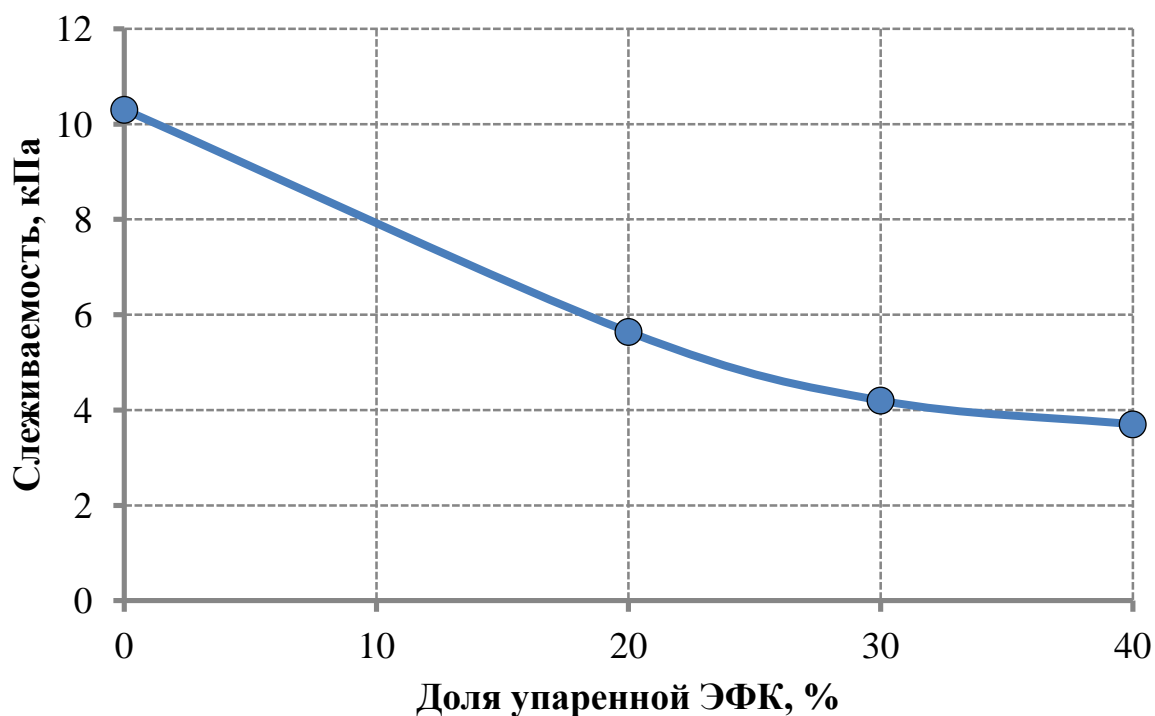


Рисунок 2.2 Зависимость слеживаемости ДАФ от доли упаренной ЭФК в смеси кислот

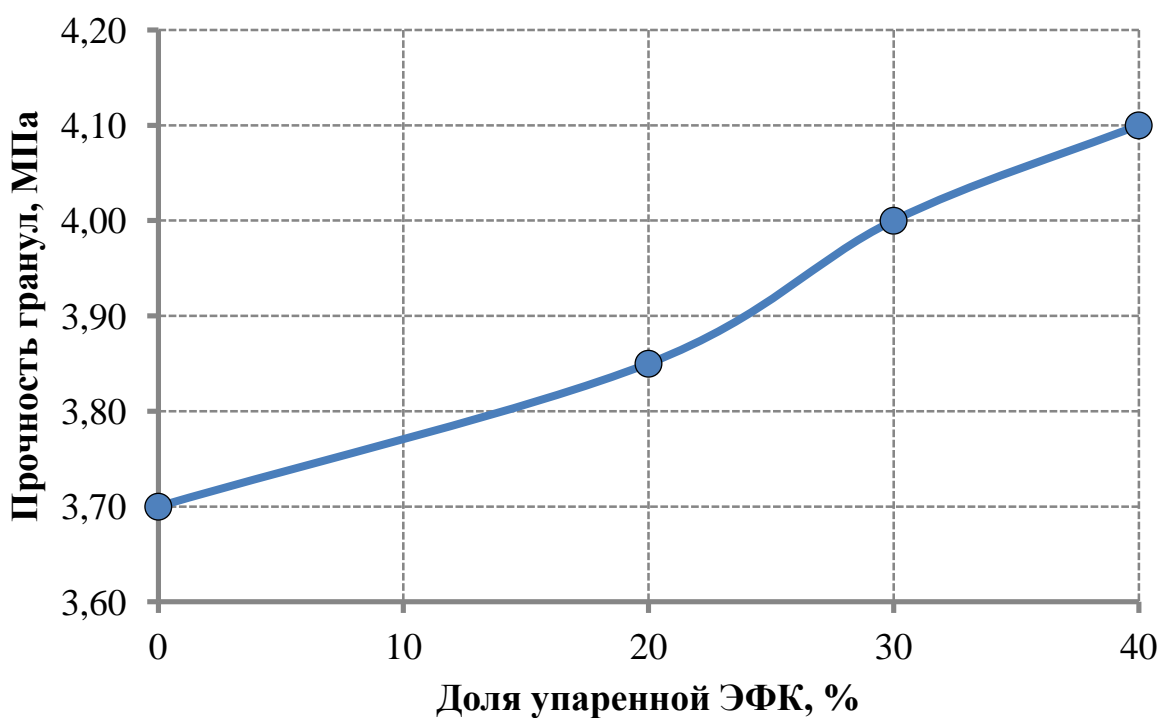


Рисунок 2.3 Зависимость статической прочности гранул ДАФ от доли упаренной ЭФК в смеси кислот

В связи с этим были проведены исследования зависимости свойств ДАФ от содержания фтора.

2.3 Исследование влияния содержания фтора на слеживаемость и статическую прочность гранул ДАФ

Из смесей упаренной и неупаренной ЭФК готовились образцы гранул ДАФ, однородные по грансоставу, МО и содержанию воды, с различным содержанием фтора. В приготовленных образцах определяли слеживаемость (по методике, изложенной в работе [17]) и статическую прочность гранул. Установлено, что увеличение массовой доли фтора в ДАФ также снижает прочность гранул и увеличивает слеживаемость (рисунки 2.4, 2.5).

Для лучшего проявления эффекта при определении слеживаемости гранулы ДАФ предварительно увлажнялись до содержания влаги $\approx 2,0\%$, так как ДАФ относится к числу удобрений с низкой слеживаемостью.

Также исследовалась зависимость статической прочности гранул и слеживаемости от содержания фтора для образцов гранулированного ДАФ, полученного в производственных условиях на технологических системах с аппаратами БГС из упаренной ЭФК (не менее $52\% \text{ P}_2\text{O}_5$) из хибинского апатита и из смеси упаренной и неупаренной ЭФК ($36\text{-}38\% \text{ P}_2\text{O}_5$) из того же фоссырья. Результаты представлены на рисунках 2.6, 2.7.

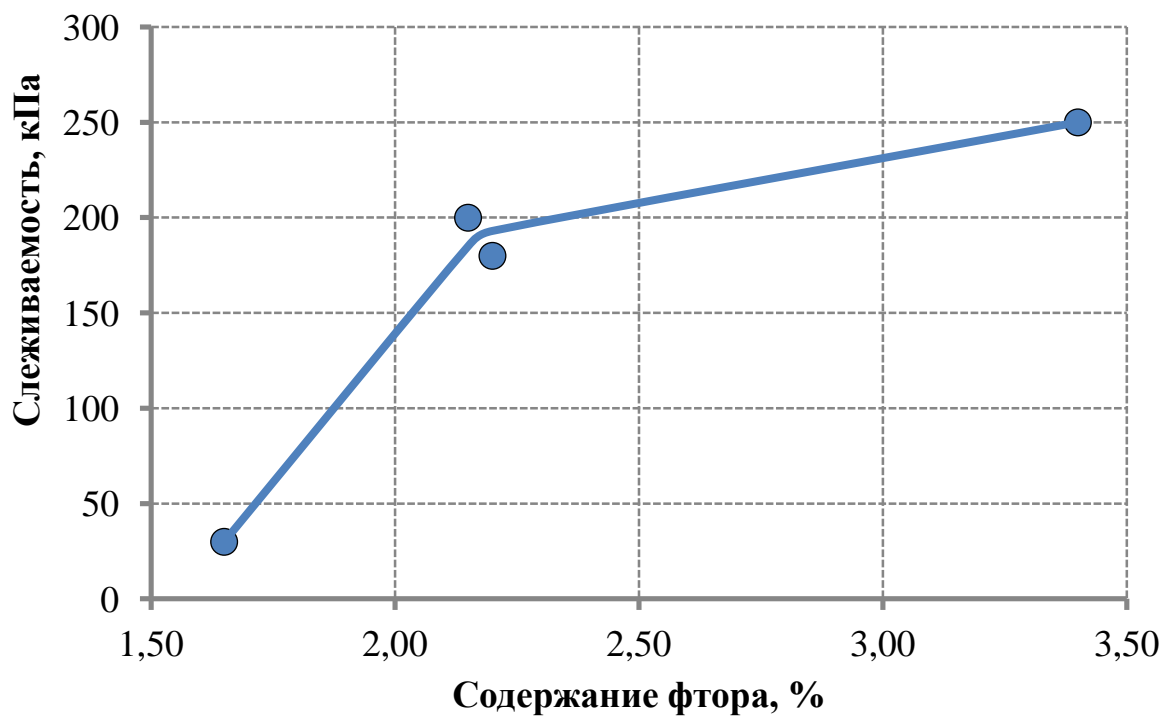


Рисунок 2.4 Зависимость слеживаемости ДАФ (при увеличении влажности до 2 %) от содержания фтора

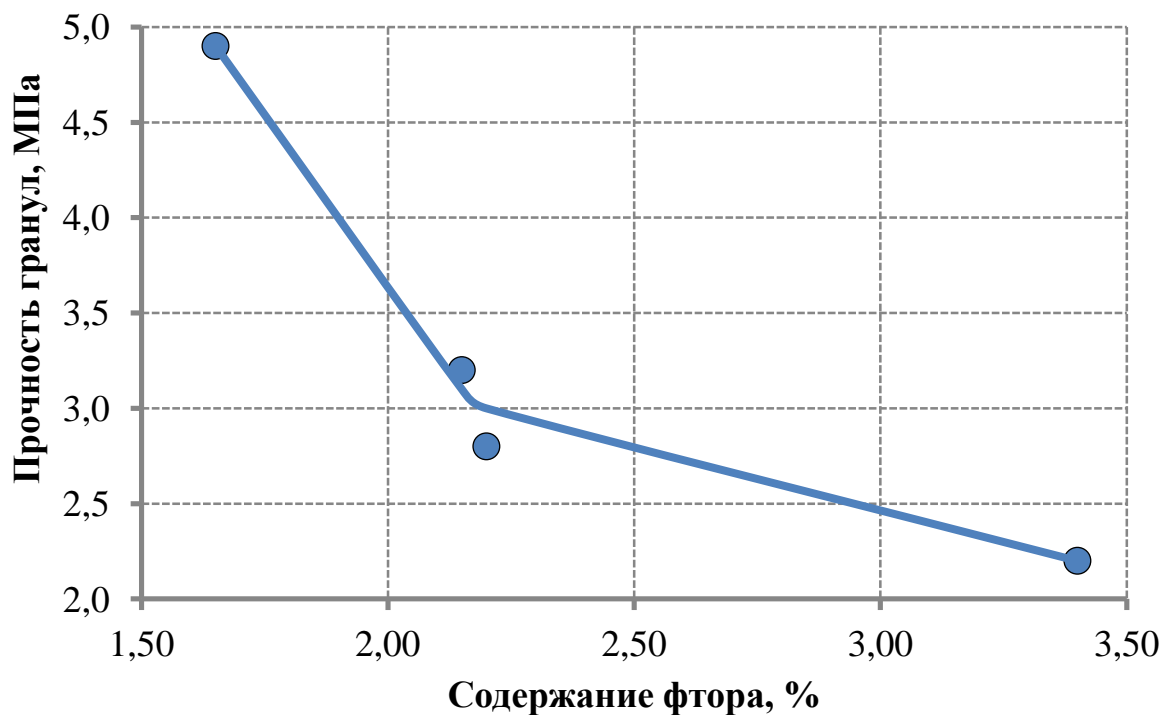


Рисунок 2.5 Зависимость статической прочности гранул ДАФ от содержания фтора

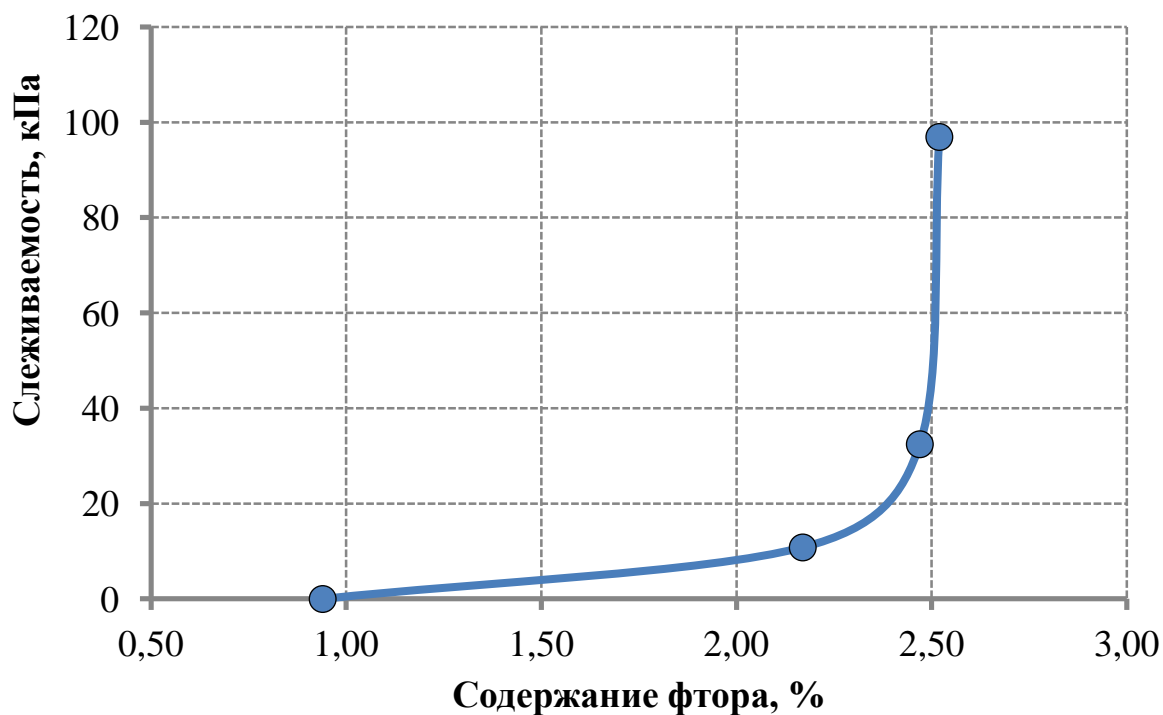


Рисунок 2.6 Зависимость слеживаемости ДАФ (при увеличении влажности до 2 %), полученного в производственных условиях, от содержания фтора

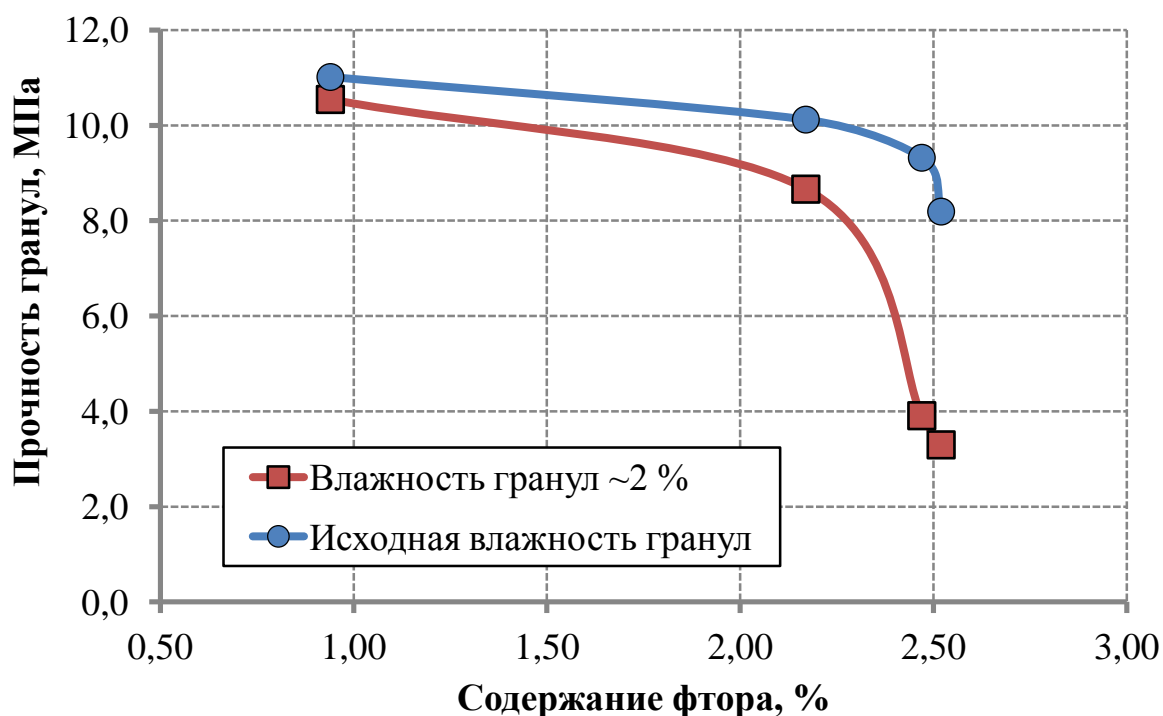
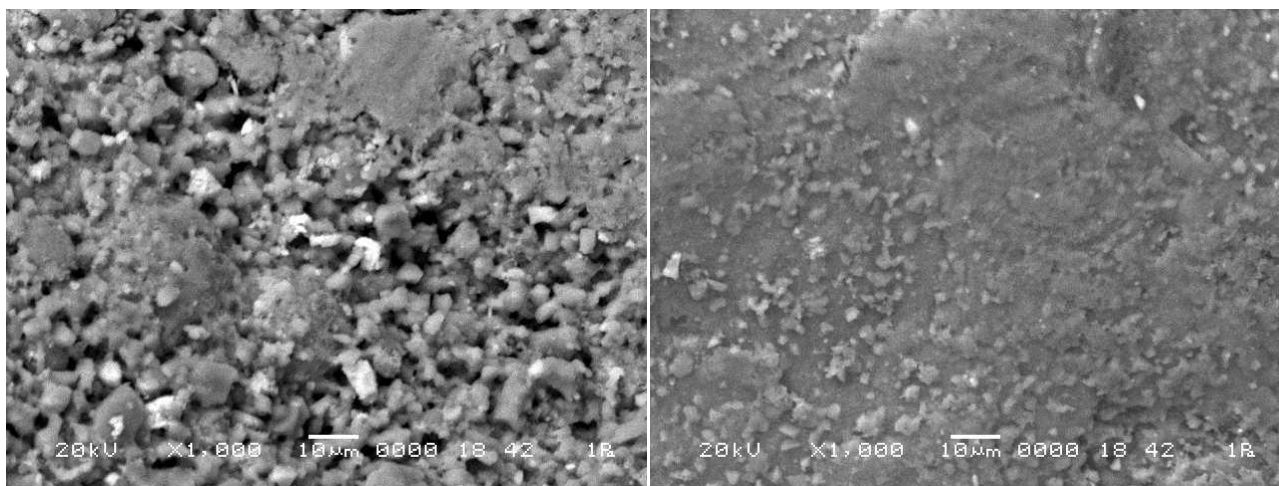


Рисунок 2.7 Зависимость статической прочности гранул ДАФ, полученного в производственных условиях, от содержания фтора

При исходной влажности (0,75-1,35 %) все образцы показали довольно высокую прочность гранул (хотя она снижалась с ростом содержания фтора) и отсутствие слеживаемости (статическая прочность гранул определялась по ГОСТ 21560.2-82, а слеживаемость по методике, изложенной в работе [17]).

Затем все образцы были увлажнены до массовой доли воды примерно 2,0 % (1,9-2,2 %) и выдержаны в течение двух суток в герметично закрытой емкости для выравнивания содержания воды по всему объему продукта.

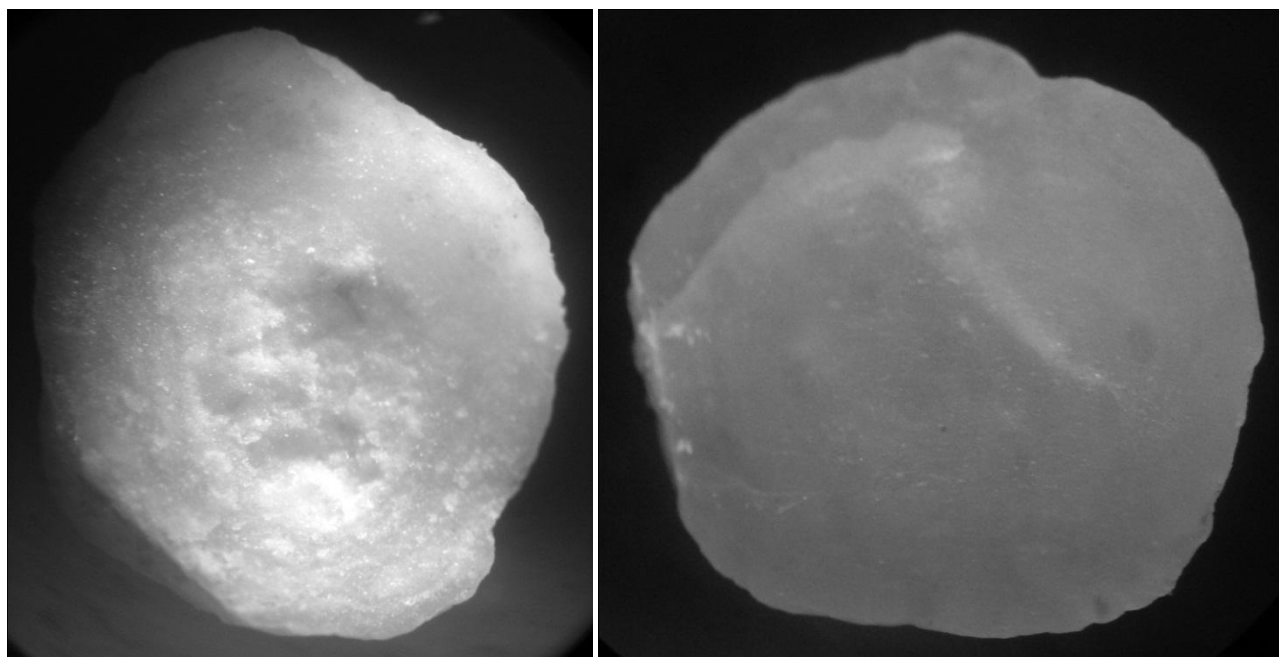
После увлажнения образец с наименьшим содержанием фтора незначительно снизил прочность, но не слежался. Остальные образцы при увлажнении в большей степени снизили прочность и увеличили слеживаемость, причем ухудшение их физических свойств соответствовало увеличению содержания фтора в ДАФ.



ДАФ с содержанием
общего фтора более 2 %

ДАФ с содержанием
общего фтора менее 1 %

Рисунок 2.8 Поверхности гранул ДАФ с разным содержанием фтора (увеличение $\times 1000$)



ДАФ с содержанием
общего фтора более 2 %

ДАФ с содержанием
общего фтора менее 1 %

Рисунок 2.9 Срезы гранул ДАФ с разным содержанием фтора (увеличение $\times 25$)

Были проведены также микроскопические исследования поверхности и срезов гранул с различным содержанием фтора, результаты представлены на рисунках 2.8, 2.9. На этих фотографиях видно, что гранулы ДАФ с содержанием фтора менее 1 % обладают лучшей, более плотной структурой, поверхность гранул однородная, ровная, более гладкая. Скол гранулы также однороден по объему, гранула плотная, монолитная, без видимых агломератов.

Гранулы ДАФ с содержанием общего фтора более 2 % отличаются неоднородностью как поверхности, так и объема гранулы. Поверхность гранул неоднородная, неровная, местами образована агломератами частиц, что создает пористую, рыхлую структуру. Срез гранулы неоднороден, на фотографии различаются ядро гранулы и поверхностный слой, скол неровный. Объем гранулы представлен местами сращения агломератов кристаллов продукта, упаковка которых недостаточно плотная, видны как составные части гранулы (ядро, поверхностный слой), так и частицы, ее образующие.

Были проведены химические и рентгенофазовые анализы образцов ДАФ и аммофоса (МАФ), полученных с использованием упаренной и неупаренной ЭФК из хибинского апатитового концентрата. Результаты приведены в таблицах 2.2-2.11.

Таблица 2.2 Результаты химического анализа образцов ДАФ (мкг/г), изготовленных из упаренной (образец №1) и неупаренной (образец №2) ЭФК

№	Элемент	Символ	Образец №1	Образец №2	Метод анализа
1	Литий	Li	2,5	1,3	AES,MS
2	Бериллий	Be	0,48	0,35	MS
3	Скандий	Sc	<1	<2	MS
4	Ванадий	V	110	99	AES
5	Хром	Cr	<3	<0,8	AES,MS
6	Кобальт	Co	1,5	1,2	AES,MS
7	Никель	Ni	4,4	2,8	AES,MS
8	Медь	Cu	13	11	AES,MS
9	Цинк	Zn	24	14	AES,MS
10	Галлий	Ga	2,6	3,9	MS
11	Мышьяк	As	1,6	17	MS
12	Селен	Se	<0,9	<0,7	MS
13	Рубидий	Rb	13	10	MS
14	Стронций	Sr	140	160	AES,MS
15	Иттрий	Y	83	57	MS
16	Цирконий	Zr	50	44	MS
17	Ниобий	Nb	25	26	MS
18	Молибден	Mo	0,58	<0,2	MS

№	Элемент	Символ	Образец №1	Образец №2	Метод анализа
19	Родий	Rh	<0,07	<0,04	MS
20	Палладий	Pd	<0,5	<0,04	MS
21	Серебро	Ag	<0,6	<0,09	MS
22	Кадмий	Cd	<0,08	<0,04	AES,MS
23	Олово	Sn	0,45	<0,4	MS
24	Сурьма	Sb	<0,07	0,18	MS
25	Теллур	Te	<0,06	<0,02	MS
26	Цезий	Cs	0,43	0,39	MS
27	Барий	Ba	5,3	6,7	AES,MS
28	Лантан	La	58	53	MS
29	Церий	Ce	140	120	MS
30	Празеодим	Pr	20	17	MS
31	Неодим	Nd	75	65	MS
32	Самарий	Sm	15	12	MS
33	Европий	Eu	4,6	3,6	MS
34	Гадолиний	Gd	17	12	MS
35	Тербий	Tb	2,2	1,7	MS
36	Диспрозий	Dy	11	9,5	MS
37	Гольмий	Ho	2,2	1,8	MS
38	Эрбий	Er	6,0	5,1	MS
39	Тулий	Tm	0,83	0,72	MS
40	Иттербий	Yb	5,0	4,7	MS
41	Лютеций	Lu	0,68	0,64	MS
42	Гафний	Hf	0,92	0,74	MS
43	Тантал	Ta	1,3	1,3	MS
44	Вольфрам	W	0,29	0,34	MS
45	Рений	Re	<0,01	<0,01	MS
46	Иридий	Ir	<0,004	<0,001	MS
47	Платина	Pt	<0,01	<0,03	MS
48	Золото	Au	<0,05	<0,04	MS
49	Ртуть	Hg	<0,1	<0,1	MS
50	Таллий	Tl	<0,04	<0,01	MS
51	Свинец	Pb	0,29	0,78	AES, MS
52	Висмут	Bi	<0,02	<0,01	MS
53	Торий	Th	13	11	MS
54	Уран	U	3,5	3,7	MS
Содержание макроэлементов, % _{масс.}					
55	Оксид натрия	Na ₂ O	0,31	0,17	AES
56	Оксид магния	MgO	0,14	0,096	AES
57	Оксид алюминия	Al ₂ O ₃	0,64	0,55	*
58	Оксид калия	K ₂ O	0,16	0,14	AES
59	Оксид кальция	CaO	0,64	0,77	*

№	Элемент	Символ	Образец №1	Образец №2	Метод анализа
60	Оксид титана	TiO ₂	0,23	0,26	AES
61	Оксид марганца	MnO	0,047	0,040	AES
62	Оксид железа	Fe ₂ O ₃	0,57	0,42	*
63	Оксид кремния	SiO ₂	1,02	0,22	*
64	Фтор	F	3,15	0,67	*
65	Азот	N	18,3	18,1	*
66	Оксид фосфора	P ₂ O ₅	46,6	46,9	*
67	Оксид серы	SO ₃	5,18	8,01	*

* – уточненные данные химического анализа, полученные в лаборатории по стандартным методикам

Таблица 2.3 Результаты рентгенофазового анализа образца №1 ДАФ (из упаренной ЭФК)

№	Образец №1 d, Å I, %	(NH ₄) ₂ HPO ₄ TVA-27 d, Å I, %	(NH ₄) ₂ SO ₄ TVA-221 d, Å I, %	CaSO ₄ ×0,5H ₂ O TVA-223 d, Å I, %	NH ₄ H ₂ PO ₄ TVA-26 d, Å I, %
1	6,0 0,5			6,01 95	
2	5,57 100				
3	5,30 80		5,31 14		5,32 100
4	5,05 80	5,05 100			
5	5,00 30	4,94 65			
6	4,39 10		4,39 63		
7	4,37 30		4,33 100		
8	4,15 40	4,13 40			
9	4,00 30	4,00 30			
10	3,90 10		3,89 35		
11	3,75 50	3,78 50			3,75 64
12	3,68 15	3,67 10			
13	3,40 25	3,43 20			
14	3,35 25	3,37 20			
15	3,20 50	3,22 65			
16	3,19 50	3,19 9			
17	3,13 50	3,14 45	3,14 30		
18	3,06 100	3,06 45	3,06 54		3,06 90
19	3,00 10		3,00 23	3,00 100	
20	2,89 10	2,88 25			
21	2,81 50	2,82 25			
22	2,80 50	2,80 30		2,80 50	
23	2,65 20		2,65 13		2,66 18
24	2,55 40	2,54 35			
25	2,47 20	2,47 15			
26	2,44 10	2,44 9			
27	2,36 15	2,37 5			2,37 8
28	2,35 1	2,35 3			
29	2,31 5	2,31 7	2,32 18		
30	2,30 13				
31	2,25 2	2,26 1			

№	Образец №1 d, Å I, %	(NH ₄) ₂ HPO ₄ TVA-27 d, Å I, %	(NH ₄) ₂ SO ₄ TVA-221 d, Å I, %	CaSO ₄ ×0,5H ₂ O TVA-223 d, Å I, %	NH ₄ H ₂ PO ₄ TVA-26 d, Å I, %
32	2,20 5		2,20 8		
33	2,17 10	2,17 1	2,17 14		
34	2,13 10	2,12 3		2,14 10	
35	2,08 10	2,08 9	2,09 4		
36	2,07 8	2,07 7			
37	1,98 10	1,97 3	1,98 4		
38	1,94 10	1,95 3	1,94 5		
39	1,92 20	1,92 13	1,92 3		
40	1,88 10	1,88 3			
41	1,87 10	1,87 7			
42	1,86 20	1,86 7			
43	1,82 5	1,82 3			
44	1,77 20	1,77 5			
45	1,74 20	1,74 5			
46	1,68 5			1,69 8	
47	1,66 5			1,66 8	
48	1,64 5		1,64 4		
49	1,63 3		1,63 4		

**Таблица 2.4 Результаты рентгенофазового анализа образца №2 ДАФ
(из неупаренной ЭФК)**

№	Образец №2 d, Å I, %	(NH ₄) ₂ HPO ₄ TVA-27 d, Å I, %	NH ₄ H ₂ PO ₄ TVA-26 d, Å I, %	FeNH ₄ (HPO ₄) ₂ F ₂ TVA-67 d, Å I, %	(NH ₄) ₂ SO ₄ TVA-221 d, Å I, %
1	8,2 3			8,30 40	
2	7,8 5			7,71 100	
3	6,7 3			6,54 60	
4	5,6 100	5,57 75		5,68 17	
5	5,35 80		5,32 100		5,31 14
6	5,08 90	5,05 100		5,06 7	
7	4,95 80	4,94 65			
8	4,40 3				4,39 63
9	4,38 5				4,35 100
10	4,18 30	4,13 40		4,17 18	
11	4,02 10	4,05 20			
12	4,00 10	4,00 30			
13	3,90 3			3,94 20	3,89 35
14	3,79 30	3,78 50			
15	3,78 30		3,75 64		
16	3,69 15	3,67 10			
17	3,43 10	3,43 20			
18	3,38 10	3,37 20			
19	3,29 40	3,28 1		3,30 27	
20	3,22 50	3,32 65		3,25 43	
21	3,21 20	3,19 9			
22	3,15 30	3,16 45		3,13 84	3,14 30
23	3,07 40	3,06 45	3,075 89		
24	3,05 20	3,04 13			3,05 54

№	Образец №2 d, Å I, %	(NH ₄) ₂ HPO ₄ TVA-27 d, Å I, %	NH ₄ H ₂ PO ₄ TVA-26 d, Å I, %	FeNH ₄ (HPO ₄) ₂ F ₂ TVA-67 d, Å I, %	(NH ₄) ₂ SO ₄ TVA-221 d, Å I, %
25	3,00 3	3,01 1			3,00 25
26	2,95 3			2,94 54	
27	2,88 3	2,88 5			
28	2,82 15	2,82 25			
29	2,80 15	2,80 30			
30	2,65 10	2,56 3	2,66 18		2,65 15
31	2,55 15	2,54 35		2,58 13	
32	2,47 8	2,47 15			
33	2,44 5	2,44 9			
34	2,37 5	2,37 5			
35	2,30 5	2,30 13			2,32 18

Таблица 2.5 Фазовый состав удобрений ДАФ производства предприятий «ФосАгро»

Соединение	Содержание, % _{масс.}	
	Образец №1	Образец №2
(NH ₄) ₂ HPO ₄	75	74
NH ₄ H ₂ PO ₄	8,3	8,3
(NH ₄) ₂ SO ₄	7,5	8,5
CaSO ₄ ×0,5H ₂ O	1,0	–
AlPO ₄ ×H ₂ O	1,2**	–
FePO ₄ ×H ₂ O	1,4**	–
(NH ₄) ₂ SiF ₆	–	–
Na ₂ SiF ₆	0,3*	0,3*
K ₂ SiF ₆	0,25*	0,25*
CaHPO ₄	3,0**	3,0**
SiO ₂ кварц	0,5*	–
SiO ₂ гель	0,2**	1,0**
NH ₄ AlHPO ₄ F ₂	0,3*	1,6
NH ₄ FeHPO ₄ F ₂	0,3*	1,8
NH ₄ F	0,2*	0,6*
H ₂ O	1,15**	0,6*

Фазы, не обнаруженные методом рентгенофазового анализа:

* – из-за пороговой чувствительности менее 0,5 %;

** – из-за аморфного состояния.

Таблица 2.6 Фазовый состав МАФ из неупаренной ЭФК (образец №1) и упаренной ЭФК (образец №2)

Соединение	Содержание, % _{масс.}	
	Образец №1	Образец №2
NH ₄ H ₂ PO ₄	77,0	78,0
(NH ₄) ₂ SO ₄	9,9	8,5
(NH ₄) ₂ HPO ₄	<0,5	4,0
CaSO ₄ ×0,5H ₂ O	–	1,0
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ аморф.	4,0	2,5
(NH ₄) ₂ SiF ₆	3,45	0,6

Соединение	Содержание, % _{масс.}	
	Образец №1	Образец №2
Na ₂ SiF ₆	0,7	0,6
K ₂ SiF ₆	0,30	0,20
FePO ₄ ×2H ₂ O	1,45	1,25
AlPO ₄ ×2H ₂ O	1,2	1,4
LnPO ₄ ×H ₂ O	0,5	0,6
H ₂ O	1,3	1,3

Таблица 2.7 Химический состав МАФ из неупаренной ЭФК (образец №1) и упаренной ЭФК (образец №2)

Соединение	Содержание, % _{масс.}	
	Образец №1	Образец №2
N _{общ.}	12,2	
P ₂ O ₅	52,2	
SO ₃	6,0	13,3
CaO	1,41	52,1
Fe ₂ O ₃	0,51	5,53
Al ₂ O ₃	0,66	1,23
F	2,75 (2,50)	0,37
SiO ₂	1,75	0,69
Na ₂ O	0,35	0,82 (1,00)
K ₂ O	0,17	0,38
MgO	0,11	0,30
TiO ₂	0,21	0,11
MnO ₂	0,05	0,09

Таблица 2.8 Результаты химического анализа микропримесей методами AS и AES образцов МАФ из неупаренной ЭФК (образец №1) и упаренной ЭФК (образец №2)

№	Элемент	Символ	МАФ, содержание мкг/г		Метод анализа
			Образец №1	Образец №2	
1	Литий	Li	3,5	1,2	AES,MS
2	Бериллий	Be	0,46	0,35	MS
3	Скандий	Sc	6,5	<2	MS
4	Ванадий	V	100	98	AES
5	Хром	Cr	<0,8	2,9	AES,MS
6	Кобальт	Co	1,6	1,0	AES,MS
7	Никель	Ni	3,3	3,6	AES,MS
8	Медь	Cu	150	15	AES,MS
9	Цинк	Zn	110	13	AES,MS
10	Галлий	Ga	5,8	8,4	MS
11	Мышьяк	As	<0,7	70	MS
12	Селен	Se	<0,7	<0,7	MS
13	Рубидий	Rb	14	10	MS
14	Стронций	Sr	240	280	AES,MS
15	Иттрий	Y	100	150	MS

№	Элемент	Символ	МАФ, содержание мк/г		Метод анализа
			Образец №1	Образец №2	
16	Цирконий	Zr	63	50	MS
17	Ниобий	Nb	27	24	MS
18	Молибден	Mo	<0,2	<0,2	MS
19	Родий	Rh	<0,04	<0,04	MS
20	Палладий	Pd	<0,04	<0,04	MS
21	Серебро	Ag	<0,09	<0,09	MS
22	Кадмий	Cd	1,5	0,087	AES,MS
23	Олово	Sn	<0,4	<0,4	MS
24	Сурьма	Sb	0,35	0,13	MS
25	Теллур	Te	<0,02	<0,02	MS
26	Цезий	Cs	0,52	0,36	MS
27	Барий	Ba	13	7,2	AES,MS
28	Лантан	La	110	240	MS
29	Церий	Ce	260	600	MS
30	Празеодим	Pr	34	70	MS
31	Неодим	Nd	140	290	MS
32	Самарий	Sm	27	56	MS
33	Европий	Eu	8,4	17	MS
34	Гадолиний	Gd	27	55	MS
35	Тербий	Tb	3,6	6,7	MS
36	Диспрозий	Dy	18	33	MS
37	Гольмий	Ho	3,3	5,5	MS
38	Эрбий	Er	8,3	13	MS
39	Тулий	Tm	1,1	1,5	MS
40	Иттербий	Yb	6,4	7,8	MS
41	Лютеций	Lu	0,85	0,96	MS
42	Гафний	Hf	1,0	0,95	MS
43	Тантал	Ta	1,2	1,2	MS
44	Вольфрам	W	0,56	0,29	MS
45	Рений	Re	<0,01	<0,01	MS
46	Иридий	Ir	<0,001	<0,001	MS
47	Платина	Pt	<0,03	<0,03	MS
48	Золото	Au	<0,04	<0,04	MS
49	Ртуть	Hg	<0,1	<0,1	MS
50	Таллий	Tl	<0,01	<0,01	MS
51	Свинец	Pb	75	3,3	AES, MS
52	Висмут	Bi	0,035	<0,01	MS
53	Торий	Th	15	23	MS
54	Уран	U	2,6	3,6	MS

Таблица 2.9 Результаты химического анализа некоторых макропримесей методами AS и AES образцов МАФ из неупаренной ЭФК (образец №1) и упаренной ЭФК (образец №2)

№	Элемент	Символ	МАФ, содержание мк/г		Метод анализа
			Образец №1	Образец №2	
55	Оксид натрия	Na ₂ O	0,35	0,30	AES
56	Оксид магния	MgO	0,11	0,089	AES
57	Оксид алюминия	Al ₂ O ₃	0,66	0,69	AES
58	Оксид калия	K ₂ O	0,17	0,11	AES
59	Оксид кальция	CaO	0,90	0,79	AES
60	Оксид титана	TiO ₂	0,21	0,23	AES
61	Оксид марганца	MnO	0,046	0,038	AES
62	Оксид железа	Fe ₂ O ₃	0,51	0,37	AES

Таблица 2.10 Результаты рентгенофазового анализа образца №1 МАФ из неупаренной ЭФК

№	Образец		NH ₄ H ₂ PO ₄ TVA-26	(NH ₄) ₂ SO ₄ TVA-221	(NH ₄) ₂ SiF ₆
	I, %	d, Å			
1	100	5,3	5,32 100	5,31 14	
2	10	4,82			4,85 100
3	8	4,39		4,39 63	
4	10	4,37		4,37 100	
5	2	4,20			4,19 15
6	2	3,95			
7	10	3,90		3,89 35	
8	100	3,75	3,75 64		
9	2	3,12		3,13 30	
10	100	3,08	3,06 90		
11	5	3,00		3,00 25	
12	5	2,95			2,96 20
13	50	2,65	2,66 18	2,65 13	
14	1	2,58		2,61 6	
15	1	2,57			
16	5	2,52		2,52 9	2,52 8
17	15	2,37	2,37 8	2,37 2	2,42 50
18	3	2,32		2,32 17	
19	1	2,20		2,19 8	
20	3	2,17		2,17 14	
21	5	2,10			2,09 50
22	5	2,08			
23	70	1,77	1,78 5		
24	10	1,68		1,68 5	
25	10	1,675		1,67 4	
26	40	1,60	1,60 9	1,60 9	1,61 30
27	20	1,538	1,5374	1,5384	

№	Образец		NH ₄ H ₂ PO ₄ TVA-26	(NH ₄) ₂ SO ₄ TVA-221	(NH ₄) ₂ SiF ₆
	I, %	d, Å			
28	20	1,470	МАФ		1,481 15
29	20	1,410	МАФ		1,415 10

Таблица 2.11 Результаты рентгенофазового анализа образца №2 МАФ из упаренной ЭФК

№	Образец		NH ₄ H ₂ PO ₄ TVA-26	(NH ₄) ₂ SO ₄ TVA-221	CaSO ₄ ×0,5H ₂ O TVA-223	(NH ₄) ₂ HPO ₄ TVA-27
	I, %	d, Å				
1	1	6,0			6,01 95	
2	100	5,3	5,32 100	5,31 14		
3	10	4,39		4,39 63		
4	10	4,37		4,37 100		
5	1	3,95				4,00 30
6	5	3,9		3,89 35		
7	100	3,75	3,75 64			
8	2	3,13		3,13 30		
9	100	3,08		3,06 54		
10	5	3,00		3,00 25	3,00 100	
11	1	2,85				2,82 75
12	1	2,80		2,78 5	2,80 50	2,80 30
13	80	2,65	2,66 18	2,65 13		
14	5	2,60		2,61 6		
15	5	2,53		2,52 9		2,54 35
16	10	2,37		2,37 2		
17	5	2,32		2,32 17		
18	1	2,19		2,19 8		
19	1	2,16		2,17 14		
20	½	1,97				1,97 3
21	½	1,94				1,94 5
22	1	1,84				1,84 7
23	20	1,77	1,78 5			
24	10	1,68		1,68 5		
25	10	1,678		1,67 4		
26	50	1,6	1,60 9	1,60 9		
27	20	1,538	1,5374			
28	20	1,47	МАФ			
29	10	1,41	МАФ			
30	10	1,37	МАФ			
31	10	1,33	МАФ			
32	10	1,298	МАФ			

Рентгенофазовый анализ образцов ДАФ и МАФ выполняли с использованием высокочувствительной рентгеновской камеры-монокроматора

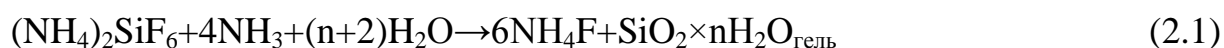
FR-552, Cu- K_{α}^1 -излучение, позволяющей обнаруживать присутствие примесных фаз на уровне (0,5-1) %_{масс.}.

Фазовый состав уточняли по результатам химического анализа основных макроэлементов.

Содержание микропримесей 70 химических элементов контролировали с использованием масс-спектрального анализа с индивидуально связанной плазмой (MS-метод) и атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой (AES-анализ) на приборах Elan-1660 и Optima-4300 производства «Perkin Elmer», США (ВИМС), а содержание токсичных элементов Pb, Cd, As, Hg – на высокочувствительных приборах – полярографе «АВС-1» и атомно-абсорбционном анализаторе «КВАНТ-2АТ» (Россия) по специально разработанным методикам. Содержание основных химических элементов определяли по стандартным методикам: P₂O₅ – фотокалориметрически, N_{общ} – титрометрически, SO₃ – гравиметрически, F – ионометрически, CaO – титрометрически, H₂O – гравиметрически, Fe₂O₃ – фотокалориметрически, Al₂O – гравиметрически по разности R₂O₃–Fe₂O₃.

В результате этих анализов было установлено, что фтористые соединения в МАФ представлены в основном кремнефторидами аммония, натрия и калия, а в ДАФ – фторфосфатами NH₄AlHPO₄F₂ и NH₄FeHPO₄F₂.

При производстве ДАФ в водной слабощелочной среде кремнефторид аммония гидролизуется по реакции:



Образующийся фторид аммония NH₄F является значительно более гигроскопичным веществом, чем кремнефторид аммония (NH₄)₂SiF₆ (см. главу 1).

Образующийся при гидролизе кремнегель также может негативно влиять на процессы структурообразования и кристаллизации, снижая прочность фазовых контактов и способствуя образованию более рыхлой и пористой структуры гранул.

Фторид аммония, в свою очередь, вступает в реакцию с аммонизированными фосфатами железа и алюминия при дальнейшей аммонизации:



с образованием аморфного, плохо фильтрующегося и отстаивающегося коллоидного осадка фторфосфата аммония, железа и алюминия.

Из литературных данных известно (см. главу 1), что при аммонизации фторсодержащей ЭФК фтор образует аморфные гелеобразные соединения, вследствие чего пульпы становятся более густыми и вязкими. Для обеспечения их подвижности необходимо поддерживать более высокую влажность. Повышение влажности снижает степень пересыщения растворов, что также приводит к уменьшению числа зародышей, снижению скорости кристаллизации и росту размеров кристаллов.

Кроме того, известно, что присутствие в растворах фосфата аммония фторида аммония препятствует кристаллизации диаммонийфосфата и сдвигает ее в сторону более высоких значений pH. Увеличение содержания фтора в исходной ЭФК также повышает растворимость продуктов ее аммонизации.

Все это позволяет заключить, что увеличение содержания соединений фтора и понижение концентрации исходной ЭФК (и пульп фосфата аммония) затрудняет протекание процесса массовой кристаллизации при гранулировании, увеличивает время кристаллизации и размер образующихся кристаллов. В результате чего снижается количество фазовых контактов между кристаллами, структура гранул становится более пористой и менее прочной, обеспечивается подвижность в грануле водно-солевых комплексов. Все это приводит к уменьшению прочности гранул и увеличению слеживаемости удобрений. На рисунках 2.8, 2.9 хорошо видно, что гранулы ДАФ с высоким (более 2 %) содержанием фтора составлены из кристаллов более крупного размера, имеют большую пористость и меньшую плотность, чем гранулы с более низким содержанием фтора. При производстве ДАФ, как уже указывалось, образующийся в результате аммонолиза (по реакции 2.1) кремнегель также может негативно влиять на структуру гранул.

Для отдельной оценки степени влияния каждого из веществ – фтора и кремнегеля на физико-химические свойства гранул в лабораторных условиях были получены образцы ДАФ из упаренной ЭФК с низким содержанием фтора (менее 1 %), а также из ЭФК, в которой содержание фтора было искусственно увеличено в одной серии опытов за счет добавки HF, в другой серии – за счет добавки H_2SiF_6 . Полученные образцы удобрений исследовались на прочность и слеживаемость. Полученные результаты представлены на рисунках 2.10, 2.11. Для добавок использовалась реактивная плавиковая кислота и кремнефтористоводородная кислота.

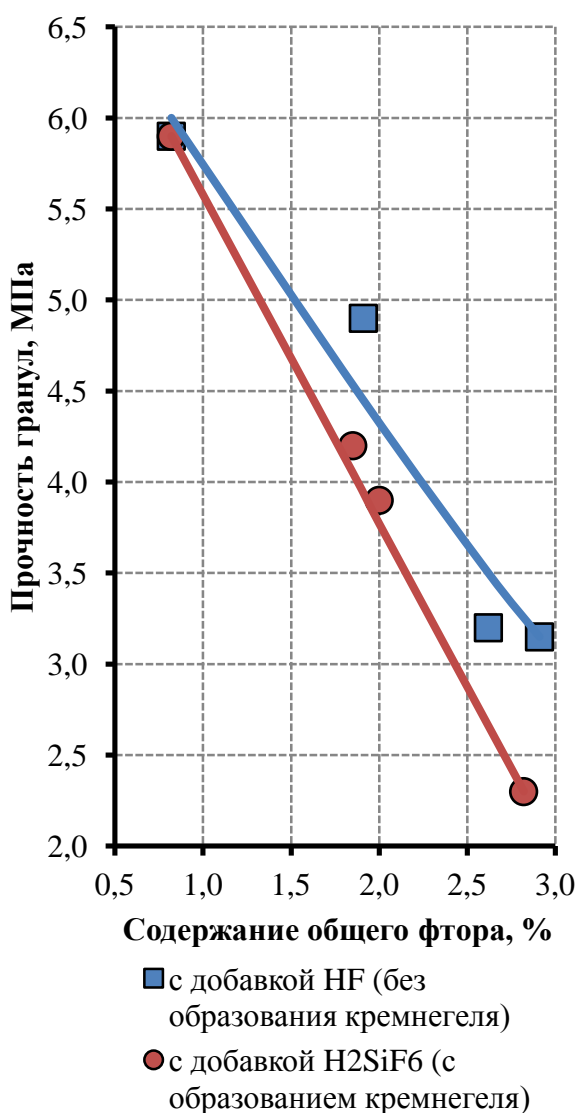


Рисунок 2.10 Зависимость прочности гранул ДАФ от содержания фтора

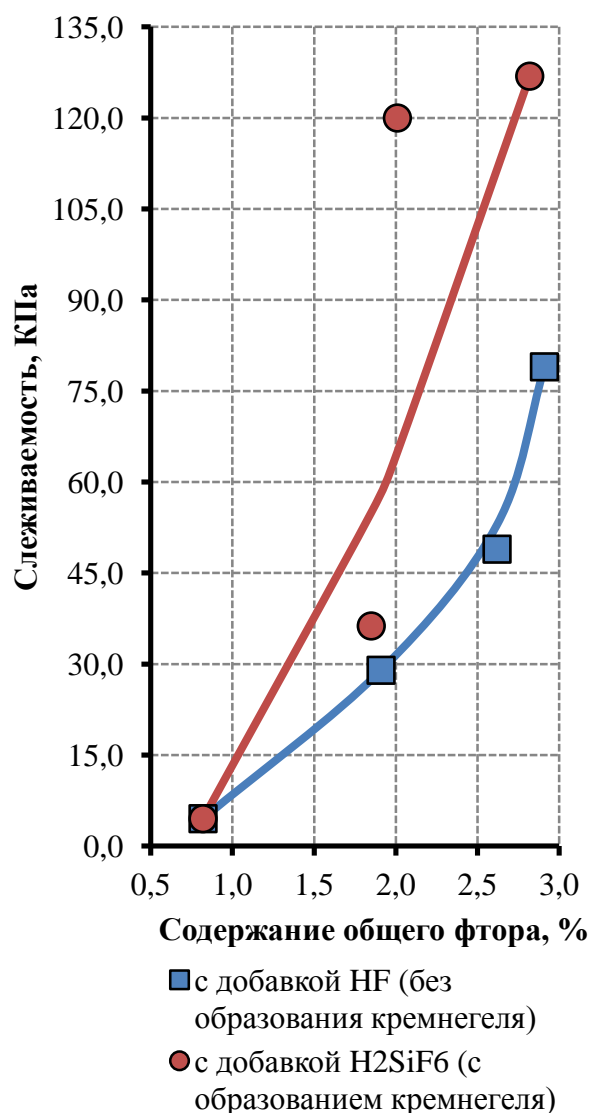


Рисунок 2.11 Зависимость слеживаемости ДАФ от содержания фтора

Из представленных данных видно, что присутствие кремнегеля также вносит свой вклад в ухудшение физико-механических свойств ДАФ – при добавке кремнефтористоводородной кислоты прочность гранул снижается больше, а слеживаемость возрастает в большей степени, чем при том же содержании фтора при добавлении плавиковой кислоты. Но все равно определяющим фактором ухудшения свойств ДАФ является увеличение содержания в нем фтора.

2.4 Исследование влияния содержания магния на слеживаемость и статическую прочность гранул ДАФ

Существуют примеси, наличие которых наоборот, улучшает физико-механические свойства удобрений; к их числу относятся соединения магния. Из литературных данных известно, что присутствие магния в аммонизированном суперфосфате из фосфоритов Каратау улучшает свойства продукта. Добавки

магнийсодержащих веществ используются для улучшения физико-механических свойств аммиачной селитры, нитроаммофоски и других марок удобрений. В отношении ДАФ такие данные отсутствуют. В связи с этим в лабораторных условиях были приготовлены образцы гранулированного ДАФ из неупаренной ЭФК с содержанием фтора $\approx 2,5$ % с добавкой магния и определены их прочность и слеживаемость (при увлажнении до 2%). Результаты исследований приведены на рисунках 2.12, 2.13.

Соединения магния добавлялись в исходную смесь кислот в виде магнезитового каустического порошка марки ПМК-87 (СТО 72664-003-2008), получаемого при обжиге природного магнезита. Состав магнезитового порошка:

- массовая доля MgO , % – 86,4;
- массовая доля CaO , % – 2,36;
- массовая доля Fe_2O_3 , % – 0,47.

Из приведенных графиков можно видеть, что уже при содержании магния (0,4-0,6) % в пересчете на MgO значительно снижается слеживаемость ДАФ и увеличивается прочность гранул. Фоновое содержание магния в ДАФ из хибинского апатита (без дополнительного введения) составляет (0,10-0,16) % MgO .

В лабораторных условиях были изготовлены образцы гранулированного ДАФ из смесей кислот с различным содержанием упаренной ЭФК, но с добавкой магнезита до уровня содержания MgO в удобрении $\approx 0,5$ %. Полученные результаты представлены на рисунках 2.14, 2.15 вместе с данными рисунков 2.2 и 2.3.

Из данных рисунков видно, что добавка магния увеличивает прочность ДАФ и снижает его слеживаемость.

Также были исследованы статическая прочность гранул и слеживаемость лабораторных образцов ДАФ с добавкой соединений магния до уровня содержания $MgO \approx 0,5$ %, от содержания фтора. Результаты исследований совместно с данными рисунков 2.4 и 2.5 представлены на рисунках 2.16 и 2.17.

Из полученных данных также следует, что добавка магния снижает слеживаемость и повышает статическую прочность гранул, хотя характер их зависимости от содержания фтора остается прежним.

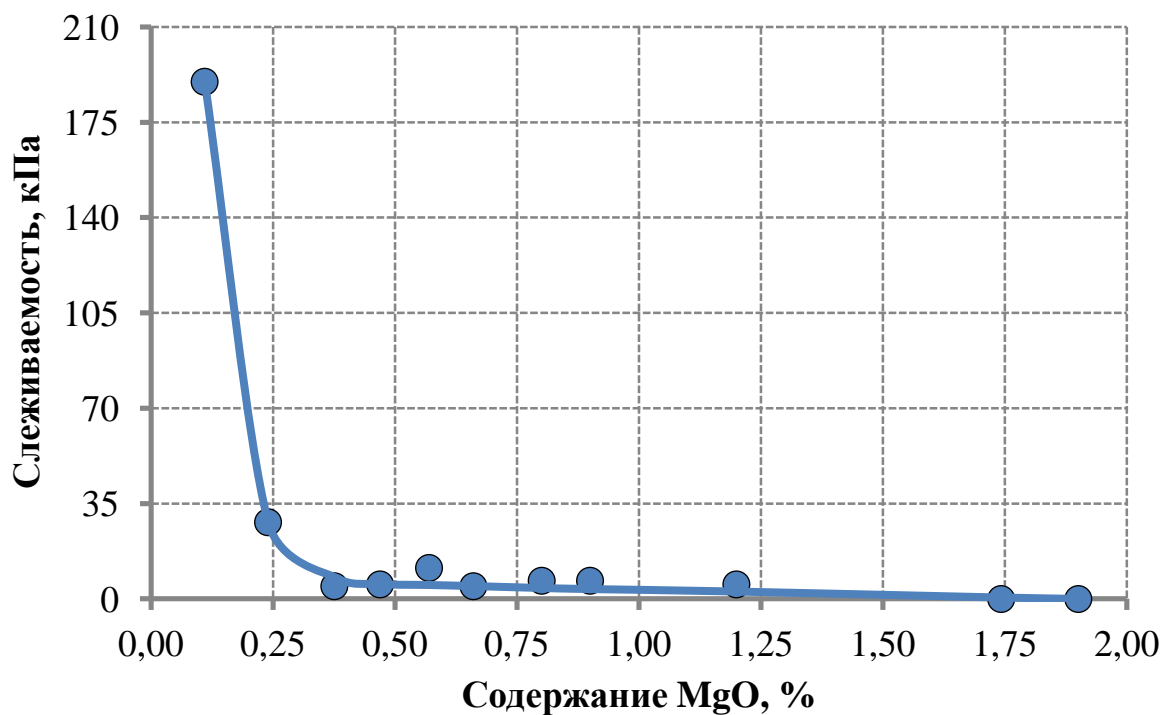


Рисунок 2.12 Зависимость статической прочности гранул ДАФ от содержания MgO в удобрении (содержание фтора в ДАФ на уровне 2,5 %)

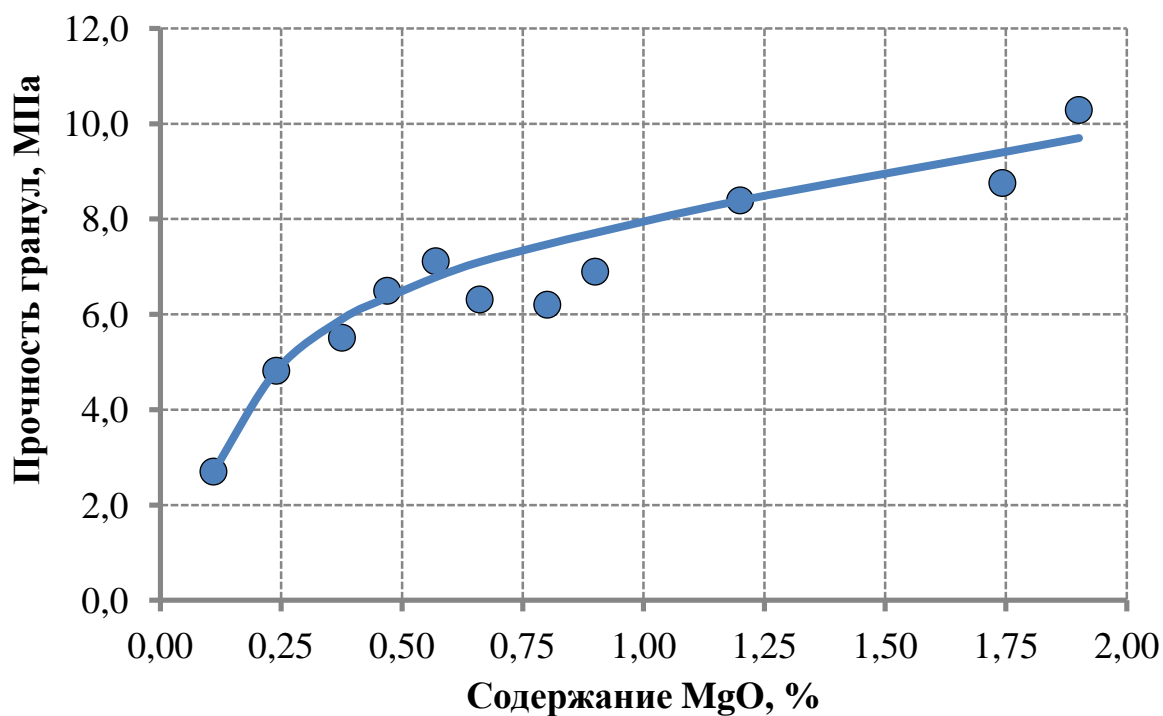


Рисунок 2.13 Зависимость слеживаемости ДАФ от содержания MgO в удобрении (содержание фтора в ДАФ на уровне 2,5 %)

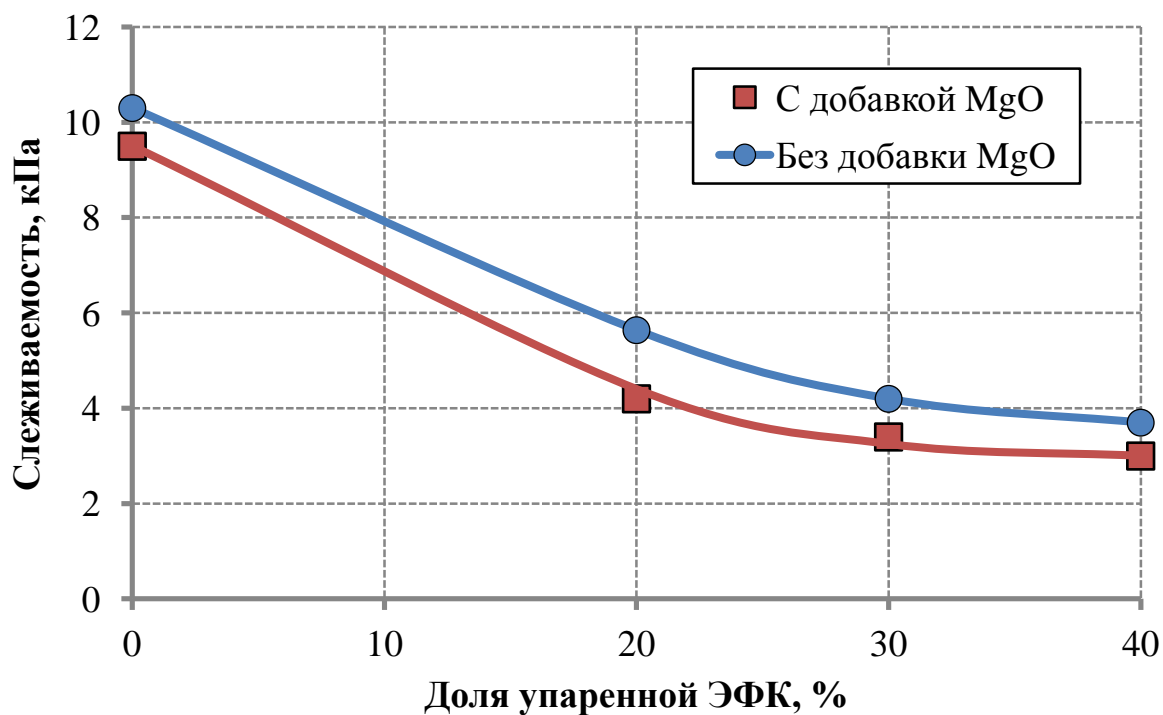


Рисунок 2.14 Зависимость слеживаемости ДАФ от доли упаренной ЭФК в смеси кислот

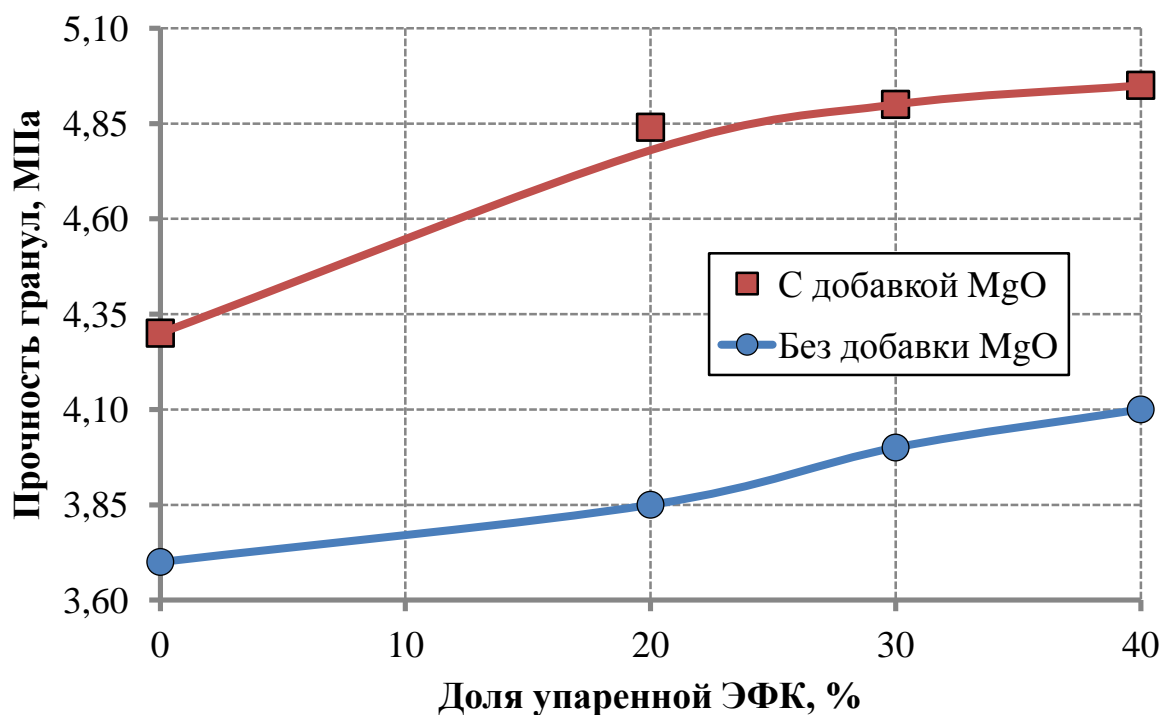


Рисунок 2.15 Зависимость статической прочности гранул ДАФ от доли упаренной ЭФК в смеси кислот

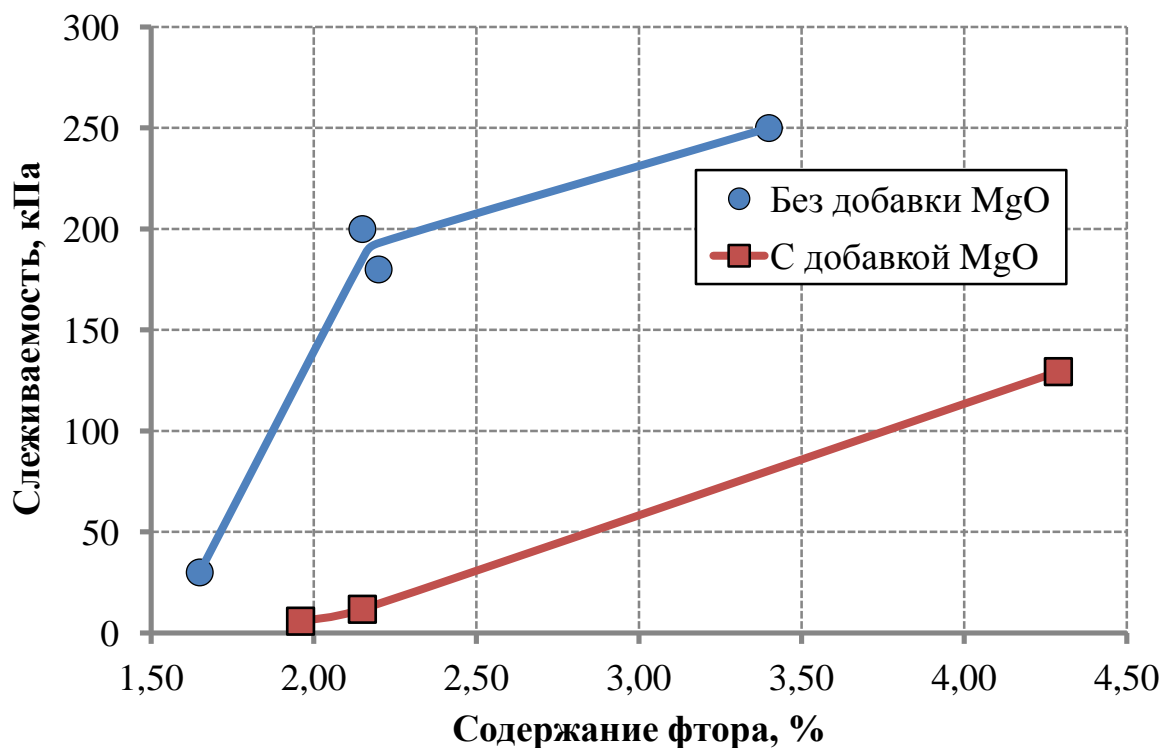


Рисунок 2.16 Зависимость слеживаемости ДАФ (при увеличении влажности до 2 %) от содержания фтора

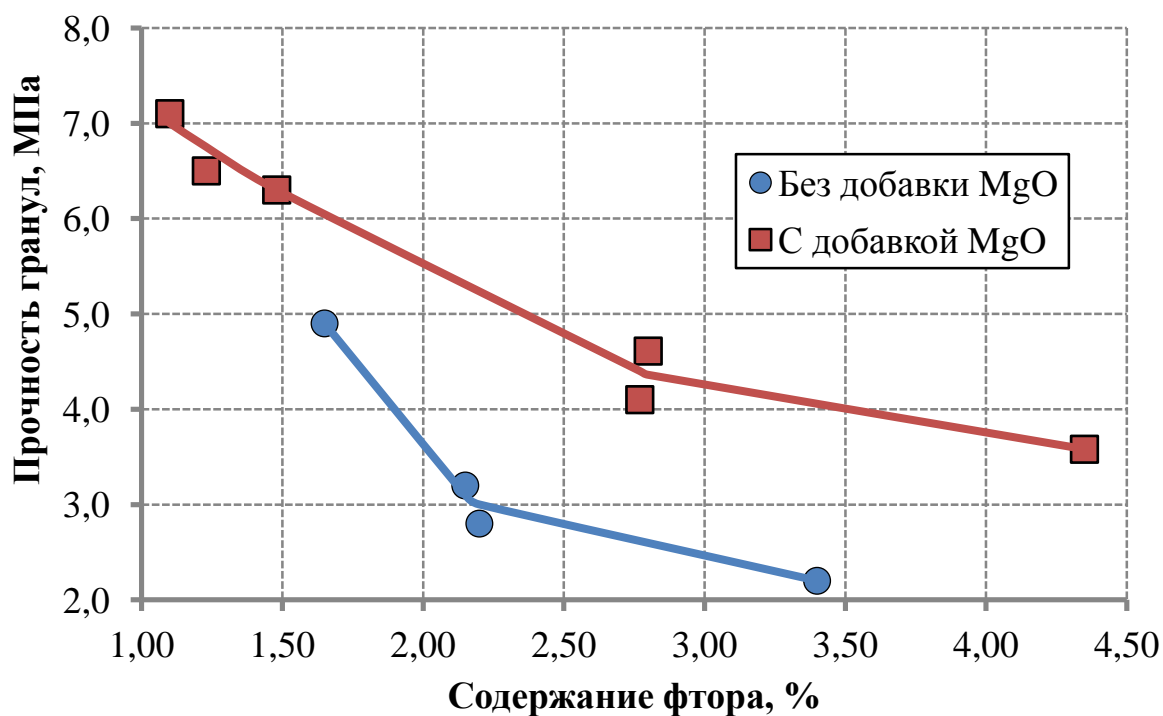


Рисунок 2.17 Зависимость статической прочности гранул ДАФ от содержания фтора

На основании полученных в лаборатории данных были проведены опытно-промышленные испытания по использованию соединений магния в качестве структурообразующей модифицирующей добавки в производстве ДАФ. В качестве магнийсодержащей добавки использовался магнезитовый каустический порошок (оксид магния, получаемый при обжиге природного магнезита $MgCO_3$) марки ПМК-87 (СТО 72664728-003-2008), который вводился в исходную смесь ЭФК. Содержание магния в ДАФ в процессе испытаний изменялось от 0,1 % MgO (фоновое значение) до 0,9 %. Результаты испытаний приведены в таблице 2.12. Слеживаемость образцов ДАФ определялась по методике, изложенной в разделе 2.1.

Табл. 2.12 Влияние добавки магния на слеживаемость ДАФ

	ДАФ без добавки магния	ДАФ с добавкой магния
Слеживаемость необработанного ДАФ, МПа, средняя (мин/макс)	0,695 (0,007/1,777)	0,172 (0,000/1,377)
Слеживаемость ДАФ, обработанного кондиционирующей смесью, содержащей амины, МПа, средняя (мин/макс)	0,091 (0,005/0,273)	0,007 (0,000/0,063)
Эффективность кондиционирования ДАФ смесью, содержащей амины, %, средняя (мин/макс)	71 (23/95)	91 (64/100)
Прочность гранул ДАФ, МПа, средняя (мин/макс)	6,8 (3,0/8,7)	10,3 (7,1/15,4)
Пористость, %, средняя (мин/макс)	6,0 (5,5/6,5)	2,6 (2,0/3,0)
Содержание воды, %	0,4-0,5	0,8-1,0

Из данных таблицы 2.12 видно, что добавка магния значительно снижает слеживаемость ДАФ и увеличивает прочность гранул. Примерно в два раза снизилась пористость гранул ДАФ, что также свидетельствует об улучшении структуры гранул. Кроме этого, увеличилась и эффективность поверхностной обработки удобрения кондиционирующими смесями. Это может быть связано со снижением пористости, в результате чего кондиционирующие смеси меньше впитываются внутрь гранул.

Увеличилась массовая доля воды в ДАФ с фоновых (0,4-0,5) % (без добавки магния) до (0,8-1,0) % без ухудшения его физико-механических свойств. Это, вероятно, связано с тем, что в результате структурообразующего действия соединений магния затрудняется диффузия воды из объема гранул к их поверхности, что лимитирует процесс сушки.

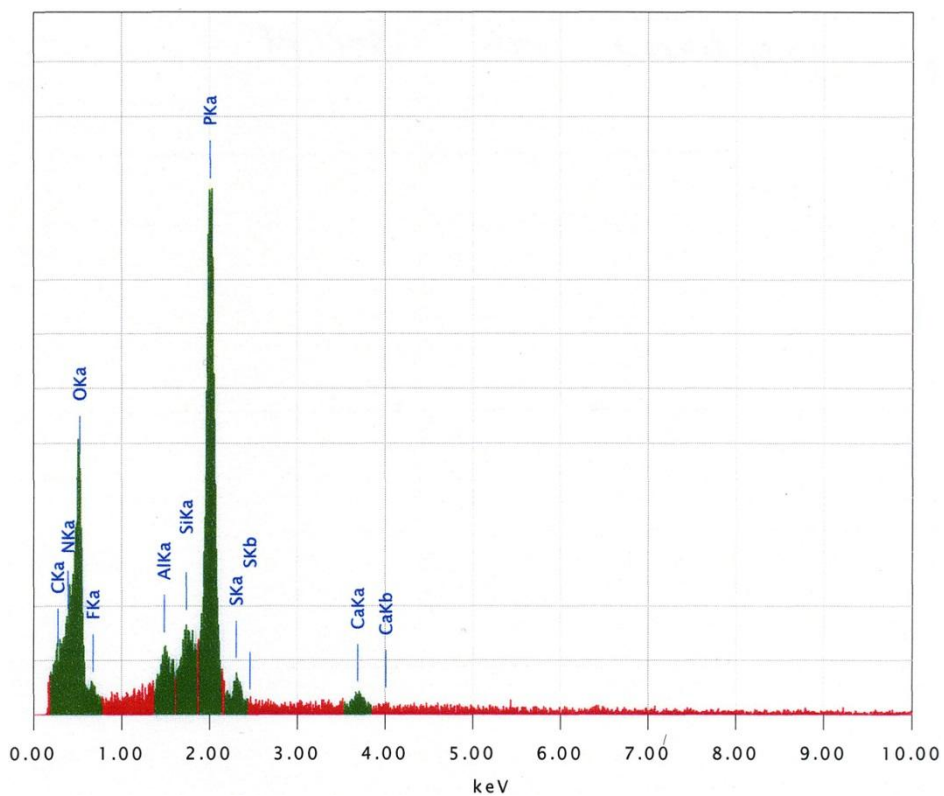


Рисунок 2.18 Распределение элементов по поверхности гранул ДАФ без добавки магния (образец №1)

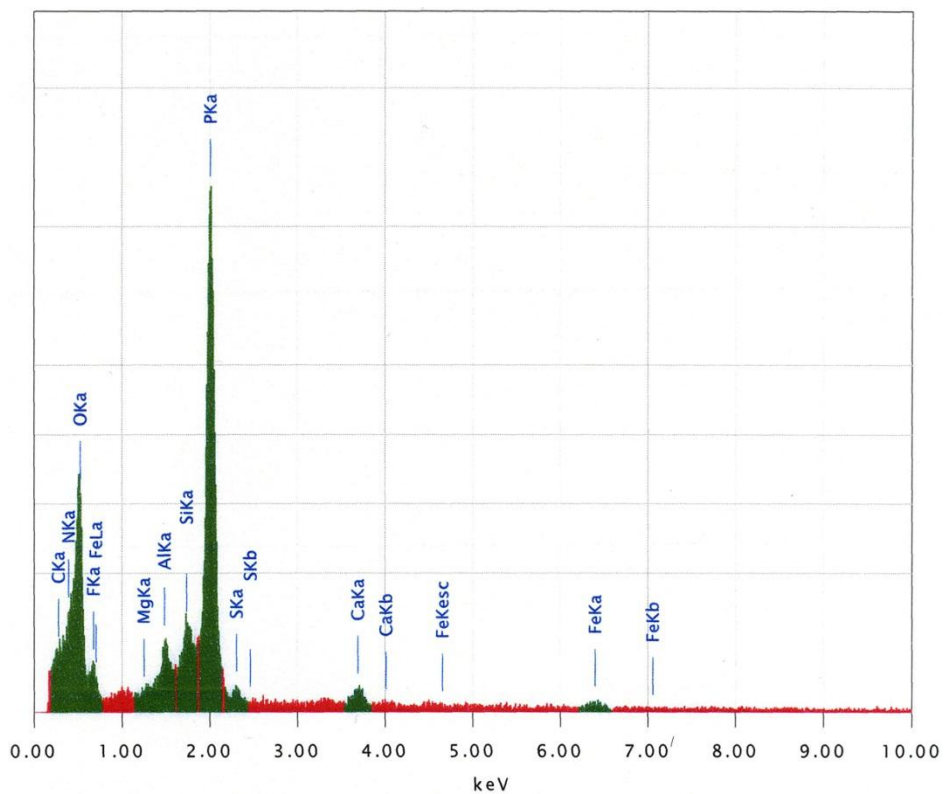


Рисунок 2.19 Распределение элементов по поверхности гранул ДАФ без добавки магния (образец №2)

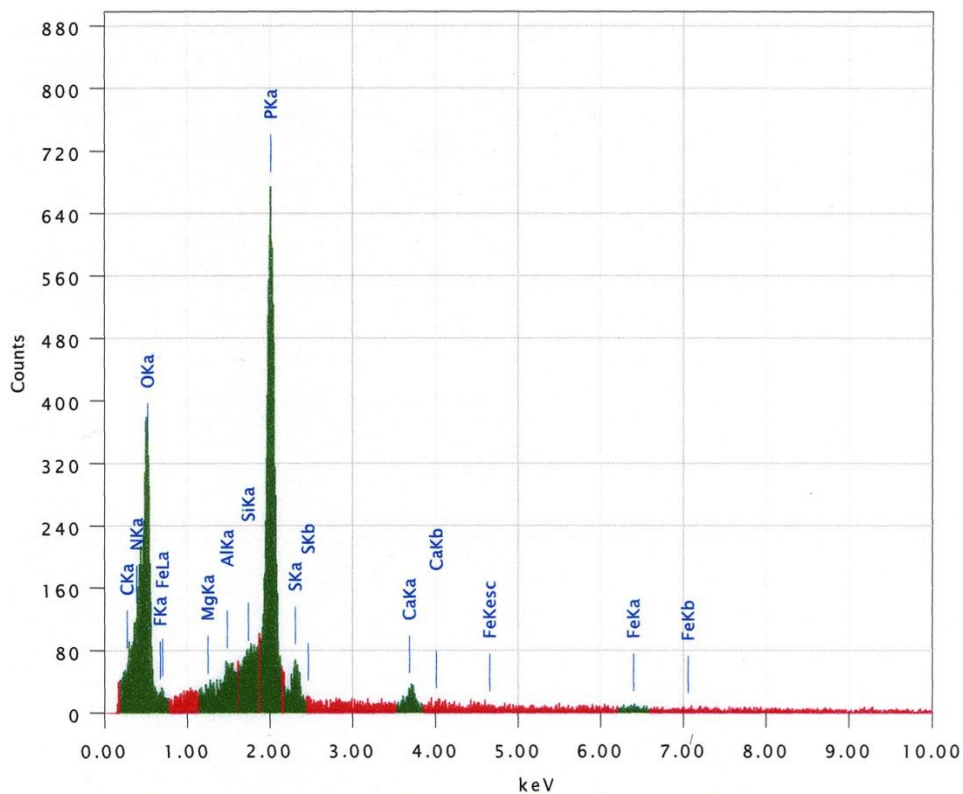


Рисунок 2.20 Распределение элементов по поверхности гранул ДАФ с добавкой магния (образец №3)

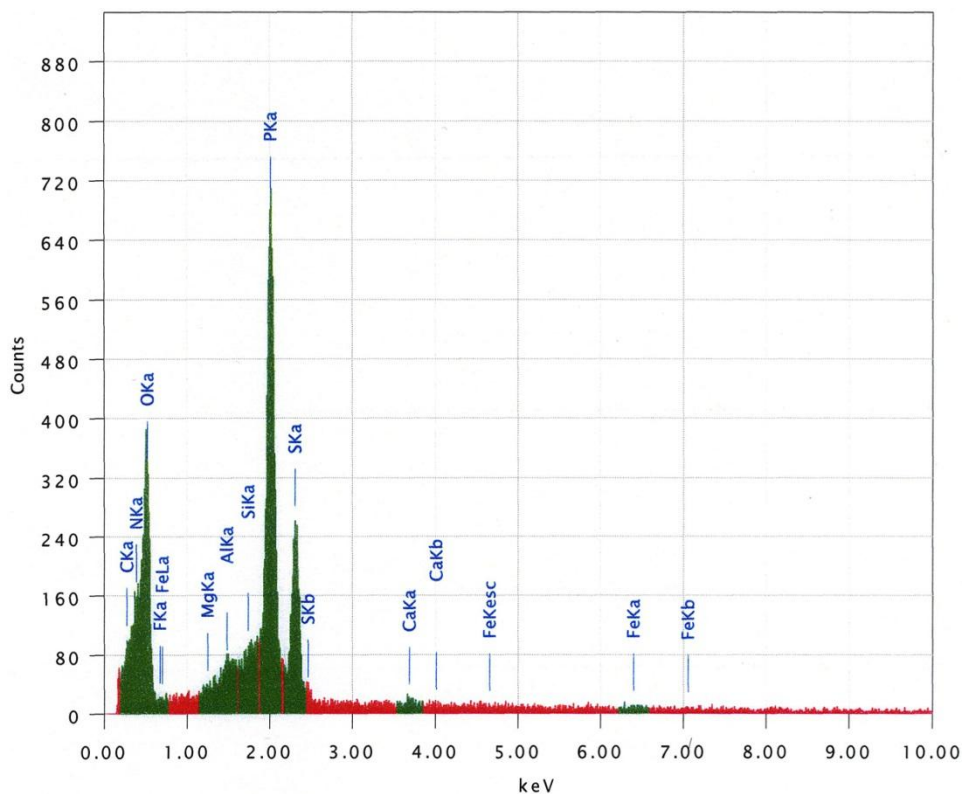
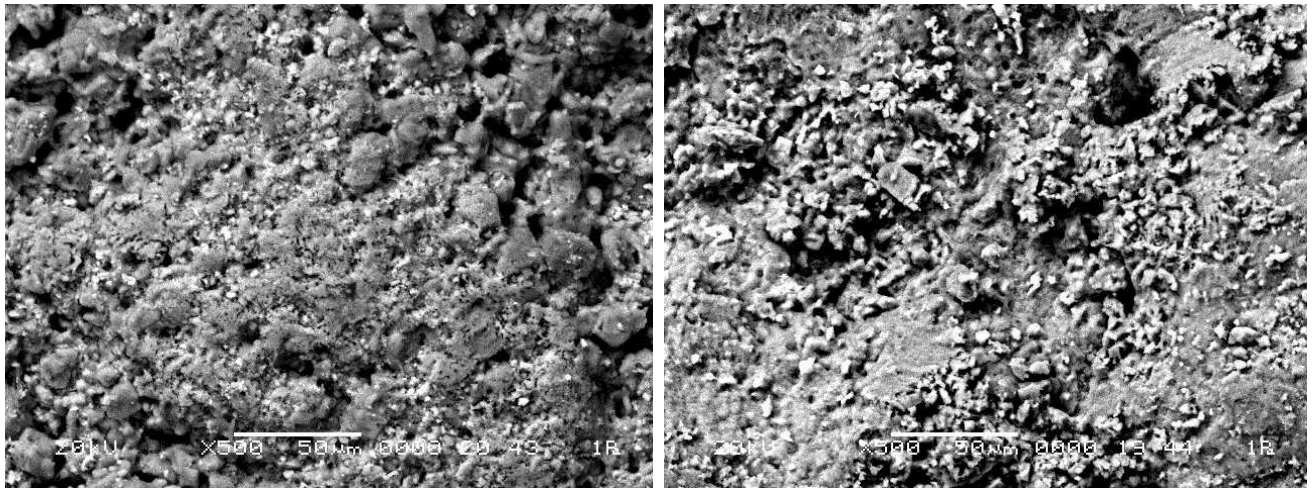
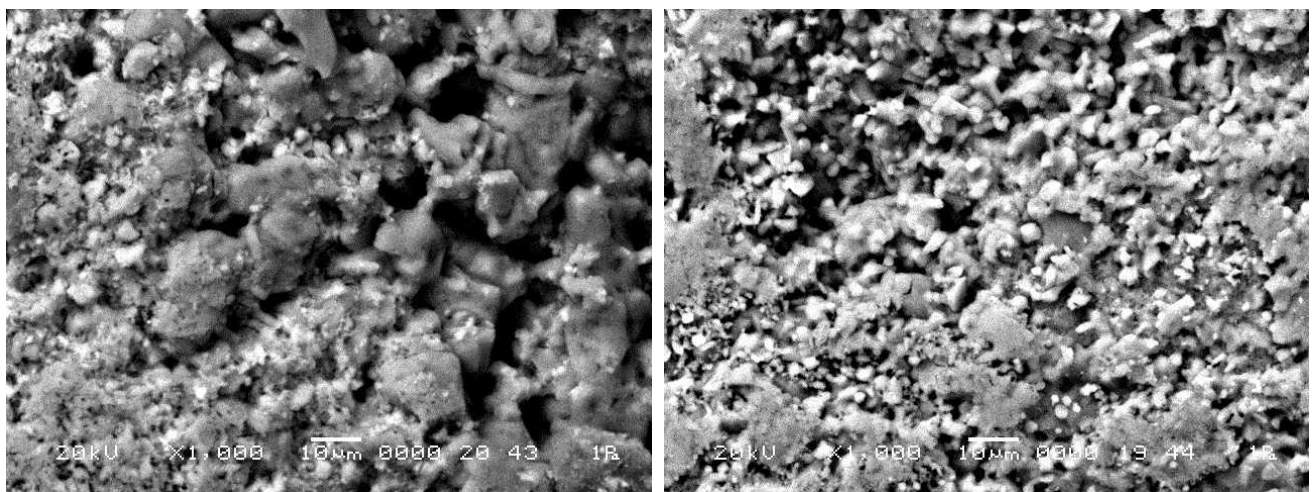


Рисунок 2.21 Распределение элементов по поверхности гранул ДАФ с добавкой магния (образец №4)



Увеличение $\times 500$



Увеличение $\times 1000$

1

2

Рис. 2.22 Электронные фотографии поверхности гранул ДАФ (увеличение $\times 500$; $\times 1000$)

1 – ДАФ без добавления магнезита; 2 – ДАФ с добавкой магнезита



1

2

3

Рис. 2.23 Электронные фотографии среза гранул ДАФ с различным содержанием MgO (увеличение $\times 25$)

1 – без добавки MgO (0,12%); 2 – 0,4% MgO; 3 – 0,5% MgO

В процессе испытания было отмечено, что при введении магниальной добавки происходит явное укрупнение гранул удобрений, что согласуется с литературными данными о том, что соединения магния стимулирует процесс гранулообразования. Это также может свидетельствовать о более прочных связях между элементами структуры при гранулообразовании по сравнению с ДАФ без добавок магния.

С помощью системы электронного зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа IED 22-01 выполнен анализ распределения элементов по поверхности гранул ДАФ с добавками магния и без (рисунки 2.18-2.21). Результаты анализа показали, что добавка магния в несколько раз уменьшает присутствие фтора (с 7-11,6 % до 2-4,9 %) и кремния (с 0,9-1,5 % до 0,19%) на поверхности гранул (таблица 2.13). Уменьшение содержания фтора и кремния на поверхности гранул удобрения в присутствии магния можно объяснить упрочнением и уплотнением структуры гранул и их поверхности за счет ускорения процессов кристаллизации при гранулировании. При этом затрудняется диффузия водно-солевых комплексов из объема гранул на поверхность. Гранулы образуются из более мелких кристаллов, быстрее формируется и выстраивается их более однородная и прочная структура, поверхность гранулы также становится более однородной и плотной. Вследствие увеличения скорости формирования кристаллической структуры гранул, ее упорядочивания и уплотнения, различные примеси, аморфные и более медленно кристаллизующиеся, будут заключены внутри гранулы и выход их на поверхность будет затруднен.

Табл. 2.13 Содержание фтора и кремния на поверхности гранул ДАФ с добавками MgO и без

Содержание фтора и кремния на поверхности гранул ДАФ	Образцы ДАФ			
	№ 1 без добавки MgO	№ 2 без добавки MgO	№3 с добавкой MgO	№4 с добавкой MgO
Содержание фтора, % _{масс.}	7,07	11,63	4,90	2,15
Содержание кремния, % _{масс.}	0,86	1,55	0,19	0,18

Проведенные сравнительные исследования под микроскопом гранул ДАФ показали, что гранулы с добавками магния обладают лучшей, более плотной структурой, составлены из кристаллов меньших размеров с меньшей пористостью, поверхность гранул более однородная, ровная и гладкая. Скол гранул также однороден, без видимых изъянов, что видно на рисунках 2.22, 2.23.

Исследовались также образцы ДАФ, полученные из ЭФК, произведенной из ковдорского апатита в промышленных условиях. Образцы содержали около 2 % MgO при относительно небольшой массовой доле F порядка (0,5-0,6) %, что обуславливает хорошие физические свойства этого удобрения. Результаты исследования физических свойств ДАФ из ковдорского апатита (таблица 2.14) показали, что при исходной влажности исследуемые образцы имели нулевую слеживаемость и довольно высокую прочность гранул. После увлажнения образцы также не слежались (легкая комковатость), а прочность гранул даже увеличилась на (8-22) %, что может быть объяснено присутствием в них магнийаммонийфосфатов, способных образовывать кристаллогидраты и упрочнять гранулы.

Табл. 2.14 Результаты исследований образцов ДАФ из ковдорского апатита

Образец ДАФ		№1	№2
МО NH ₃ :H ₃ PO ₄		1,54	1,71
Содержание, % _{мас.}	F _{общ.}	0,62	0,48
	MgO	1,9	2,2
	H ₂ O исходная	1,3	1,55
	H ₂ O после увлажнения	1,95	2,35
Прочность гранул, МПа	При исходной влажности	10,4	10,4
	После увлажнения	11,2	12,7
Слеживаемость, МПа	При исходной влажности	0	0
	После увлажнения	0 (легкая комковатость)	0 (легкая комковатость)

Также был проведен рентгенофазовый и химический анализ промышленного образца гранулированного ДАФ из ЭФК, произведенный из ковдорского апатита. Результаты приведены в таблицах 2.15-2.17.

Таблица 2.15 Результаты химического анализа образца ДАФ, %_{масс.}

№ п/п	P ₂ O ₅			N _{общ.}	H ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	F	SO ₄	SiO ₂
	общ.	усв.	вод.									
1	46,0	45,7	43,8	17,2	1,3	0,29	0,19	1,57	1,80	0,62	8,60	0,26
2	46,0	44,4	43,2	17,6	1,3	0,33	1,07	1,73	1,97	0,69	9,90	0,20
3	46,0	44,9	43,6	17,7	1,7	0,28	0,26	1,38	1,72	0,77	9,10	0,96
4	45,6	44,9	43,4	17,6	1,5	0,26	0,27	1,25	2,34	0,55	8,00	0,30
5	46,2	45,8		17,7	1,5							
6	46,2	45,8		17,7	1,5							
7	46,0	45,5	43,5	17,6	1,4	0,26	0,17	1,40	2,20	0,56	9,70	0,27
8	45,6	44,7	42,5	17,7	1,6	0,27	0,48	0,90	2,19	0,57	10,00	0,38
Среднее	46,0	45,2	43,4	17,6	1,5	0,28	0,41	1,37	2,04	0,62	9,22	0,40

Таблица 2.16 Результаты рентгенофазового анализа образца ДАФ

Исследуемый образец		$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ TVA-27		$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ TVA-26		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ TVA-221		$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ TVA-81	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
8,8	5							8,8	100
5,6	90	5,57	73						
5,35	80			5,32	100	5,31	14		
5,22	5					5,22	27		
5,05	100	5,05	100						
4,95	70	4,34	63						
4,72	3							4,72	29
4,40	20					4,39	63	4,38	2
4,38	30					4,33	180		
4,15	40							4,20	24
4,1	30	4,13	40						
4,0	30	4,00	30						
3,9	25					3,89	35		
3,78	60	3,78	50	3,75	64				
3,68	10	3,67	10						
3,44	30	3,43	20						
3,38	20	3,37	20						
3,22	50	3,22	65						
3,20	20	3,19	9					3,23	3
3,15	80	3,14	45			3,14	30		
3,08	80			3,08	89				
3,06	80	3,06	45	3,06	18	3,06	54		
3,00	10					3,00	23		
2,89	5	2,88	5					2,92	42
2,82	40	2,82	25					2,80	50
2,80	40	2,80	30						
2,65	30			2,65	18	2,65	15		
2,54	50	2,54	35						
2,47	30	2,47	15					2,50	19
2,44	10	2,43	9						
2,40	3					2,40	3	2,40	8
2,37	15	2,37	5	2,37	29				
2,32	5	2,31	7			2,32	17	2,33	5
2,30	15	2,30	13			2,31	18		
2,27	3	2,27	1					2,28	11
2,19	3					2,19	8		
2,17	5	2,17	1			2,17	14		
2,13	3	2,13	3					2,12	9
2,08	10	2,09	9						
2,07	8	2,07	7						
2,02	5	2,02	15	2,01	29				
1,978	5	1,974	3						
1,94	10	1,947	5						
1,918	20	1,94	13						
1,882	10	1,88	7					1,88	8
1,878	10	1,87	7						

Исследуемый образец		$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ TVA-27		$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ TVA-26		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ TVA-221		$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ TVA-81	
d, A	I, %	d, A	I, %	d, A	I, %	d, A	I, %	d, A	I, %
1,86	10	1,86	7						
1,82	3	1,82	3					1,82	3
1,775	10	1,77	5	1,775	5				
1,74	10	1,74	5			1,73	5	1,73	4

Таблица 2.17 Фазовый состав образца ДАФ из Ковдорского апатита

Наименование фаз	Содержание фаз, % _{масс.}
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	60
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	11
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	12,7
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$	7,9
CaHPO_4	3,3
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	0,97
$\text{AlNH}_4(\text{HPO}_4)_2 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$	1,8
$\text{FeNH}_4(\text{HPO}_4)_2 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$	0,98
$\text{H}_2\text{O}_{\text{своб.}}$	1,5
Итого	99,82

Известно, что кремнефторид аммония в условиях щелочной среды гидролизуется до SiO_2 и NH_4F . Фторид аммония в качестве аддукта с фосфатами железа и алюминия часто образует соединения типа $(\text{Fe,Al})\text{NH}_4(\text{HPO}_4)_2 \times 2\text{NH}_4\text{F}$. Вследствие невысокого содержания фтора и кремния данный процесс не фиксируется. Кремнефторид аммония и фосфаты железа и алюминия условно рассчитаны с целью составления фазового баланса.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что магний содержится в ДАФ из ковдорского апатита в виде магнийаммонийфосфата $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$.

Были проведены сравнительные исследования промышленных образцов ДАФ, произведенных из упаренной ЭФК и из смеси упаренной и неупаренной ЭФК (с преобладанием последней) с добавками магния и без (таблица 2.18).

Из полученных данных следует, что ДАФ, полученный из смеси упаренной и неупаренной ЭФК с добавкой магния в количестве $\approx 0,5$ % MgO , не уступает по физическим свойствам ДАФ, приготовленному из упаренной ЭФК; эффективность кондиционирования у них также находится на одном уровне (90-100) %.

Проведенный термогравиметрический анализ образцов ДАФ из упаренной и неупаренной ЭФК с добавками и без добавок магния не выявил существенных различий между образцами (рисунок 2.24).

Табл. 2.18 Результаты исследований образцов ДАФ, произведенных из концентрированной и неконцентрированной ЭФК с добавками магния и без них

Наименование показателя	Единицы измерения	Образец неомасленного ДАФ						
		№1 из упаренной ЭФК	№2 из смеси ЭФК без добавки Mg	№3 из смеси ЭФК без добавки Mg	№4 из смеси ЭФК с добавкой Mg	№5 из смеси ЭФК с добавкой Mg	№6 из смеси ЭФК с добавкой Mg	№7 из смеси ЭФК с добавкой Mg
МО $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		1,76	1,78	1,70	1,70	1,75	1,67	1,63
MgO	%	0,10	0,12	0,11	0,7	0,52	0,58	0,48
F _{общ.}	%	0,91	2,33	2,46	2,19	2,51	2,38	2,23
H ₂ O исходная	%	1,29	0,95	0,83	1,28	1,47	1,49	0,93
H ₂ O после увлажнения	%	2,15	2,00	2,02	1,91	2,24	1,9	1,86
Статическая прочность гранул при исходной влажности d=3,0 мм	МПа	7,17	6,78	5,9	9,00	7,33	7,11	6,71
Статическая прочность гранул после увлажнения d=3,0 мм	МПа	7,18	2,9	4,36	8,26	6,68	8,34	6,22
Слеживаемость при исходной влажности	кПа	0	0	0	0	0	0	0
Слеживаемость после увлажнения	кПа	105	491	448	56	142	83	53
Слеживаемость после увлажнения и омасливания	кПа	5	–	192	6	0	2	2
Эффективность омасливания	%	95	–	57	90	100	98	96

На представленных дериватограммах отчетливо видны 2 пика, характерных для разложения $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ с потерей 1 моль NH_3 и поликонденсации $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [140].

На дериватограмме образца ДАФ с добавкой 1,5 % MgO, полученного из чистой фосфорной кислоты, исходя из пиков на кривых ДТА и ДТГ, можно предположить разложение $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ с удалением 1 моль H_2O в интервале температур (18-80) °С [140]. Однако, помимо разложения $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$, может происходить и удаление гигроскопической влаги.

На кривой ДТА дериватограммы образца ДАФ с добавкой 1,5 % MgO, полученного из неупаренной ЭФК, имеется перегиб в интервале (200-220) °С. Стоит отметить, что на дериватограмме аналогичного образца без добавки MgO перегиб отсутствует и поликонденсация завершается при температуре около 200 °С. Перегиб может быть связан с $\text{MgHPO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$, так как 1 моль этой соли теряет около 2,5 моль воды в интервале (140-300) °С [141].

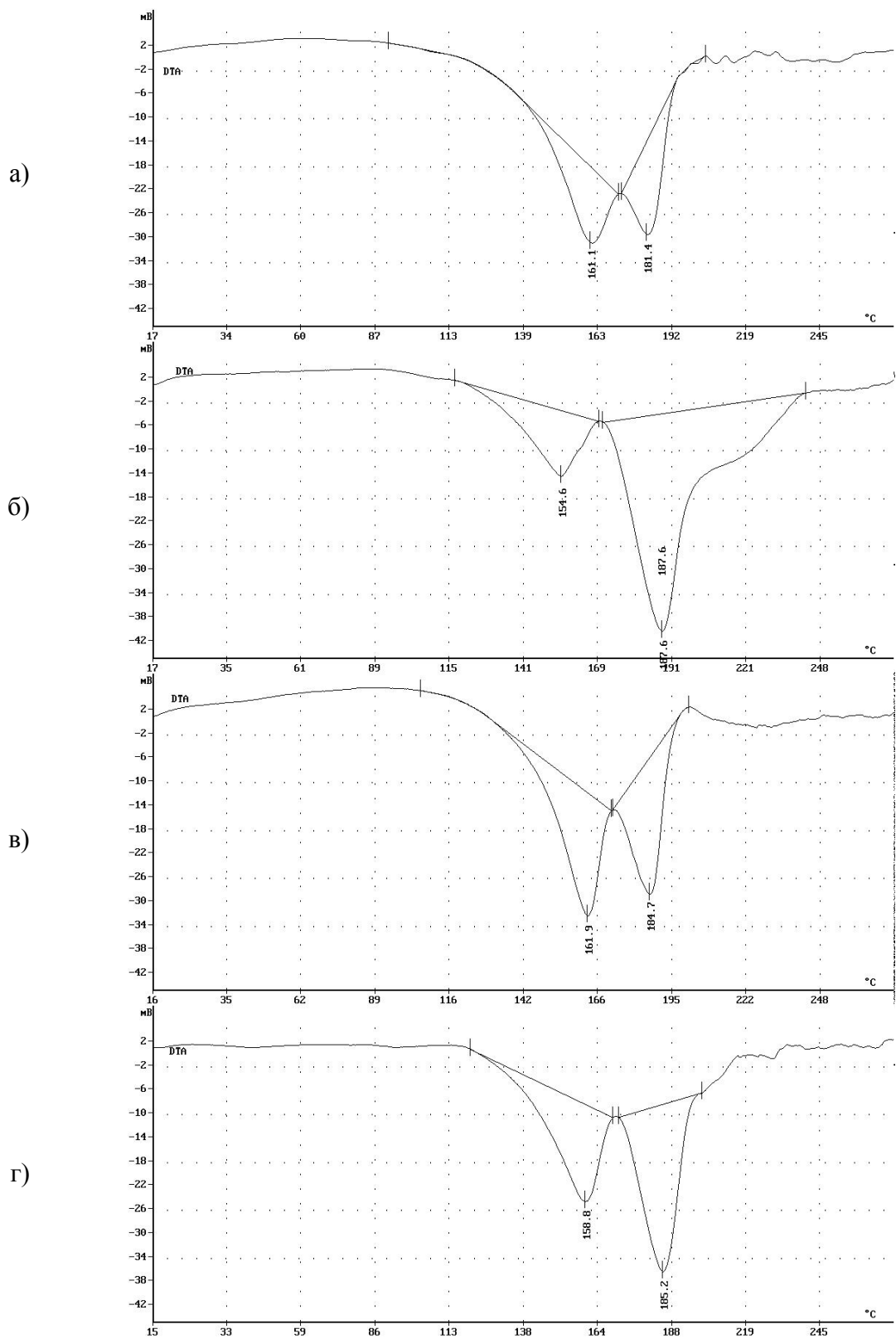


Рисунок 2.24 Кривые дифференциально-термического анализа образцов ДАФ, выполненные на дериватографе Q-1500

- а) образец ДАФ из неупаренной ЭФК
- б) образец ДАФ из неупаренной ЭФК с добавкой 1,5 % MgO
- в) образец ДАФ из упаренной ЭФК
- г) образец ДАФ из упаренной ЭФК с добавкой 1,5 % MgO

На дериватограммах образцов ДАФ, полученных с использованием упаренной ЭФК, никаких явлений, кроме разложения $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и поликонденсации $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, не наблюдается.

Также в литературе отсутствуют сведения о термической устойчивости фтористых соединений фосфатов магния, магнийаммонийфосфатов и других комплексных соединений, включающих в себя фосфат-ион, магний, фтор и другие элементы, что не позволяет идентифицировать их на дериватограммах.

Из литературных данных известно (см. главу 1), что увеличение содержания окиси магния приводит к уменьшению содержания водорастворимого фтора в ДАФ в результате образования соединений типа $\text{MgNH}_4\text{HPO}_4\text{F}$. Проведенные в данной работе исследования образцов ДАФ, приготовленных из ЭФК из хибинского апатита с добавками магния и без, подтвердили, что доля водорастворимого фтора в удобрении уменьшается с ростом содержания MgO (рисунок 2.25).

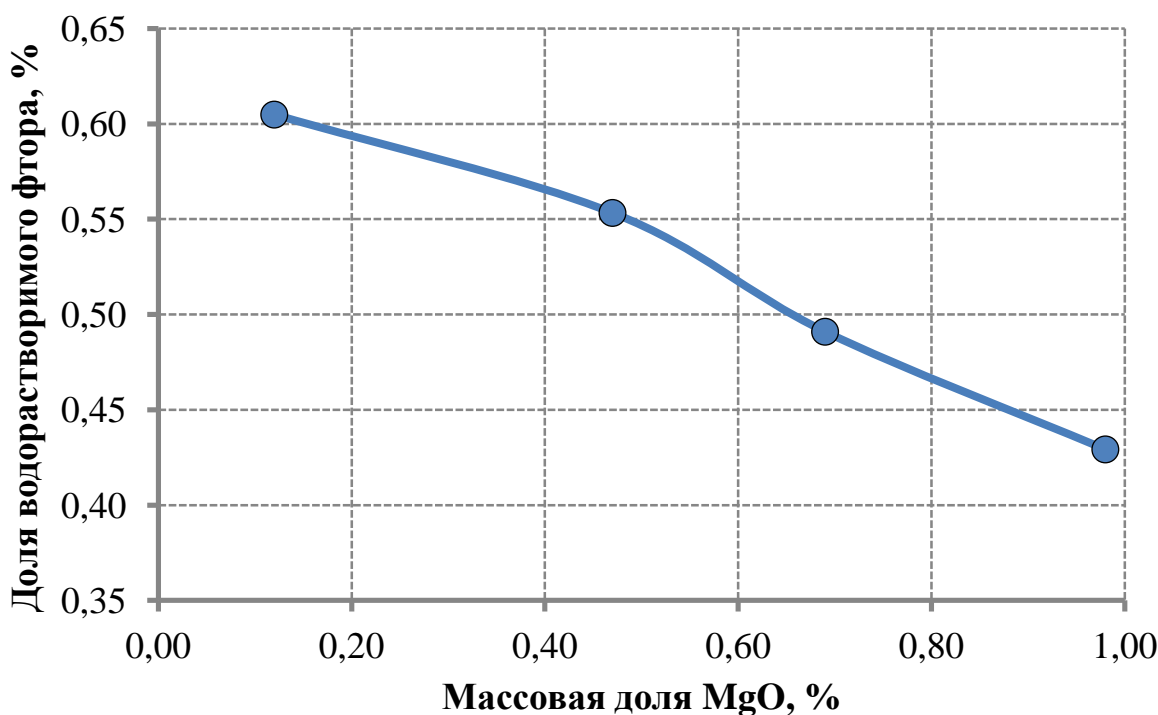
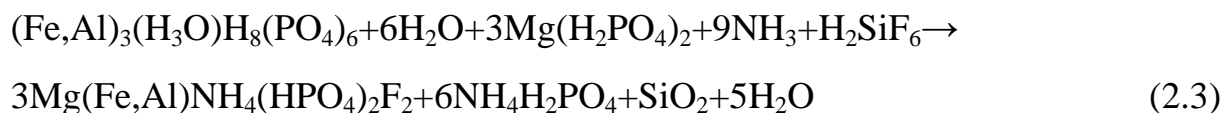


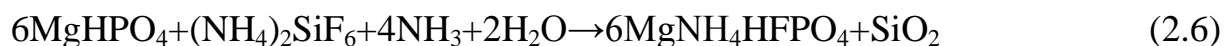
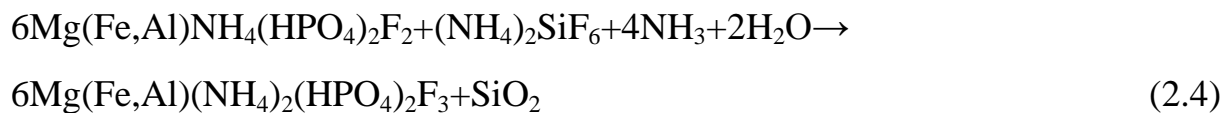
Рисунок 2.25 Зависимость доли водорастворимого фтора ($F_{\text{вод.}}/F_{\text{общ.}}$) в ДАФ от содержания в нем магния (для образцов ДАФ с содержанием фтора на уровне 2,5 %)

В аммонизированных пульпах соединения магния связывают соединения фтора в водонерастворимые комплексы (см. главу 1):



В отличие от гелеобразных фторфосфатов железа, алюминия и аммония, соединение $Mg(Fe,Al)NH_4(HPO_4)_2F_2$ хорошо кристаллизуется.

В процессе дальнейшей аммонизации образуются соединения типа $Mg_n(Fe,Al)(NH_4)_2(HPO_4)_2F_{2n+1}$ и фторидфосфат магния и аммония:



Водонерастворимые, мелкодисперсные, хорошо закристаллизованные сложные фторфосфаты магния, железа, алюминия и аммония не только связывают водорастворимый фтор, но также служат затравкой и ускоряют процесс кристаллизации, способствуя образованию гранул с прочной мелкокристаллической структурой.

Было проведено тестирование двух промышленных образцов ДАФ из неупаренной ЭФК с добавкой и без добавки магния. Тестирование проводилось на генераторе изотерм сорбции Vapor Sorption Analyzer (рисунок 2.26).



Рисунок 2.26 Генератор изотерм сорбции Vapor Sorption Analyzer фирмы Decagon Devices

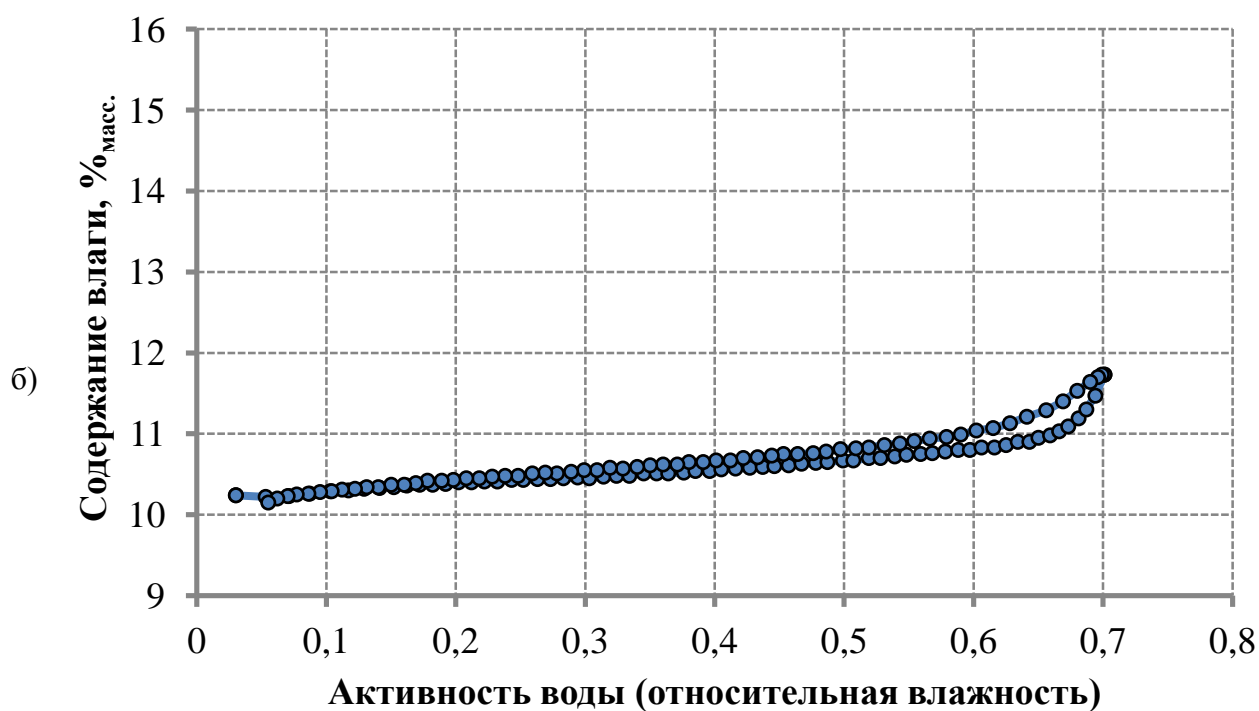
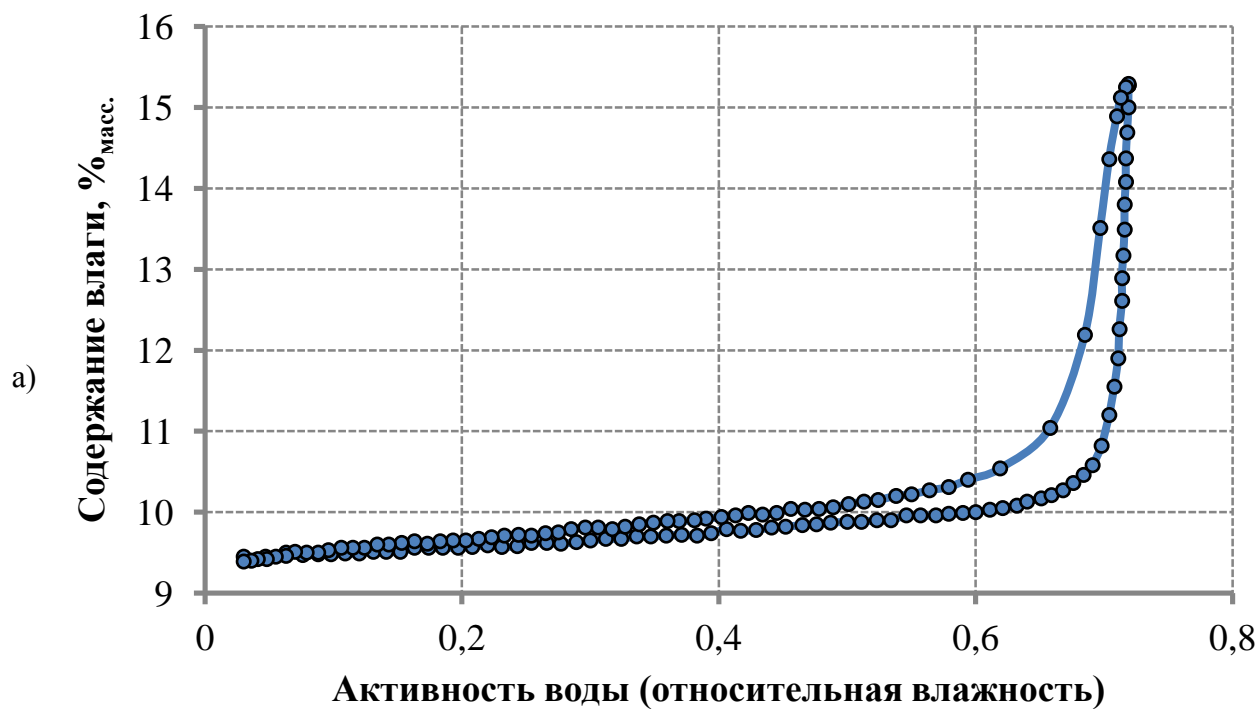


Рисунок 2.27 Изотермы сорбции образцов ДАФ

а) Без добавки магния (образец №1); б) С добавкой 0,7 % MgO (образец №2)

Условия тестирования:

1) Образец №1 (без добавки магния):

- Тип изотермы: полная адсорбция-десорбция;
- Температура: 25 °С;
- Скорость потока носителя: 40 мл/мин;

- Минимальная влажность потока носителя: 3 % RH;
- Максимальная влажность потока носителя: 72 % RH;

2) Образец №2 (с добавкой 0,7 % MgO):

- Тип изотермы: полная адсорбция-десорбция;
- Температура: 25 °С;
- Скорость потока носителя: 40 мл/мин;
- Минимальная влажность потока носителя: 3 % RH;
- Максимальная влажность потока носителя: 70 % RH;

Результаты испытания представлены на рисунке 2.27. Перед проведением тестирования образцы были размолоты.

Представленные изотермы сорбции двух образцов принципиально различаются между собой: на кривой образца №1 (без добавки магния) видно несоответствие кривых адсорбции и десорбции (гистерезис), что объясняется наличием в образце мезопор размером от 2 до 50 нм. На кривой образца №2 (с добавкой 0,7 % MgO) петля гистерезиса практически отсутствует. Это говорит о том, что добавка магния значительно снижает пористость.

На основании данных рентгенофазового и химического анализа установлен фазовый состав ДАФ из неупаренной ЭФК с добавкой соединений магния (таблица 2.16).

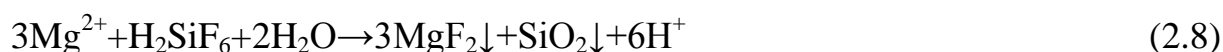
Таблица 2.16 Фазовый состав образцов ДАФ из неупаренной ЭФК с добавкой и без добавки соединений магния, %

Соединения	Образец ДАФ	
	Без добавки MgO	С добавкой MgO
(NH ₄) ₂ HPO ₄	74	74
NH ₄ H ₂ PO ₄	8,3	8,3
(NH ₄) ₂ SO ₄	8,5	8,3
CaHPO ₄	3,0	–
CaF ₂	–	1,95
SiO ₂ гель	1,0	1,0
HN ₄ AlHPO ₄ F ₂	1,6	–
HN ₄ FeHPO ₄ F ₂	1,8	–
Mg(NH ₄) ₂ (HPO ₄) ₂ ×4H ₂ O	–	1,8
Mg(Al,Fe)NH ₄ (HPO ₄) ₂ F ₂	–	3,6
NH ₄ F	0,6	–
Всего	98,8	98,95

Столь значительное влияние примесей фтора и магния на свойства удобрения не может быть объяснено только за счет изменения их содержания в

ДАФ ввиду того, что оно изменяется очень незначительно (особенно в случае магния). Наличие фтора и кремния в растворах ЭФК приводит к образованию кремнефтористоводородной кислоты. В случае наличия в кислоте ионов натрия или калия, в первую очередь образуются малорастворимые осадки Na_2SiF_6 и K_2SiF_6 , которые достаточно устойчивы в кислой среде. Гексафторсиликаты (кремнефториды) щелочных металлов натрия и, особенно, калия малорастворимы и гидролизуются с образованием фторидов натрия и калия, двуокиси кремния SiO_2 только в слабо-кислой или щелочной среде.

В случае значительного содержания кремнефтористоводородной кислоты и наличия определенных количеств солей магния в растворах ЭФК возможно образование более растворимого, чем кремнефториды натрия и калия, гексафторсиликата магния MgSiF_6 , который тоже гидролизуется с образованием фторидов магния MgF_2 и SiO_2 , но гораздо быстрее, чем кремнефториды натрия и калия. На этом процессе основано промышленное получение фторидов магния MgF_2 по схемам:



На стадии аммонизации растворов ЭФК при наличии избыточного количества кремнефтористоводородной кислоты (кроме уже образовавшихся кремнефторидов натрия, калия и магния) идет активное образование кремнефторида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Кремнефторид аммония достаточно хорошо растворим, в отличие от кремнефторидов щелочных металлов не выпадает в осадок и достаточно устойчив в кислой среде. В условиях производства МАФ и его гранулирования кремнефториды щелочных металлов и аммония сохраняют свою устойчивость.

В процессе дальнейшей аммонизации ЭФК (например, в условиях производства ДАФ), то есть, в условиях повышения рН и понижения кислотности среды, в первую очередь, гидролизуеться кремнефторид аммония, как наименее устойчивое соединение, разлагающееся с образованием больших количеств фторидов NH_4F или гидрофторидов NH_4HF_2 , а также мелкодисперсной клейкой фазы SiO_2 . Наличие кремнефторидов аммония является основной причиной повышенной слеживаемости гранул удобрений МАФ и, особенно, ДАФ и уменьшения их механической прочности из-за происходящих процессов гидролиза присутствующих в гранулах кремнефторидов аммония.

В случае отсутствия или малых количеств фтора и кремния, например, в ковдорской ЭФК, образование свободной кремнефтористоводородной кислоты не наблюдается. В этом случае присутствующий в больших количествах магний (до 5 %) идет на образование фосфатов, а после аммонизации на образование малорастворимых фосфатов аммония и магния $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$. Получаемые гранулы МАФ и ДАФ из ковдорского сырья характеризуются хорошими механическими свойствами, твердостью и отсутствием слеживаемости. Однако в процессе гранулирования происходит часто забивка трубопроводов из-за отложений больших количеств малорастворимого $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$. Следует отметить, что даже при наличии в ЭФК небольших количеств свободной кремнефтористой кислоты и последующей ее аммонизации, присутствие магния будет препятствовать образованию кремнефторидов аммония и способствовать образованию малорастворимых фторидов магния, образующихся в процессе гидролиза кремнефторидов магния. В результате такого воздействия магния концентрация фтора и кремния в жидкой фазе ЭФК должна существенно уменьшиться. Таким образом, определенное небольшое количество Mg может положительно сказываться на понижении концентрации кремнефтористоводородной кислоты и снижении содержания фтора в жидкой фазе ЭФК.

Экспериментально установлено, что небольшие добавки магния (0,5-0,6 % в пересчете на MgO) в виде магнезитового сырья существенно снижают концентрацию фтора в жидкой фазе ЭФК, получаемой из хибинского апатита, что положительно сказывается на физических и механических свойствах получаемых гранул ДАФ. Образующиеся малорастворимые фториды магния соосаждаются вместе со сложными малорастворимыми аммонизированными фторфосфатами железа и алюминия типа $\text{NH}_4(\text{Fe},\text{Al})\text{HPO}_4\text{F}_2$, в котором два атома Mg вероятно изоморфно замещают атомы одновалентного аммония и трехвалентного железа. Структура этого сложного осадка изучается. Достаточно, сказать, что в этом осадке содержатся значительные количества РЗЭ и щелочных металлов, а также других элементов, например, кальция и стронция. Важно отметить, что фторид магния в чистом виде не кристаллизуется в процессах с использованием сырья хибинского происхождения.

Рентгенофазовым анализом удалось обнаружить образование фторидов магния при получении ДАФ из марокканского фосфорита. В этом сырье содержалось MgO на уровне (0,5-0,6) %, то есть в 3 раза больше, чем в хибинском апатите (0,2 %). В виду отсутствия железа, РЗЭ и других

полупрозрачных оксидов, образующийся малорастворимый осадок из марокканского фосфорита имеет другую структуру, отличающуюся от аммонизированного малорастворимого фторфосфатного осадка, получаемого из хибинского апатита. На рентгенограмме нерастворимого осадка, полученного из ДАФ марокканского сырья, отчетливо видны линии, относящиеся к фториду магния MgF_2 .

Установлено, что оптимальная добавка Mg 0,5 % соответствует уровню содержания магния в марокканском сырье. Дальнейшее повышение содержания магния нецелесообразно, так как это приводит к уменьшению текучести аммонизированной пульпы и проявлению тех недостатков, которые являются свойственными для ДАФ, получаемого из ковдорского сырья, к тому же, как известно из литературных источников, при увеличении содержания магния свыше 1-2 % MgO образуются более крупные затравочные кристаллы соединений магния (смотри раздел 1.3), что может ухудшить кристаллизацию фосфатов аммония при гранулировании.

Альтернативным способом введения магния в процесс получения ДАФ из хибинского апатита может являться смешение флотоконцентратов хибинского и ковдорского сырья, которое успешно применялось на Воскресенском химкомбинате в доперестроечные времена. Однако, химизм и механизм влияния магния на повышение качества ДАФ и МАФ до настоящего времени оставался не известным и не исследованным.

В результате проведенного комплекса физико-химических и технологических исследований в данной работе впервые установлен механизм влияния добавок магния на снижение содержания фтора в жидкой фазе ЭФК и снижение концентрации кремнефторидов аммония при получении ДАФ из неупаренной и недостаточно обесфторенной ЭФК.

Таким образом, соединения фтора и магния влияют в первую очередь на структуру гранул ДАФ, а через нее и на физико-химические и физико-механические свойства удобрений (в т.ч. и на слеживаемость и статическую прочность гранул). Соединения фтора, как уже указывалось выше, повышают вязкость пульпы и требуют увеличения ее влажности для сохранения текучести. Кроме того, присутствие фторида аммония повышает растворимость продуктов аммонизации ЭФК, снижая степень пересыщения, и препятствует кристаллизации диаммонийфосфата.

Все это позволяет заключить, что увеличение содержания фтора в исходной ЭФК препятствует протеканию процесса массовой кристаллизации

при гранулировании, увеличивает время кристаллизации и размер образующихся кристаллов. В результате этого снижается количество фазовых контактов между кристаллами, структура гранул становится более пористой и менее прочной, увеличивается подвижность водно-солевых комплексов и диффузионный перенос вещества. Все это ухудшает свойства ДАФ, снижает статическую прочность гранул и увеличивает слеживаемость удобрений.

В случае присутствия соединений магния все происходит по-другому. При относительно небольшом содержании фтора и повышенном содержании магния в исходной ЭФК (при использовании ковдорского апатита) при аммонизации магний образует магнийаммонийфосфат $MgNH_4PO_4 \times H_2O$ – соединение, нерастворимое в воде, образующееся в виде мелкодисперсных кристаллов, работающих как затравка, дающая центры кристаллизации, способствующая образованию гранул с мелкокристаллической структурой, обладающих большой плотностью и прочностью и хорошими физико-механическими свойствами. Образование магнийаммонийфосфатами кристаллогидратов дополнительно связывает воду, локально повышает степень пересыщения растворов, что еще более ускоряет кристаллизацию и способствует образованию множества мелких, прочно связанных между собой кристаллов. В случае производства ДАФ с использованием неупаренной ЭФК из хибинского апатита с повышенным содержанием фтора и при введении магнийсодержащей добавки магний образует с фтором сложные фторфосфаты типа $Mg(Al,Fe)NH_4(HPO_4)_2F_2$, $Mg_n(Al,Fe)(NH_4)_2(HPO_4)_2F_{2n+1}$, $MgNH_4HFPO_4$. При этом также возможно образование магнийаммонийфосфатов и подобных им кристаллогидратов. Фторфосфаты магния, алюминия, железа и аммония, которые связывают водорастворимый фтор в нерастворимые соединения, представляют собой также водонерастворимые, мелкодисперсные (смотри раздел 1.3), хорошо закристаллизованные соединения, которые, наряду с магнийаммонийфосфатами, служат хорошей затравкой, ускоряя процесс кристаллизации, способствуя образованию гранул с прочной мелкокристаллической структурой и хорошими физико-химическими и физико-механическими свойствами. Приведенные на рисунках 2.8, 2.9, 2.22, 2.23 результаты микроскопических исследований полностью подтверждают предложенный в данной работе механизм влияния содержания фтора и магния на свойства ДАФ.

По результатам проделанных работ предложено использовать магнийсодержащие добавки (магнезит, брусит) для улучшения свойств

удобрений на основе фосфатов аммония. Получен патент РФ №RU2471756С1 «Способ снижения слеживаемости удобрений на основе фосфатов аммония».

Основные результаты исследований, приведенных в данной главе, изложены в работах [119-129].

2.5 Выводы

Проведенными и представленными в главе 2 исследованиями установлено:

1) Для обеспечения низкой слеживаемости и высокой статической прочности гранул ДАФ доля упаренной ЭФК в исходной смеси кислот должна составлять не менее 30 %.

2) Увеличение содержания фтора в ДАФ увеличивает слеживаемость удобрения и снижает статическую прочность гранул.

3) Добавка соединений магния до уровня ~0,5 % MgO, наоборот, увеличивает статическую прочность гранул и резко снижает слеживаемость ДАФ, как бы нейтрализуя действие фтора.

4) Предложен механизм, объясняющий влияние содержания фтора и магния в ДАФ на физико-химические и физико-механические свойства удобрения через их воздействие на структуру образующихся гранул.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ НОРМ ОПТИМАЛЬНОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА ПРОИЗВОДСТВА ДАФ ИЗ НЕКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ЭФК

Получение ДАФ из неконцентрированной ЭФК имеет свою специфику, связанную с влиянием концентрации исходной ЭФК и содержащихся в ней примесей на производительность, качество удобрений и удельные расходы сырья и энергоресурсов. Поэтому очень важно определить значение технологических параметров, при которых процесс производства ДАФ может быть осуществлен в оптимальном (с точки зрения качества продукции, производительности, снижения расходных норм по сырью и энергетике и соблюдения норм экологии) режиме в данных условиях.

3.1 Разработка оптимальных технологических норм производства ДАФ из неконцентрированной ЭФК

Большое значение имеет концентрация исходной ЭФК, которая в значительной степени определяет не только производительность технологической системы, удельные расходные нормы энергоресурсов и себестоимость продукции, но и свойства удобрений. В предыдущей главе была определена доля упаренной ЭФК в смеси кислот, которая должна составлять не менее 30% от общего количества P_2O_5 . При этом содержание P_2O_5 в смеси кислот составит примерно (40-41) %, с учетом разбавления абсорбционной жидкостью (36-38) %.

Большое значение имеет также мольное отношение (МО) $NH_3:H_3PO_4$ в пульпе и соответственно в готовом продукте. Если на первой ступени нейтрализации (при двухступенчатой схеме аммонизации ЭФК) оптимальное значение МО составляет $1,4 \pm 0,05$, исходя из условий максимальной подвижности пульпы, то на второй ступени нейтрализации (трубчатый реактор ТР) и в готовом продукте оптимальное МО определяется другими факторами, в том числе и физическими свойствами удобрений. Исследовалась слеживаемость образцов ДАФ с различным МО, полученных при проведении опытно – промышленных испытаний из смесей упаренной и неупаренной ЭФК по схеме с аппаратами БГС. Результаты представлены на рисунке 3.1; по ним можно сделать вывод, что наименьшее значение слеживаемости соответствует МО $\sim 1,7$.

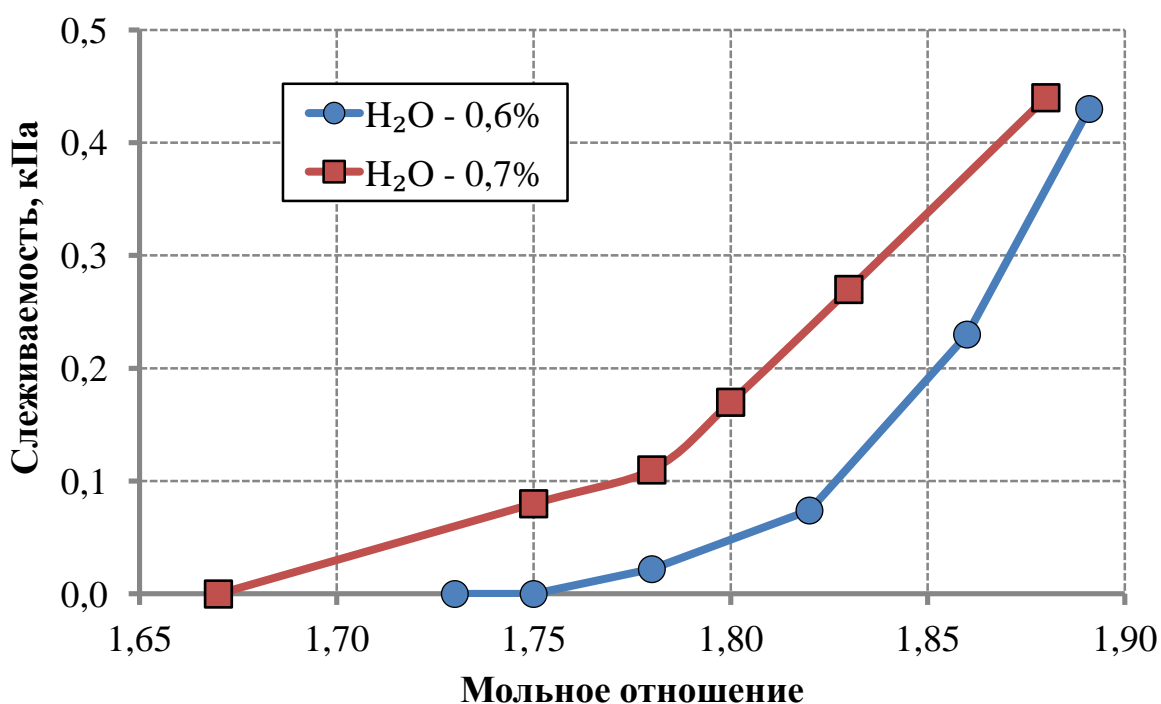


Рисунок 3.1 Зависимость слеживаемости ДАФ от мольного отношения (МО) $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ при различных значениях влажности удобрения

При увеличении МО $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ в пульпе более 1,75 снижается ее влажность и растворимость фосфатов аммония, повышается количество мелких гранул, образующихся непосредственно из пульпы. Эти гранулы недостаточно закристаллизованы, а зачастую и аморфны [130], так как размер капель, из которых они образуются, больше величины пленки на грануле, а время пребывания мелочи в БГС, по литературным данным, значительно меньше, чем крупных гранул, как из-за отдува теплоносителем [132], так и из-за особенностей движения материала во вращающемся барабане с подъемно-лопастной насадкой [131]. Дальнейшее повышение МО (более 1,8) приводит к увеличению разложения диаммонийфосфата при гранулировании и сушке. Это, в свою очередь, разрушает структуру гранул, делая ее более пористой и проницаемой для водно-солевых комплексов и менее прочной. В результате увеличивается слеживаемость ДАФ. Понижение МО до значений менее 1,65 также отрицательно влияет на процесс производства ДАФ (увеличивает зарастание внутренней насадки БГС), на качество ДАФ (снижает содержание азота ниже допустимых пределов) и на физические свойства удобрений, т.к. увеличивает слеживаемость ДАФ из-за торможения процесса кристаллизации при гранулировании вследствие снижения степени пересыщения.

От величины МО зависит также количество аммиака, выделяющегося в газовую фазу при нейтрализации, гранулировании и сушке. Нами определялось

содержание аммиака в отходящих газах от БГС после первой ступени очистки в зависимости от МО в продукте. Результаты представлены на рисунке 3.2.

По данным графика видно, что с точки зрения уменьшения содержания аммиака на выхлопе следует поддерживать МО в ДАФ также на уровне $\sim 1,7$.

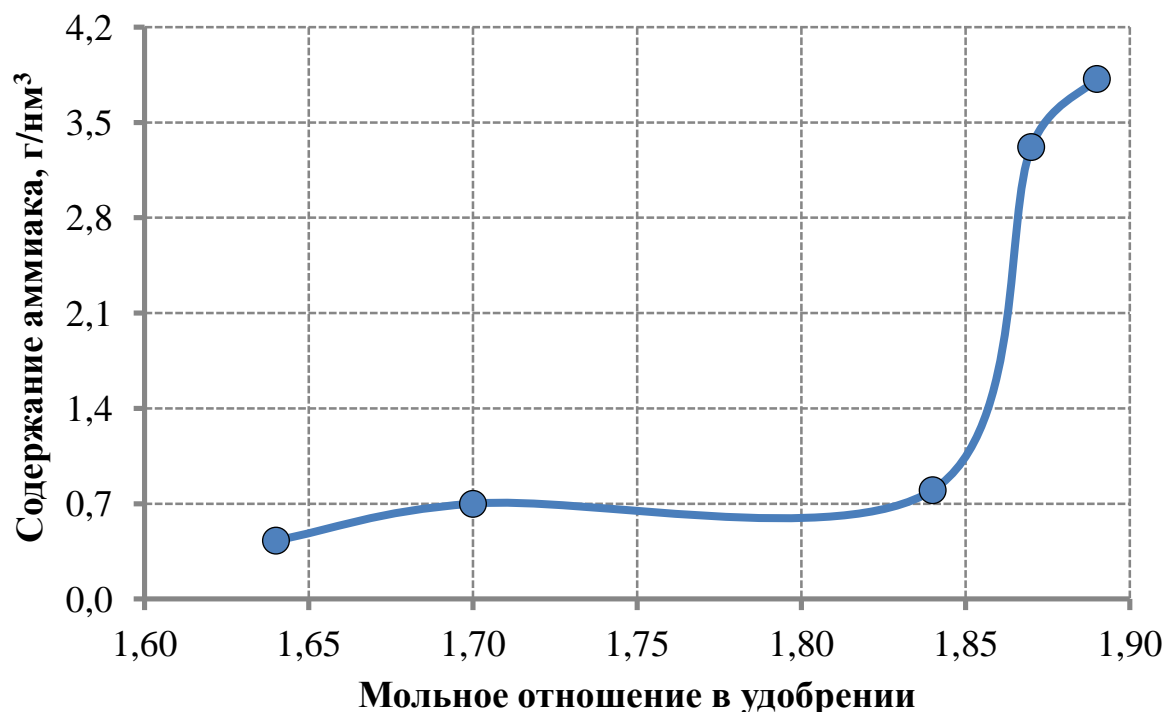


Рисунок 3.2 Зависимость содержания NH_3 в отходящих газах БГС от МО в ДАФ

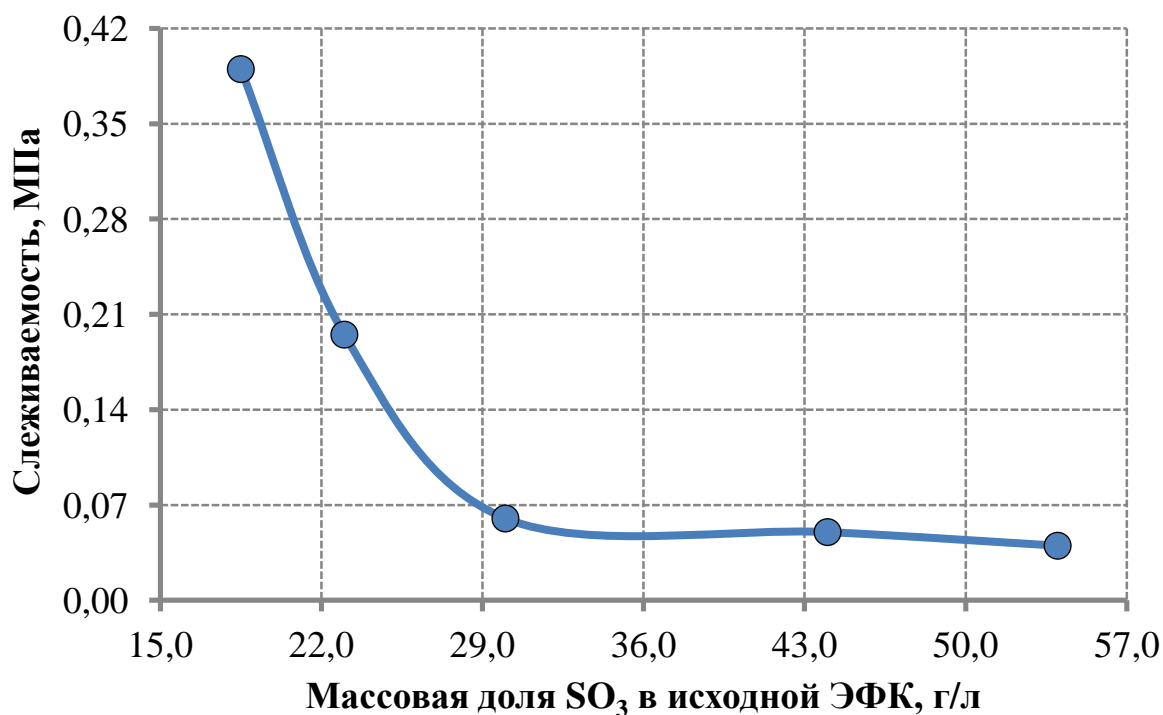


Рисунок 3.3 Зависимость слеживаемости ДАФ от массовой доли SO_3 в исходной ЭФК

Важным с точки зрения обеспечения хороших физических свойств удобрения является введение небольшого количества серной кислоты в смесь ЭФК перед аммонизацией. Использование сульфата аммония в качестве добавки, улучшающей физико-механические свойства некоторых удобрений известно из литературных источников. На рисунке 3.3 представлена зависимость слеживаемости ДАФ от массовой доли SO_3 в фосфорной кислоте. Из данных рисунка 3.3 видно, что для снижения слеживаемости достаточно поддерживать содержание SO_3 в исходной смеси ЭФК на уровне (35-40) г/л, что в наших условиях обеспечивается дополнительной подачей серной кислоты в исходную смесь кислот в количестве примерно $1 \text{ м}^3/\text{час}$ (на производительность технологической системы (35-40) тонн физ. массы/час).

На физические свойства ДАФ значительное влияние оказывает температура, при которой происходит гранулирование и сушка удобрений в БГС. От величины этого показателя зависит не только влажность готового продукта, но и структура образующихся гранул. При снижении температуры газа на выходе из БГС снижается прочность гранул и увеличивается слеживаемость ДАФ (рисунок 3.4).

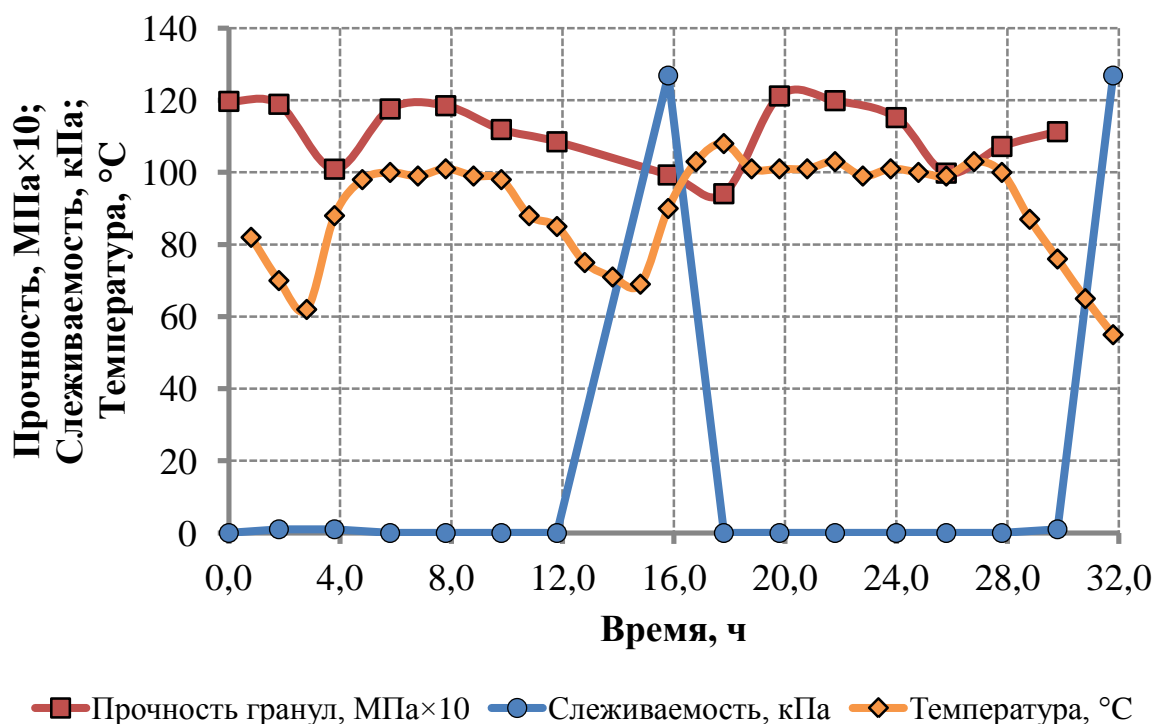


Рисунок 3.4 Зависимость прочности и слеживаемости ДАФ от параметров технологического процесса гранулирования и сушки

Исследовалась слеживаемость промышленных образцов ДАФ, однородных по грансоставу (содержание фракции меньше 2 мм (9,85-11,23) % , $D_{экр.}$ (3,7-4,0) мм); МО (1,68-1,75) и массовой доле влаги (0,47-0,54) % при разных

значениях температуры теплоносителя на выходе из БГС. Результаты исследований представлены на рисунке 3.5. Из приведенных данных следует, что минимальные значения слеживаемости соответствуют температурному интервалу газов на выходе из БГС (95-100) °С.

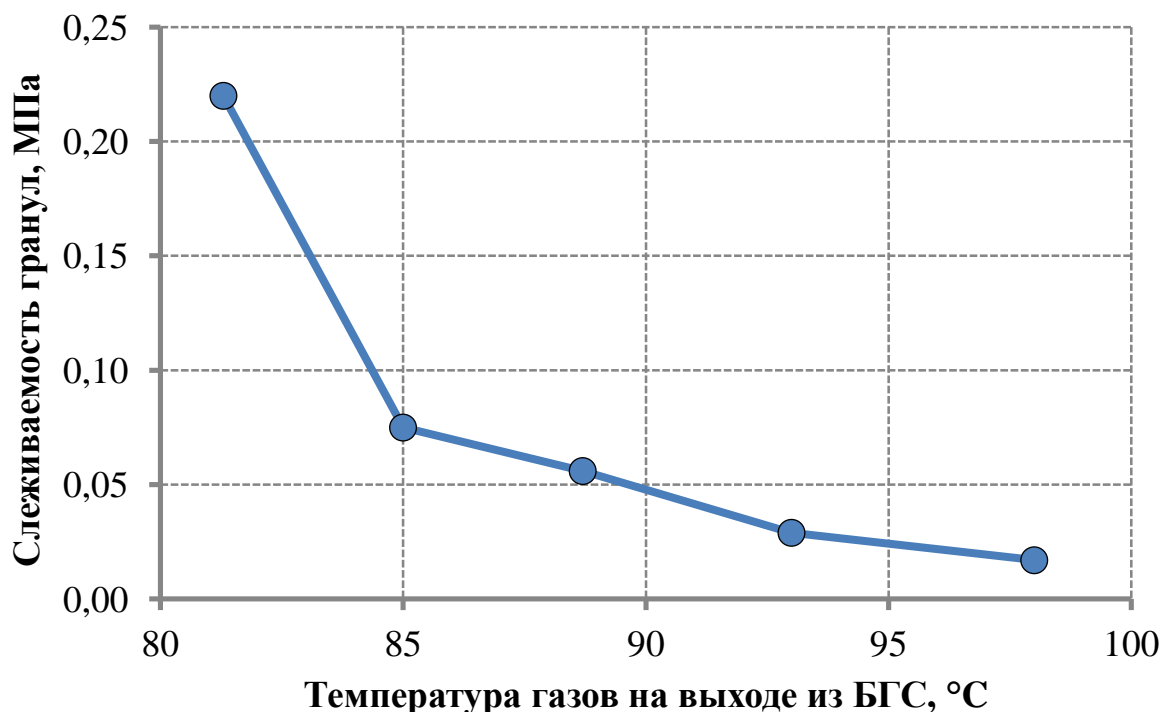


Рисунок 3.5 Зависимость слеживаемости ДАФ от температуры газов на выходе из БГС

При температуре выше 100 °С возможно увеличение степени и скорости разложения ДАФ, увеличение содержания аммиака в отходящих газах и связанное с разложением ухудшение структуры и свойств гранул удобрения. Температурному интервалу (95-100) °С отходящих газов примерно соответствует температура газов на входе в БГС (400-500) °С при выпуске ДАФ.

При гранулировании и сушке удобрений в БГС может происходить периодическое изменение гранулометрического состава шихты (измельчение-укрупнение), а также связанное с этим изменение количества ретура и готового продукта.

При гранулировании в БГС происходит как наслаивание пульпы на поверхность существующих гранул (рост по поверхности), так и образование новых мелких гранул из капель пульпы. При определенном качестве и распыле пульпы, а также режиме сушки, процесс гранулирования устойчив. Но при распыливании пульпы в крупном ретуре увеличивается длина свободного пролета капель, что приводит к увеличению образования мелких гранул

непосредственно из пульпы. В результате со временем содержание мелкой фракции в ретуре увеличивается, что приводит к уплотнению завесы, уменьшается длина свободного пролета капли, начинается рост гранул по поверхности, гранулы укрупняются, и при достаточном их увеличении образование мелочи из капель возобновляется [133]. Все это приводит к периодическим колебаниям грансостава шихты и готового продукта, а также количества ретура. При этом при измельчении происходит накопление ретура, а при укрупнении наоборот, ретур снижается. Вследствие этого происходит колебание количества выходящей из БГС шихты, оборудование узлов отсева-дробления и охлаждения, а также транспортные средства работают тоже в колеблющемся режиме, что приводит к их преждевременному выходу из строя.

Эти процессы оказывают влияние на гранулирование и на свойства получаемых удобрений. При таком ведении процесса гранулирования происходят значительные колебания как основных потоков (ретур, готовый продукт), так и качественных показателей и свойств удобрений.

Для уменьшения этих колебаний, выравнивания процессов гранулирования, стабилизации качества и свойств ДАФ необходимо поддерживать в шихте постоянную концентрацию мелких частиц, прошедших цикл полной кристаллизации. Это может быть достигнуто за счет стабилизации количества и качества внешнего ретура.

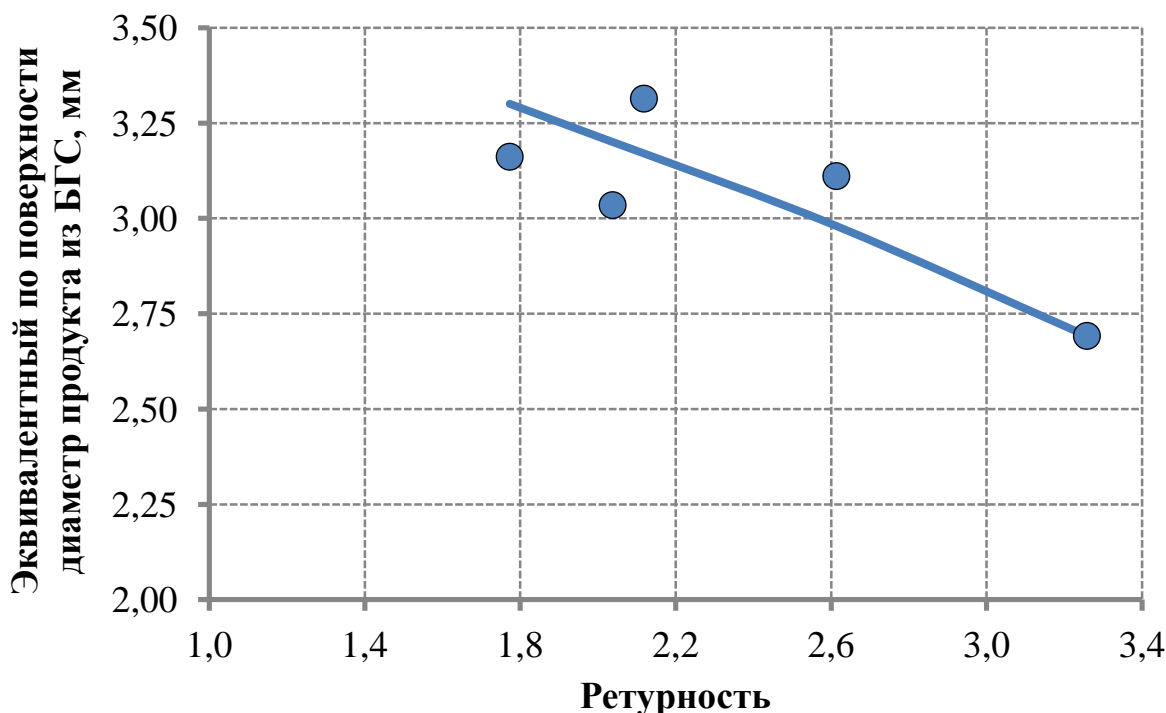


Рисунок 3.6 Зависимость эквивалентного диаметра гранул ДАФ от ретурности

Исследовалась зависимость эквивалентного диаметра гранул ДАФ от ретурности (рисунок 3.6).

В качестве эталона выбран ДАФ, произведенный из полностью упаренной ЭФК на технологических системах с аппаратами БГС, обладающий хорошими физическими свойствами. Эквивалентный диаметр этого продукта составляет (3,1-3,2) мм. Из данных рисунка 3.6 следует, что ретурность (по внешнему ретуру) в нашем случае должна составлять 2,0-2,5.

Слеживаемость удобрений зависит также от их влажности, что хорошо известно из литературных источников [17]. С увеличением содержания влаги в удобрении слеживаемость значительно увеличивается. Особенно большое значение имеет содержание влаги в поверхностном слое. В данной работе исследовалась слеживаемость промышленных образцов ДАФ из неупаренной ЭФК с различным содержанием влаги, результаты представлены на рисунке 3.7.

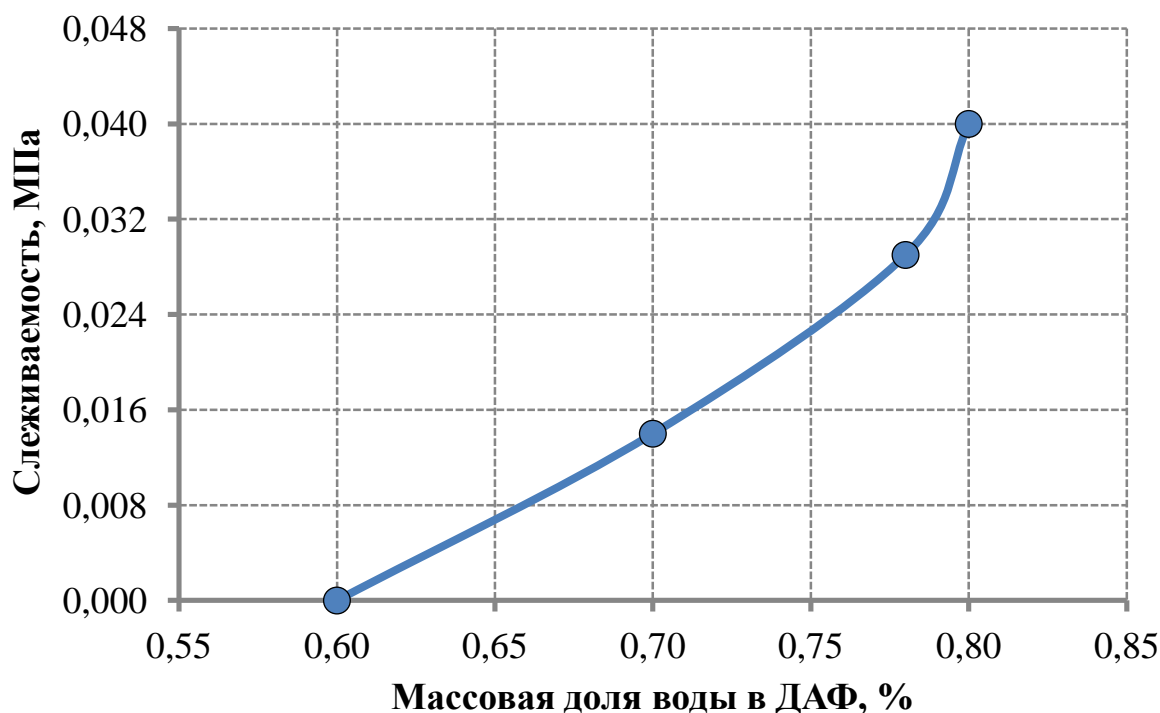


Рисунок 3.7 Зависимость слеживаемости ДАФ от массовой доли воды при МО 1,73-1,75

Из приведенных данных видно, что несмотря на то, что нормативной документацией на ДАФ разрешается массовая доля воды в нем не более 1,8 %, для этого вида удобрения, произведенного из смеси неупаренной и упаренной ЭФК с преобладанием доли первой (~70 % от общей P_2O_5) и содержащего около 2 % фтора, рекомендуется поддерживать влажность готового продукта не более 0,7 % для обеспечения его физических свойств на приемлемом уровне.

При улучшении физических свойств удобрений и упрочнении структуры гранул за счет введения модифицирующих добавок содержание воды в ДАФ может быть увеличено до 1,0 % и более (см. главу 2).

Грансостав ДАФ также влияет на его слеживаемость. Проведенными исследованиями было установлено, что слеживаемость гранул ДАФ размером менее 2 мм в 1,8-4,4 раза выше слеживаемости продукта с размером гранул (2-5) мм. Поэтому содержание фракции менее 2 мм в готовом ДАФ должно составлять не более 5 %. Рекомендуемое содержание фракции (2-5) мм – не менее 95 %.

Для гарантирования обеспечения рассыпчатости, снижения слеживаемости и пылимости применяется поверхностная обработка гранул удобрений кондиционирующими смесями – препаратами, содержащими амины жирных кислот. В рамках этой работы были выполнены исследования слеживаемости промышленных образцов ДАФ с разной нормой нанесения кондиционирующей смеси (рисунок 3.8). Из данных рисунка 3.8 видно, что оптимальная норма нанесения кондиционирующей смеси с содержанием 6 % аминов для ДАФ составляет 4 кг/тонну физ. массы.

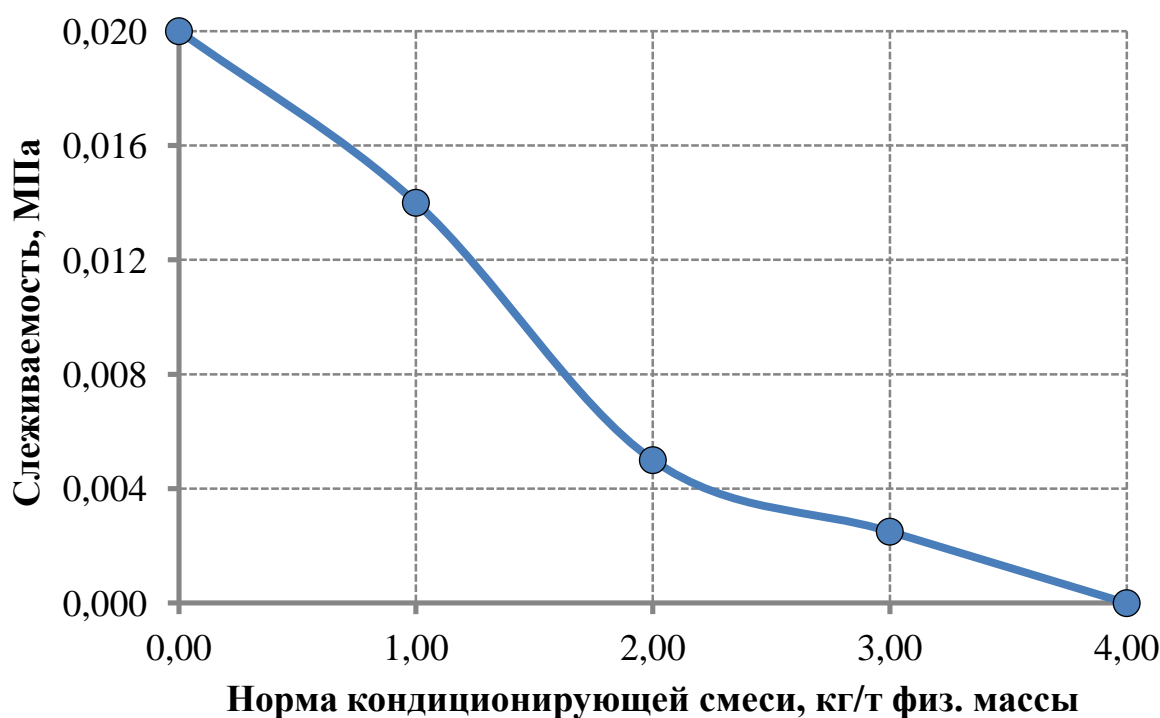


Рисунок 3.8 Зависимость слеживаемости ДАФ от нормы кондиционирующей смеси (6 % аминов) для ДАФ с МО 1,75 и влажностью 0,7 %

Большое значение имеет производительность технологической системы (ТС), т.к. она не должна быть меньше определенного значения, позволяющего вести процесс по замкнутой (бессточной) схеме, предполагающей эффективную

газоочистку и полную переработку абсорбционной жидкости. И опытным, и расчетным путем было установлено, что в данных условиях минимальная нагрузка (производительность) технологической системы (ТС) составляет примерно 35 тонн физ. массы/час. При работе на меньших нагрузках будет проблематично провести очистку отходящих газов до требуемого уровня, обеспечивающего соблюдение норм ПДВ и ПДК и полностью переработать абсорбционную жидкость, исключив из схемы стоки.

При выполнении данной работы была разработана методика расчета производительности, исходя из расхода кислоты, достаточного для поглощения выделяющегося в газовую фазу аммиака. Влагосъем, просок аммиака из БГС и пропорциональный ему расход кислоты, т.е. производительность, взаимосвязаны через расход теплоносителя. Расход отработанного сушильного агента (ОСА) и технологически необходимое, т.е. равновесное с выгружаемым продуктом, содержание аммиака в нем определяют абсолютное количество аммиака, поступающего в абсорбцию. Аммонизация кислоты в этом узле с точки зрения сохранения текучести пульпы в производстве фосфатов аммония ведется до мольного отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4=0,4$. Отсюда считается расход действующего вещества в кислоте (P_2O_5) и производительность по готовому продукту. В некоторых случаях, например, при уменьшении пыли в ОСА или снижении примесей в кислоте, аммонизацию в абсорбции можно вести до $\text{MO}>0,4$. Однако порядок расчета производительности не меняется, а избыточную часть кислоты подают на первую стадию нейтрализации, например в скоростной аммонизатор-испаритель (САИ).

Методика расчета основных технологических параметров в производстве удобрительных фосфатов аммония по схеме САИ-ТР-БГС реализуется в следующей последовательности.

1) По крупности шихты и допустимому уносу в сечении разгрузочного подпорного кольца определяется максимальная скорость теплоносителя (в рабочих условиях). Зная скорость уноса частиц, не являющихся центрами гранулообразования (для минеральных удобрений $V_{\text{ун}}=(1,9-2,0)$ м/с), и диаметр БГС, получим допустимую скорость теплоносителя на полное сечение барабана и его расход $Q_{\text{воз}}$, м³/ч (воздух на дутье плюс испаренная влага) при температуре сушки (обычно $t_{\text{вых}}=(90-110)$ °С).

При этой температуре экспериментально определяется допустимое для требуемого качества продукта влагосодержание (d_2 , кг/кг с.в.) ОСА.

Тогда, расход сухого воздуха на дутье $G_{\text{с.в.}}$, кг/ч находится из уравнения:

$d_2 \times G_{c.v.} + G_{c.v.} = \rho \times Q_{\text{воз}}$, где ρ , кг/м³ – плотность воздуха при $t_{\text{вых}}$. и d_2 .

С учетом начального влагосодержания (d_1), расход атмосферного воздуха $G_{\text{атм.}} = (1 + d_1) \times G_{c.v.}$.

2) Количество влаги в ОСА из БГС $d_2 \times G_{c.v.}$, кг/ч.

3) Количество испаренной влаги в САИ и абсорбере рассчитывается из баланса по теплу химической реакции и количеству поглощенного аммиака, которое задается допустимой степенью аммонизации в этих аппаратах.

4) По свойствам продукта при температурах его сушки и кипения пульпы определяется равновесное содержание аммиака в БГС и САИ. В промышленных условиях в технологии ДАФ концентрация аммиака в газах от БГС $C_{\text{ам.}} = (13-17)$ г/нм³, от САИ – $C_{\text{ам.}} = (35-41)$ г/нм³. Общий выхлоп аммиака в абсорбцию рассчитывается с использованием данных п. 2 и 3.

5) Расход кислоты (в пересчете на 100 % действующего вещества) в абсорбцию определяют, исходя из допустимой степени ее нейтрализации. По расходу кислоты рассчитывается производительность технологической системы.

6) Количество прореагировавшего в ТР аммиака определяется как разность между количествами аммиака в продукте и поступившего в САИ и абсорбер после БГС. Количество воды, испаренной за счет тепла аммонизации в ТР, определяется из теплового баланса ТР.

7) Разница между влагой, содержащейся в ОСА, исключая влагу от сгорания топлива и испаренной в ТР, испаряется при сушке, исходя из чего рассчитывается расход топлива и температура теплоносителя на входе в БГС.

8) Исходная концентрация кислоты, поступающей в технологическую систему, вычисляется как соотношение количества действующего вещества кислоты к сумме количеств этого вещества и испаренной воды (см. п. 2 и 3). Для тех систем, в которых для орошения абсорбции от аспирации и вторых ступеней абсорбции от БГС используется вода, знаменатель вышеупомянутого соотношения нужно уменьшить на количество этой воды.

Рассчитанная по данной методике максимальная производительность для БГС диаметром 4,5 м при выпуске ДАФ составляет 49 т/ч, минимальная – 35 т/час. При нагрузке ниже минимальной нет возможности замкнуться по переработке абсорбционной жидкости, т.е. технологическая схема перестает быть бессточной.

В данной методике все параметры рассчитываются с некоторым запасом, поэтому производительность может быть скорректирована и в какие-то моменты может достигать и больших значений. Существует и ряд не всегда учитываемых факторов, которые могут снизить производительность. Но тем не менее данная методика с достаточной точностью дает возможность прогнозировать производительность технологической установки (цеха).

Для очистки газов (абсорбции) были выбраны следующие оптимальные технологические показатели:

- МО ($\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$) в абсорбционной жидкости – 0,4-0,6 (оптимально – 0,5);
- плотность абсорбционной жидкости – не более $1,4 \text{ г/см}^3$.

Верхний предел МО – 0,6 выбран из условий обеспечения подвижности абсорбционной жидкости при ее плотности до $1,4 \text{ г/см}^3$ и поддержания необходимой кислотности для эффективного улавливания аммиака. Нижний предел – не менее 0,4 выбран с учетом того, что при более высокой кислотности, как известно из литературных источников, возможно увеличение выделения (отдувки) фтористых соединений в газовую фазу. Плотность абсорбционной жидкости – не более $1,4 \text{ г/см}^3$ выбрана с учетом обеспечения ее необходимой текучести при минимальном введении дополнительной воды.

Таким образом, на основании проведенных исследований и имеющегося производственного опыта нами были разработаны следующие нормы (параметры) оптимального технологического режима производства ДАФ из неконцентрированной ЭФК на технологических системах с аппаратами БГС:

1) Исходная смесь кислот:

- массовая доля P_2O_5 – не менее 36 % (с учетом разбавления абсорбционной жидкостью);
- плотность – не менее $1,4 \text{ г/см}^3$;
- доля упаренной ЭФК – не менее 30 % от общего количества P_2O_5 ;
- дозировка дополнительного количества серной кислоты – до уровня SO_3 в исходной смеси кислот (35-40) г/л ($\sim 1 \text{ м}^3/\text{ч}$ на производительность (35-40) т/час). Количество дополнительно подаваемой серной кислоты корректируется в зависимости от массовой доли P_2O_5 и азота в готовом продукте.

2) Первая ступень аммонизации (аппараты САИ):

- мольное отношение $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ в пульпе – $1,4 \pm 0,05$;
- плотность пульпы – не менее $1,45 \text{ г/см}^3$.

- 3) Вторая ступень аммонизации (трубчатые реакторы ТР):
- расход пульпы на ТР – не менее 32 м³/ч (что соответствует нагрузке 35 т/час по готовому продукту);
 - МО NH₃:Н₃РО₄ в пульпе – 1,70±0,05.
- 4) Гранулирование и сушка в БГС:
- температура газов на входе в БГС – (400-500) °С;
 - температура газов на выходе из БГС – (95-100) °С;
 - массовая доля воды в ДАФ на выходе из БГС – не более 0,7 %.
- 5) Охлаждение продукта:
- температура ДАФ перед погрузкой – не более 45 °С.
- 6) Кондиционирование:
- норма кондиционирующей смеси – 4 кг/тонну физ. массы.
- 7) Готовый продукт (ДАФ):
- содержание питательных веществ – в соответствии с ТУ и контрактами;
 - массовая доля воды – не более 0,7 %;
 - МО NH₃:Н₃РО₄ – 1,70±0,05;
 - содержание фракции (2-5) мм – не менее 95 %;
 - содержание фракции менее 2 мм – не более 5 %;
 - содержание структурообразующей добавки (соединений магния) – 0,5 % (0,4-0,6) % MgO.
- 8) Очистка газов (абсорбция):
- МО NH₃:Н₃РО₄ в абсорбционной жидкости – 0,4-0,6;
 - плотность абсорбционной жидкости – не более 1,4 г/см³.

3.2 Результаты внедрения оптимального технологического режима

Реализация данного оптимального технологического режима на ООО «Балаковские минеральные удобрения» полностью подтвердила его высокую эффективность.

На рисунках 3.9, 3.10 представлены относительное изменение часовой производительности технологической системы (рисунок 3.9) и удельных расходных норм по аммиаку и энергоресурсам в первые месяцы после внедрения этого режима (рисунок 3.10).

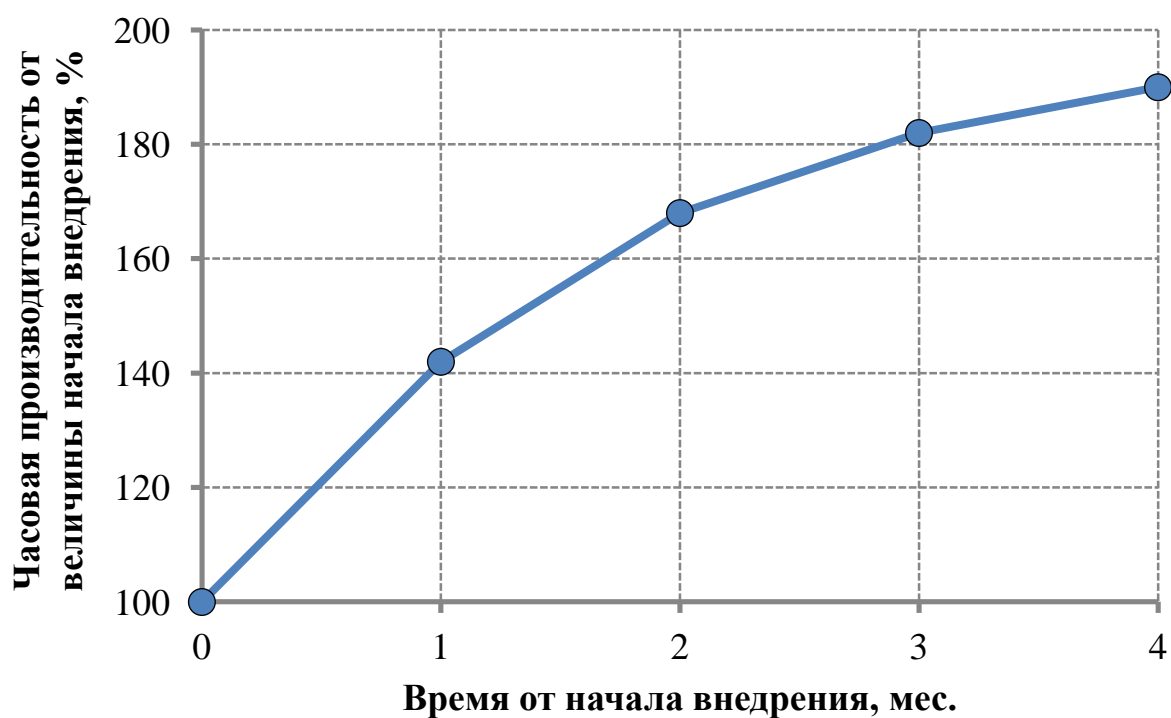


Рисунок 3.9 Зависимость часовой производительности технологической системы от времени, прошедшего с начала внедрения оптимального технологического режима производства

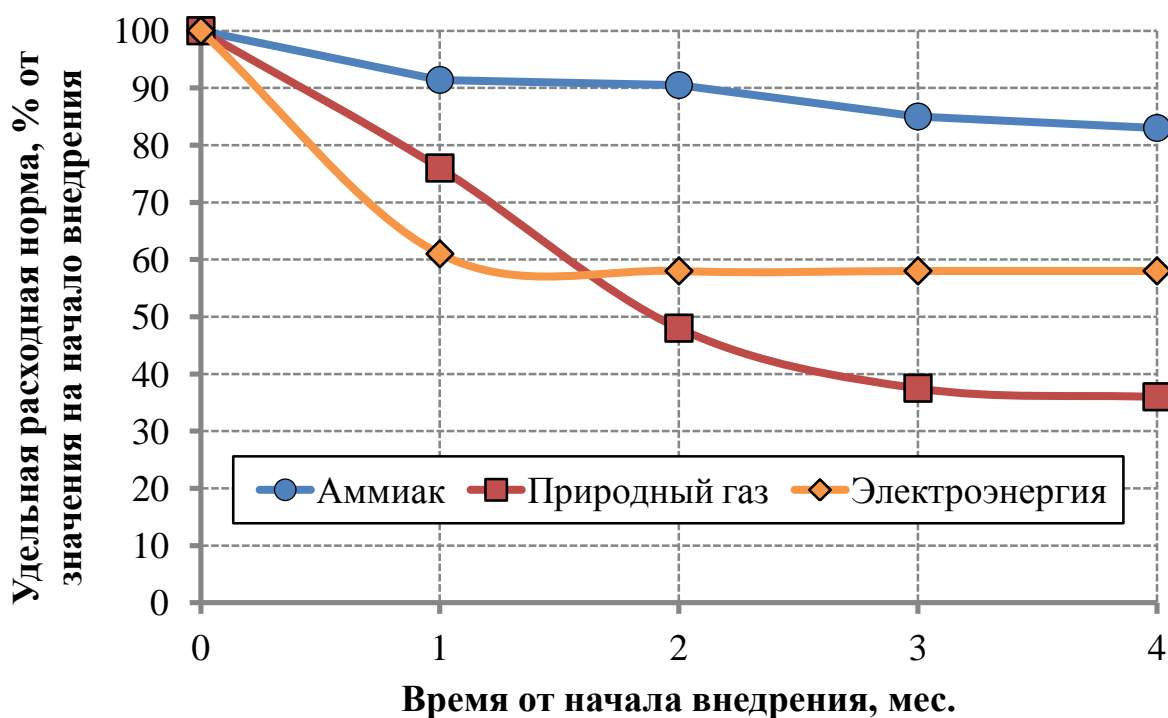


Рисунок 3.10 Изменение расходных норм по аммиаку и энергоресурсам на производство ДАФ в период внедрения оптимального технологического режима

Технология ДАФ на ООО «Балаковские минеральные удобрения» до внедрения оптимального режима основывалась на переработке разбавленных смесей кислот и пульпы с высоким влагосодержанием. При этом, чтобы

обеспечить гранулирование в БГС и предотвратить налипание на внутренней насадке аппарата, пульпа аммонизировалась в ТР до высоких значений МО (более 1,85). Все это снижало производительность технологических систем, приводило к большим потерям аммиака на стадии аммонизации в ТР и из-за разложения ДАФ в БГС, увеличивало содержание аммиака в отходящих газах, ухудшало качество продукции, повышало расход энергоресурсов.

Из данных рисунков 3.9, 3.10 видно, что уже в первые несколько месяцев после начала внедрения оптимального технологического режима производства ДАФ положение кардинально изменилось. Значительно увеличилась производительность, снизились удельные расходы аммиака и энергоресурсов, снизились потери аммиака и его содержание в выхлопных газах. Внедрение данной технологии в комплексе с другими мероприятиями по техническому перевооружению производства и модернизации оборудования на ООО «Балаковские минеральные удобрения» позволило производить практически неслеживающийся продукт высокого качества, чрезвычайно востребованный на внутреннем и внешнем рынке.

Таким образом, разработанный нами оптимальный технологический режим производства ДАФ из неконцентрированной ЭФК одновременно является:

- наиболее производительным;
- наиболее экономичным;
- наиболее экологичным;
- наиболее энерго- и ресурсосберегающим;
- обеспечивающим наиболее высокое качество продукта.

Основное содержание данного раздела изложено в публикациях [130, 134-138].

3.3 Выводы

1) На основании проведенных исследований определены оптимальные значения параметров технологического режима производства ДАФ из неконцентрированной ЭФК, обеспечивающие максимальную в данных условиях производительность, хорошие физико-химические и физико-механические свойства продукта, низкие удельные расходы сырья и энергоресурсов, эффективную очистку отходящих газов.

2) Разработана методика расчета производительности технологической системы, исходя из расхода кислоты, необходимой для поглощения выделяющегося в газовую фазу аммиака.

3) Внедрение предложенного оптимального технологического режима производства ДАФ из неконцентрированной ЭФК на ООО «Балаковские минеральные удобрения» показало его высокую эффективность.

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ДАФ ИЗ НЕКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ЭФК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БГС

Предварительно были разработаны принципиальные технические решения по аппаратурному оформлению наиболее важных технологических узлов.

4.1 Узел нейтрализации (аммонизации)

При разработке принципиальных технических решений по оформлению этого узла на основании литературных данных, имеющегося производственного опыта и проведенных исследований было проведено сравнение различных вариантов схемы нейтрализации.

При производстве фосфатов аммония из ЭФК концентрацией менее 36 % P_2O_5 на схемах с БГС вполне оправдывает себя способ с одностадийной аммонизацией в емкостной аппаратуре, либо в аппаратах САИ (скоростной аммонизатор-испаритель). Однако при более высоких концентрациях (свыше 36 % P_2O_5) получают более концентрированные и, следовательно, более склонные к загустеванию и кристаллизации пульпы, транспортировка которых может вызвать затруднения. В этом случае следует рассматривать другие варианты схемы нейтрализации ЭФК, которые условно можно разделить на группы.

4.1.1 Одностадийная нейтрализация (аммонизация) в трубчатом реакторе (ТР) перед БГС

Этот способ имеет ряд преимуществ:

- высокая производительность, так как при нейтрализации в ТС обеспечивается текучесть пульпы влажностью (4-10) %;
- простота технологической схемы;
- минимум оборудования;
- удобство управления технологическим процессом;
- наиболее полное использование тепла химической реакции.

Вместе с тем этот вариант имеет и существенные недостатки:

- необходимость использования более концентрированных кислот, что приводит также к увеличению отложения шламов после ТР;
- вся испаренная влага поступает в БГС, увеличивая влагосодержание сушильного агента, тем самым снижая производительность;

– при производстве аммофоса возникает необходимость переаммонизации пульпы для стабилизации грансостава продукта, что приводит к перерасходу аммиака и увеличению содержания азота в готовом продукте.

Применение схемы одностадийной аммонизации наиболее целесообразно в случае нейтрализации полностью упаренной ЭФК, либо смесей кислот с преобладающей долей (более 50 %) упаренной ЭФК.

4.1.2 Двухстадийная (двухступенчатая) нейтрализация (аммонизация) сначала в аппарате САИ, затем в трубчатом реакторе (ТР)

Преимущества:

- меньше отложение шламов в пульпопроводах;
- испарение части воды в аппарате САИ и уменьшение поступления водяных паров в БГС;
- возможность использования менее концентрированных кислот, чем по 1 варианту;
- более оперативное регулирование грансостава и химсостава продукта.

Недостатки:

- более сложная технологическая схема;
- большее количество используемого оборудования.

Двухстадийную нейтрализацию (аммонизацию) целесообразно использовать при нейтрализации менее концентрированных кислот (36-42 % P_2O_5), чем по одностадийному варианту. В случае же использования кислот более низкой концентрации (неупаренных, с невысокой долей упаренной ЭФК) возможен вариант организации двухстадийного процесса, включающий в себя стадию упарки пульп – когда неупаренная ЭФК сначала нейтрализуется с получением частично аммонизированной фосфорной кислоты («кислой пульпы»), затем «кислая пульпа» упаривается до требуемой влажности и повторно аммонизируется до необходимого мольного отношения, причем стадия предварительной аммонизации может совмещаться со стадией абсорбции отходящих газов.

Все перечисленные выше варианты, кроме того, могут приводить к затруднениям при определении места установки ТР перед БГС, так как использование аммиакопроводов обычно требует либо наличия категорированного помещения (и затрат по его устройству), либо размещения ТР вне производственного здания на наружных площадках (этажерках) и существенного удлинения пульпопроводов.

На основании приведенного выше сравнения вариантов схемы аммонизации ЭФК и имеющегося производственного опыта, была разработана комбинированная универсальная схема нейтрализации ЭФК, позволяющая осуществлять как одностадийную, так и двухстадийную аммонизацию ЭФК. Принципиальная схема нейтрализации ЭФК приведена на рисунке 4.1.

Предлагаемая технологическая схема предусматривает два варианта процесса: одностадийную нейтрализацию фосфорной кислоты в трубчатом смесителе («короткая» схема), а также двухстадийную нейтрализацию, включающую скоростной аммонизатор-испаритель (САИ) и трубчатый реактор (ТР) («длинная схема»).

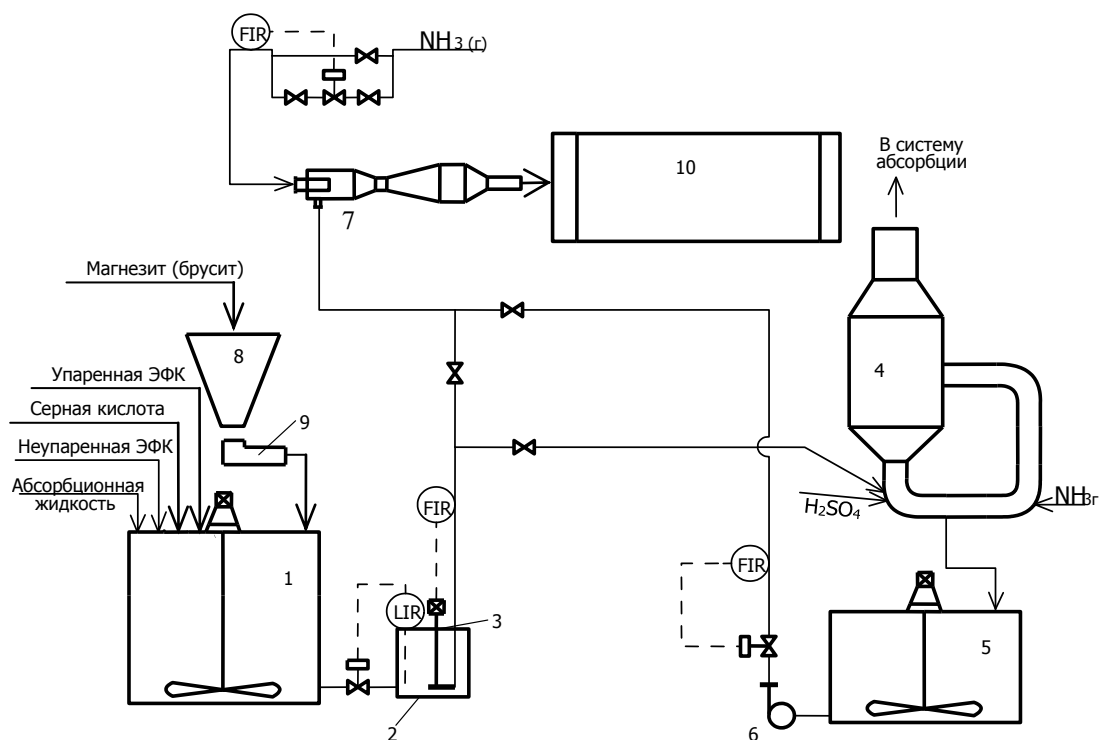


Рисунок 4.1 Принципиальная схема нейтрализации ЭФК

1 – сборник смеси кислот и абсорбционной жидкости; **2** – расходный бак; **3** – погружной насос; **4** – аппарат САИ; **5** – сборник пульпы; **6** – насос подачи пульпы в ТР; **7** – трубчатый реактор (ТР); **8** – бункер магнезита; **9** – дозатор магнезита; **10** – барабанный гранулятор-сушилка (БГС).

Упаренная и неупаренная ЭФК смешиваются с абсорбционной жидкостью и серной кислотой в баке сборнике поз. 1, снабженном перемешивающим устройством. Сюда же подается магнийсодержащая добавка из бункера поз. 8. Далее полученная смесь («длинная схема») через расходный бак поз. 2 погружным насосом поз. 3 подается в аппарат САИ (поз. 4), где аммонизируется до МО ~1,4 (при производстве ДАФ) или до 0,65-0,8 (при производстве МАФ). Полученная в САИ пульпа самотеком поступает в бак-

сборник поз. 5, откуда насосом поз. 6 подается в трубчатый реактор поз. 7, где дополнительно аммонизируется газообразным аммиаком до МО 1,70-1,75 (при выпуске ДАФ) или до МО 1,05-1,15 (для МАФ). Образовавшаяся в ТС пульпа распыливается на завесу в БГС (поз. 10).

На данный способ получения ДАФ с двухстадийной аммонизацией получен Евразийский патент №016144.

В случае одностадийной аммонизации («короткая схема») смесь кислот из бака поз. 1 насосом поз. 3 через перемышку подается на аммонизацию непосредственно в ТР поз. 7 до соответствующих значений МО.

Так как в данном процессе используется неконцентрированная ЭФК, целесообразнее вести процесс аммонизации в две стадии с использованием только газообразного аммиака, чтобы получить максимальный тепловой эффект нейтрализации и снизить влажность получаемой пульпы.

В дальнейшем, при возможности увеличения доли упаренной кислоты в общем объеме перерабатываемой на удобрения ЭФК, возможен и целесообразен переход на одностадийную схему аммонизации с частичным или полным использованием жидкого аммиака.

Ключевым аппаратом данного узла является трубчатый реактор (ТР). Разработка его особой (специальной) конструкции обусловлена двумя причинами:

1) производства ДАФ с использованием ТР, работающего только на газообразном аммиаке, ранее никогда не существовало;

2) образование наростов (отложений) на внутренней поверхности ТР и пульпопровода [22] (см. главу 1), что приводит к дополнительным простоям, а также усложняет ведение процесса нейтрализации и гранулирования из-за необходимости частых промывок ТР.

Для определения причин образования наростов (отложений) внутри ТР и пульпопровода были проведены химические и рентгенофазовые анализы этих отложений.

Исследовались отложения в трубчатом реакторе при производстве аммофоса по схеме ТР-БГС из неупаренной ЭФК, произведенной из хибинского апатита. Результаты приведены в таблицах 4.1 и 4.2.

Таблица 4.1 Химический состав отложений

Компонент	Массовая доля, %
H ₂ O	1,037
P ₂ O ₅ общ.	38,9
P ₂ O ₅ усв.	34,9
P ₂ O ₅ вод.	10,8
N	7,3
SO ₄	2,4
F	8,0
Ca	2,2
Al	2,7
Fe	7,0
Mg	0,8
SiO ₂	7,6
K	0,18
Na	0,12

Таблица 4.2 Результаты рентгенофазового анализа отложений в трубчатом реакторе ЦФУ ООО «Балаковские минеральные удобрения»

Образец		(NH ₄) ₂ SiF ₆ Мыркин		(NH ₄) ₃ AlF ₆ TVA-67		Fe(NH ₄)(HPO ₄) ₂ TVA-67		NH ₄ H ₂ PO ₄ TVA-26		(NH ₄) ₂ SO ₄ TVA-221		Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ×H ₂ O TVA-36		MgNH ₄ PO ₄ ×3H ₂ O TVA-82	
I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å
2	8,3					40	8,3								
10	7,8					100	7,7								
1	6,6					60	6,54								
10	5,6					17	5,68					15	5,66	85	5,59
20	5,38							100	5,32					39	5,37
40	5,19			100	5,2					27	5,22				
5	5,10					7	5,06								
3	4,87											20	4,90		
100	4,85	100	4,85												
20	4,48			60	4,47										
1	4,38					17	4,33			63	4,39	15	4,42		
3	4,33									100	4,33			100	4,24
80	4,19	15	4,19			18	4,17					13	4,16	52	4,13
0,5	3,95					20	3,94								
0,5	3,90									35	3,89	100	3,88		
3	3,75					10	3,76	64	3,75						
10	3,15			60	3,14	84	3,13			30	3,14				
10	3,08							90	3,08	54	3,05				

Образец		$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ Миркин		$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ TVA-67		$\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{HPO}_4)_2$ TVA-67		$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ TVA-26		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ TVA-221		$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ TVA-36		$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ TVA-82	
I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å
100	2,95	20	2,96			50	2,94					30	2,95	25	2,95
1	2,80					28	2,75					11	2,83	45	2,80
1	2,65					27	2,68	18	2,66	13	2,65			64	2,69
1	2,57	8	2,58	30	2,57	13	2,56					20	2,56	33	2,66
80	2,40	50	2,42												
5	2,23			100	2,22	13	2,23								
50	2,08	50	2,09												
5	1,91	2	1,92												
5	1,86	2	1,88												
5	1,60	30	1,61												
5	1,468	15	1,48												
Состав, %		6,24		6,74		44,34		12,1		3,3		13,95		5,57	
SiO ₂ аморфный – 7,6 % (общая сумма фаз – 99,79 %)															

Как видно из таблицы 4.2 фазовый состав тщательно перемешанной пробы представляет смесь водорастворимых соединений $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; нерастворимых соединений $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{HPO}_4)_2$ и $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$; гидролизуемых в водной или слабощелочной среде $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ и аморфную фазу геля на основе SiO_2 . Процентное содержание соединений в %_{масс.} приведено в конце таблицы 4.2.

В таблице 4.2 приведен набор межплоскостных расстояний d , Å исследованного усредненного образца и интенсивностей I , % соответствующих дифракционных линий, выраженных в относительных процентах от ярких дифракционных линий с $d = -4,65$ Å и $d = -2,96$ Å.

Наиболее яркие линии рентгенограммы относятся к фазам хорошо закристаллизованных соединений $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, на долю которых приходится, соответственно, 6,24 %_{масс.} и 6,74 %_{масс.} (суммарно – 13 %). Отметим, что весь фтор F сосредоточен исключительно в структурах этих двух гексафторидных соединений.

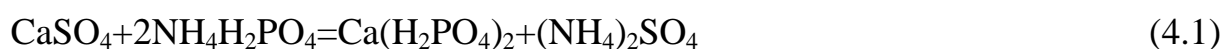
Кремнефторид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ кристаллизуется в виде желтых прослоек и частиц, а $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ – в виде серых прослоек и частиц. С целью подтверждения их индивидуальной кристаллизации были отобраны указанные

микрочастицы массой не более 0,01 г, рентгенофазовый анализ которых подтвердил изодифазность.

Дигидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (основная фаза удобрения МАФ – до 80 %_{масс.}) в составе отложений кристаллизуется в виде отдельных белоснежных слоев и частиц, на долю которых приходится, в отличие от МАФ, всего 12,1 %_{масс.}.

На рентгенограмме усредненной пробы отмечено присутствие однофазного соединения, описываемого общей формулой $\text{NH}_4(\text{Al}_{0,25}\text{Fe}_{0,75})(\text{HPO}_4)_2 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$, в котором 0,25 % атомов Fe изоморфно замещены на атомы Al по типу образования твердого раствора замещения, кристаллизующегося при pH 2-3 и не содержащего в своей структуре атомов фтора. Указанный сложный гидрофосфат железа, алюминия и аммония является основной фазой нароста, на долю которого приходится (44-45) %_{масс.}.

На рентгенограмме надежно фиксируются линии хорошо кристаллизуемого соединения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в количестве 3,3 %_{масс.}. Присутствие $\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$ не обнаружено, что свидетельствует о его полной конверсии в фосфат кальция по схеме:



Кроме установленного присутствия $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ в количестве 14 %_{масс.}, обнаружено присутствие фосфатов аммония и магния со структурой $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ в количестве (5-6) %_{масс.}.

Остальное количество нерастворимого в воде осадка приходится на долю аморфного SiO_2 – 7,7 %_{масс.} и следов кремнефторида натрия и калия, присутствие которых находится на уровне не ниже чувствительности РФА – 0,5 %_{масс.}.

Исследовались также отложения в ТР и пульпопроводе, образовавшиеся при производстве ДАФ из ЭФК, полученной из ковдорского апатита, результаты приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 Результаты рентгенофазового анализа отложений в пульпопроводе при производстве ДАФ

Образец		$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ TVA-26		$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ TVA-27		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ TVA-221		$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ TVA-81		$\text{MgHPO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ TVA-79	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
12,6	10									12,63	93
8,9	90							8,9	100	8,45	7
5,6	10			5,57	73					5,53	27

Образец		NH ₄ H ₂ PO ₄ TVA-26		(NH ₄) ₂ HPO ₄ TVA-27		(NH ₄) ₂ SO ₄ TVA-221		MgNH ₄ PO ₄ ×H ₂ O TVA-81		MgHPO ₄ ×7H ₂ O TVA-79	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
5,35	80	5,32	100			5,31	14			5,34	17
5,10	10			5,05	100					5,15	20
4,95	10			4,94	63						
4,72	80							4,72	29	4,71	31
4,40	5									4,10	25
4,38	5					4,39	63	4,38	2		
4,10	1			4,13	40						
4,0	5			4,00	30					4,02	52
3,9	10					3,89	35				
3,78	40	3,75	64	3,78	50						
3,68	20			3,67	10			3,64	4		
3,46	2			3,43	20			3,45	4	3,45	45
3,39	10			3,37	20			3,36	1	3,38	14
3,22	10			3,22	65			3,23	3		
3,15	10			3,14	45	3,14	30			3,18	13
3,08	80	3,075	89	3,06	45			3,10	2	3,07	44
3,00	10					3,00	23			3,03	41
2,93	15							2,92	42		
2,80	100			2,80	30			2,80	50	2,82	57
2,65	30	2,65	18			2,65	13				
2,50	30			2,50	15			2,50	19	2,51	22
2,40	40			2,43	9	2,40	3	2,40	8		
2,37	5	2,37	29	2,37	5					2,38	18
2,34	20			2,35	3	2,32	17	2,33	5		
2,29	5			2,30	13	2,31	18	2,28	11		
2,15	20			2,13	3	2,17	14				
2,004	10	2,004	28								
1,92	10			1,91	13					1,92	14
1,88	20			1,87	7			1,88	8		
1,86	20			1,86	7			1,85	4	1,87	10
1,83	20							1,82	3		
1,77	10	1,775	5					1,78	3	1,78	13
1,73	10							1,73	4	1,73	5
1,685	5							1,674	10	1,68	11
1,68	5	1,686	5							1,67	8
		Основная фаза – 40 %		10 %		5 %		Основная фаза – 40 %		5 %	

Как видно из таблицы 4.3, основными фазами отложений являются NH₄H₂PO₄ и MgNH₄PO₄×H₂O, на долю которых приходится по 40 %_{масс.}.

Содержание $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ не превышает 10 %_{масс.}. Содержание $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в отложениях также невелико и не превышает 5 %_{масс.}.

Интересно отметить, что $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ в процессе транспортировки частично гидролизуется, что сопровождается появлением до 5 %_{масс.} $\text{MgHPO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ с высоким содержанием кристаллогидратной влаги (7 молей H_2O), который практически отсутствует в гранулированном продукте.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что в обоих видах отложений, несмотря на то, что они образовались при производстве разных видов удобрений из разного фосфатного сырья, значительно (в разы) выше содержание примесных элементов (F, Al, Fe, Mg, Si и др.), чем в соответствующих видах удобрений (для сравнения см. главу 2). Это может быть объяснено недостаточным перемешиванием аммиака и жидкой фазы при аммонизации. При этом могут образовываться зоны (области) с локальными отклонениями по степени нейтрализации, влажности, растворимости, температуре и другим показателям от средних (заданных) значений. Именно в этих зонах (областях) локального пересыщения происходит выделение в твердую фазу соединений, в первую очередь содержащих примесные элементы, т.к. они имеют меньшую растворимость, чем фосфаты аммония (см. главу 1). Эти выделения примесных соединений и образуют основу отложений (наростов) на внутренних поверхностях ТР и пульпопроводов. В других типах аммонизаторов-нейтрализаторов с более интенсивным перемешиванием (емкостные нейтрализаторы с мешалками, аппараты САИ) таких явлений обычно не наблюдается. Безусловно, образованию отложений способствует и то, что ТР обычно работает в режиме получения фосфатных пульп с низким содержанием воды (4-10) %. При работе ТР на газообразном аммиаке вероятность отложений на внутренних стенках увеличивается, т.к. возрастает тепловой эффект нейтрализации и вероятность отклонений по влажности пульпы. Для предотвращения и снижения отложений можно использовать следующие приемы:

- обеспечение высоких скоростей движения пульпы за счет подбора соответствующих диаметров ТР и пульпопроводов; это в свою очередь требует применения насосов с высоким напором и соответственно аммиака и пара требуемого давления;

- повышение давления, при котором проводится аммонизация в ТР; это мероприятие связано с первым;

- проведение дробной или двухстадийной нейтрализации (аммонизации);

– применение ТР соответствующей конструкции, обеспечивающей эффективное перемешивание.

Использование стационарных перемешивающих устройств в виде встречнонаправленных спиралей и др. малоэффективно, т.к. эти устройства обычно сами являются местом повышенного образования отложений.

В связи с этим разработана и предложена конструкция трубчатого реактора со сменным распределителем аммиака, выполненным из неадгезивного к образующейся пульпе материала. Толщина стенки распределителя позволяет создать каналы с соотношением длины и диаметра более двух, что обеспечивает формирование струй аммиака, направленных к стенке реактора и к выходу из него (рисунок 4.2).

В результате без дополнительных внутренних устройств обеспечивается интенсивное перемешивание кислоты и аммиака на начальном участке их взаимодействия и отдувка продуктов реакции от выходного патрубка. Все это вкуче с применением неадгезивного материала позволяет избежать наростов пульпы в месте истечения аммиака. Прочность крепления и заменяемость распределителя аммиака упрощает эксплуатацию и повышает надежность реактора. Недостаток конструкции – вероятность деформации материала распределителя под действием высоких температур и потока реагентов.

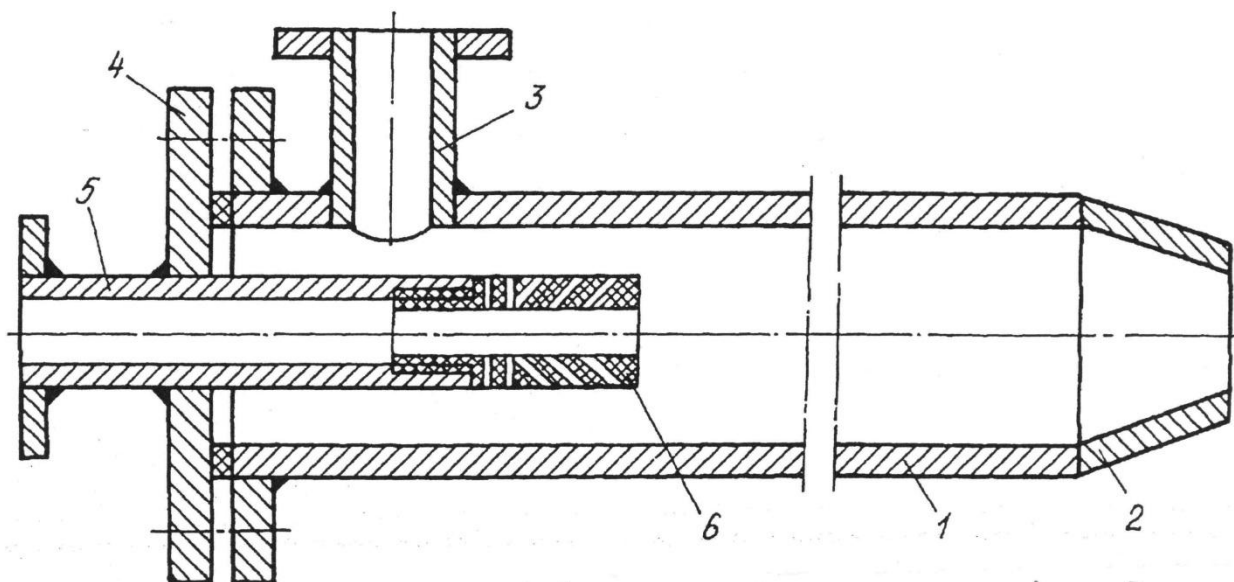


Рисунок 4.2 Трубчатый реактор со струйным распределителем аммиака

1 – корпус; **2** – сопло пульпы; **3** – патрубок ввода кислоты; **4** – крышка реактора; **5** – патрубок ввода аммиака; **6** – распределитель аммиака.

Этого недостатка лишен другой безнасадочный трубчатый реактор, в котором перемешивание интенсифицируется изменением скорости потока. Принципиальная конструкция этого реактора показана на рисунке 4.3.

При разработке конструкции данного ТР было предложено процесс нейтрализации вести при переменной скорости газожидкостного потока. Изменение величины скорости соприкасающихся друг с другом компонентов разной плотности (аммиак – газ, фосфорная кислота – жидкость) из-за различной инерционности приводит к образованию микровихрей, в отличие от образования макровихрей за счет турбулизации при трении потока о стенку реактора. Это позволяет увеличить поверхность контакта реагентов, т.е. улучшить поглощение аммиака кислотой.

При этом изменение скорости ведут при трех строго регламентируемых параметрах: ускорение и замедление газожидкостного потока, а также соотношение максимальной и минимальной скоростей потока.

Выбор соотношения величин максимальной и минимальной скоростей потока зависит от соотношения количеств и плотностей жидкости и газа в реакторе, которые, в свою очередь, зависят от концентрации фосфорной кислоты. Чем она выше, тем больше испарение, а следовательно, давление, плотность и содержание в газовой фазе в реакторе. Следовательно, для достижения требуемой интенсивности перемешивания ее с жидкостью с ростом концентрации кислоты требуется больше времени, т.е. оптимальное соотношение скоростей потока увеличивается.

При соотношении величин максимальной и минимальной скоростей менее 2,5, микровихрей в потоке не образуется. При соотношении скоростей больше 4, количество микровихрей увеличивается незначительно, что практически не сказывается на улучшении поглощения аммиака, но увеличивает сопротивление и образование пыли в БГС.

Скорость изменения скорости, т.е. ускорение, влияет на размер образующихся вихрей. Чем больше ускорение при увеличении скорости, тем мельче вихри, т.е. больше поверхность их контакта и лучше поглощение аммиака. При ускорении менее $1,1 \text{ м/с}^2$ размер микровихрей соизмерим с размером макровихрей, т.е. дополнительного увеличения поверхности контакта, а следовательно, поглощения аммиака не происходит. При ускорении более $2,2 \text{ м/с}^2$ размер микровихрей не уменьшается, т.е. поверхность контакта не увеличивается, но возрастает сопротивление, что приводит к увеличению

давления в реакторе и, как следствие, к образованию мелких капель пульпы на выходе из реактора и увеличению количества пыли в БГС.

При замедлении скорости микровихри распадаются и поглощаются макровихрями. При этом исходные реагенты перераспределяются между различными макровихрями, что способствует дополнительному поглощению аммиака. При ускорении замедления менее $0,2 \text{ м/с}^2$ увеличивается время, необходимое для перераспределения реагентов, т.е. уменьшается удельная производительность. При ускорении замедления более $0,4 \text{ м/с}^2$ микровихри поглощаются макровихрями целиком и улучшения поглощения аммиака не наблюдается.

Данные результаты были получены при проведении опытно-промышленных испытаний по получению ДАФ на системах САИ-ТР-БГС. Для разработки конструкций этого ТР конфузорно-диффузорного типа были использованы рекомендации по расчету и проектированию скрубберов Вентури [142-144].

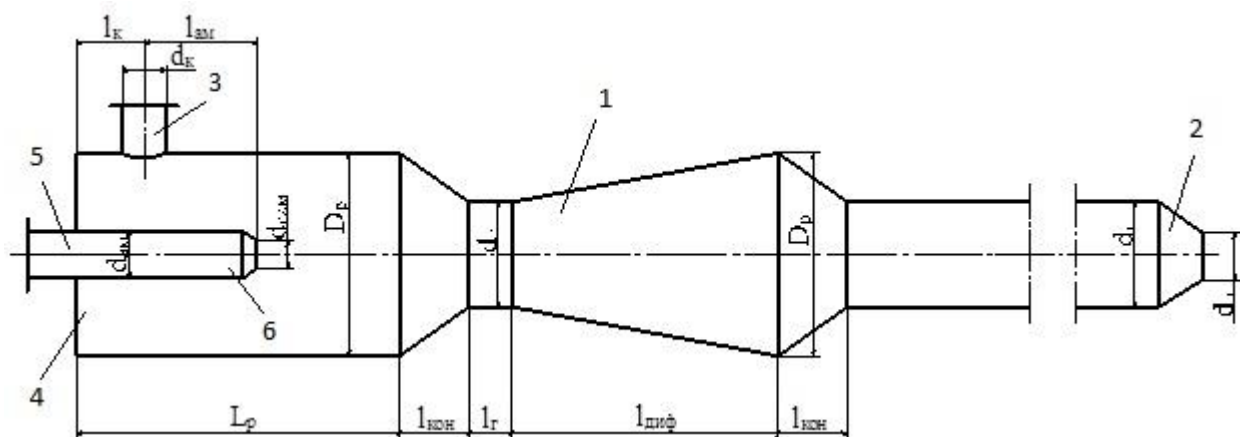


Рисунок 4.3 Трубчатый смеситель конфузорно-диффузорного типа, работающий на газообразном аммиаке

1 – корпус; **2** – сопло пульпы; **3** – патрубок ввода кислоты; **4** – крышка реактора; **5** – патрубок ввода аммиака; **6** – распределитель аммиака.

Подбор соответствующих свойствам пульпы и количеству подаваемых реагентов соотношений длин и диаметров различных частей реактора позволяет оптимизировать смешение кислоты и аммиака с минимальным обрастанием внутренней поверхности аппарата и минимальным проскоком аммиака. Именно на такой конструкции ТР на ООО «БМУ» и была впервые пущена в работу технологическая система по получению ДАФ методом двухстадийной аммонизации с последующим гранулированием в БГС. Данная конструкция ТР в различных ее вариантах может быть применена для аммонизации ЭФК газообразным либо жидким аммиаком (как отдельно, так и одновременно), а

также в процессе нейтрализации серной и фосфорной кислот для получения других марок удобрений, в том числе и сульфата аммония.

На данные конструкции ТР получены патенты РФ №RU2360729C1 и №RU2371424C1.

4.2 Узел гранулирования и сушки

Применение ТР вместо форсунки подачи пульпы от насоса позволяет полнее использовать тепло химической реакции и снизить подвод тепла в БГС извне. Вместе с тем, использование ТР требует уплотнения завесы материала, которое может достигаться как за счет изменения скорости вращения барабана, так и путем оптимизации конструкции внутренней насадки БГС. В данной схеме предложена установка привода с возможностью плавной регулировки скорости вращения барабана в интервале 3,5-5,5 об/мин, а также установка специальной насадки в аппарате БГС, позволяющей вести гранулирование с переменной плотностью завесы на стадиях напыления и окатывания гранул. Соотношение плотности завесы на указанных стадиях составляет 1:(1,35-1,55) соответственно, а соотношение времени пребывания шихты на этих стадиях – (2-3):1.

На стадии напыления плотность завесы значительно меньше, т.к. на этой стадии происходит не только увеличение размера частиц при контакте пульпы и гранул, но и образование новых частиц при кристаллизации пульпы в свободном от гранул пространстве. Время пребывания шихты на этой стадии должно быть достаточно большим, т.к. происходит процесс кристаллизации из пульпы. На стадии окатывания происходит процесс стабилизации образовавшихся кристаллов, что требует значительно меньшего времени.

В данной работе предложено на стадии напыления поддерживать плотность завесы, способствующую (в зависимости от свойств распыливаемой пульпы) оптимальному соотношению растущих и вновь образующихся гранул. На стадии окатывания такая плотность завесы недостаточна, поэтому для обеспечения надежной работы БГС предложено увеличить ее в 1,35-1,55 раз. При меньшей плотности нужный эффект разбавления влажных частиц сухими не достигается, что приводит к наростам на барабане и необходимости остановки его для чистки. При большей плотности ожидаемый эффект не возрастает, но сопротивление в газовом тракте становится больше, т.е. увеличиваются энергозатраты.

Время пребывания шихты на стадиях напыления и окатывания также регламентировано и поддерживается на уровне (2-3):1 соответственно. При

уменьшении этого соотношения вновь образующиеся частицы не успевают закристаллизоваться в полете и налипают на стенки барабана. При его увеличении окатываемый слой материала увлажняется настолько, что происходит его комкование.

Для реализации данного способа предложена специальная внутренняя насадка для БГС. Продольный разрез устройства представлен на рисунке 4.4. БГС содержит цилиндрический барабан (1), укрепленные на его внутренней поверхности подъемные лопатки (2, 3, 4), установленные под углом к радиусу барабана в сторону его вращения, обратный шнек (5), загрузочную (6) и разгрузочную (7) камеры, форсунки (8) для распыления жидкости и патрубки для подвода (9) и вывода (10) сушильного агента. В этом устройстве подъемные лопатки установлены таким образом, что делят гранулятор на три зоны, в первой (I) и третьей (III) из которых лопатки (2 и 4) установлены под углом к радиусу барабана, а во второй зоне (II) лопатки (3) дополнительно повернуты в сторону загрузочной камеры на угол 20-30 градусов к образующей барабана, причем соотношение объемов зон составляет (1,5 4,0):1:(1,0 2,5).

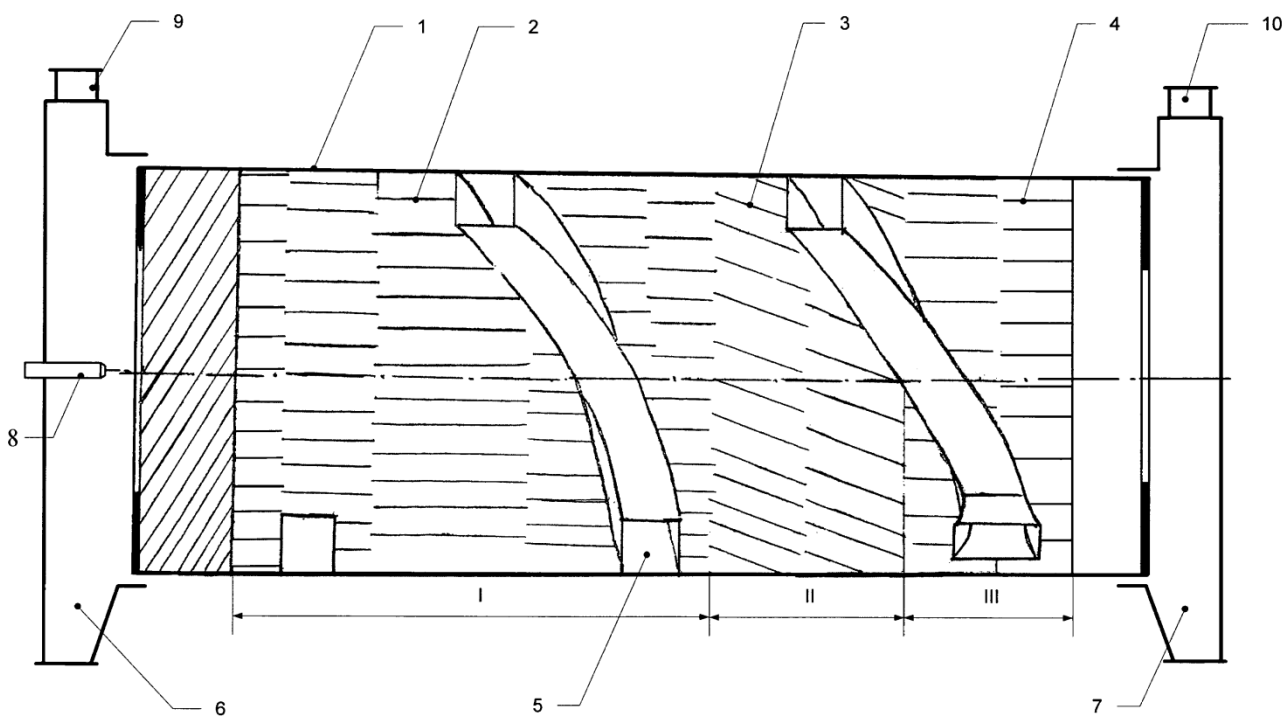


Рисунок 4.4 Внутренняя насадка БГС

В первой по ходу материала зоне происходит напыление пульпы на гранулы, т.е. их рост, и образование новых мелких частиц. Во второй зоне идет стабилизация образовавшихся кристаллов при достаточно высокой влажности гранул и частичная их досушка. В третьей зоне сформировавшиеся гранулы досушиваются до заданной влажности продукта. Эффективность процессов,

проходящих в каждой из этих зон, зависит от времени пребывания в них материала (объема зон) и плотности завесы, в связи с этим они снабжены лопатками с различными углами наклона.

Предложенное соотношение объемов зон БГС объясняется тем, что при уменьшении соотношения объемов зон I и II менее 1,5 из-за невозможности увеличения объема факела пульпы уменьшается производительность, а при уменьшении соотношения объемов зон III и II менее 1,0 то же самое происходит из-за увеличения влажности продукта. Превышение соотношения объемов зон I и II свыше 4,0, а соотношения объемов зон III и II свыше 2,5, дальнейшего увеличения положительного эффекта (увеличение межостановочного пробега БГС) не дает, но приводит к увеличению гидравлического сопротивления аппарата, т.е. нецелесообразно.

Сущность внесенных в конструкцию изменений заключается в следующем. Увеличение плотности завесы на стадии окатывания по сравнению со стадией напыления создается за счет локального увеличения высоты слоя. Обычно для этого используют подпорные кольца или винтовую насадку. Однако эти устройства уменьшают сечение прохода теплоносителя, что увеличивает энергозатраты и унос материала. Предложено эти недостатки устранить установкой тормозящих подъемных лопаток под углом к образующей барабана, меньшим угла естественного откоса материала. В результате сечение барабана не уменьшается, а лопатки образуют завесу и увеличивают высоту слоя. Увеличение емкости лопаток за счет их конфигурации также дает увеличение плотности завесы без уменьшения сечения барабана.

Результаты промышленных испытаний БГС со специальной зонной насадкой приведены в таблице 4.4.

Как видно из таблицы, при соотношении плотностей завесы на стадиях окатывания и напыления в интервале 1,35-1,55 содержание в шихте комков более 10 мм минимально, а пробег между чистками максимальный. При уменьшении этого соотношения значительно увеличивается содержание комков и уменьшается межостановочный пробег, поскольку плотности завесы на стадии окатывания недостаточно. Увеличение этого соотношения дальнейшего усиления положительного эффекта не дает.

При увеличении соотношения времени пребывания на стадиях напыления и окатывания значительно увеличивается содержание крупной фракции и уменьшается время между необходимыми чистками БГС, поскольку времени

кристаллизации образовавшихся на предыдущей стадии гранул оказывается недостаточно. При уменьшении этого соотношения положительный эффект остается, но из-за общего увеличения времени пребывания производительность падает.

Таблица 4.4 Результат испытаний БГС со специальной зонной насадкой

№№ опытов	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Плотность завесы на стадии напыления, кг/м ³	6,2	6,2	6,2	6,2	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Плотность завесы на стадии окатывания, кг/м ³	8,1	8,4	9,6	9,9	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8
Соотношение плотностей завесы по стадиям	1,30	1,35	1,55	1,60	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45
Время пребывания на стадии напыления, мин	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Время пребывания на стадии окатывания, мин	8	8	8	8	11,2	8,0	6,7	6,2	8	8	8	8	8
Соотношение времени пребывания	2,5	2,5	2,5	2,5	1,8	2,5	3,0	3,2	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Угол наклона лопаток к образующей БГС, град.	25	25	25	25	30	30	30	30	15	20	25	40	45
Содержание фракции более 10 мм, %	10	4	4	4	12	8	4	3	10	7	3	4	3
Пробег между чистками БГС, сутки	7	15	15	15	8	15	15	7	7	12	15	7	7

При угле наклона лопаток менее 15° понижается высота слоя и ухудшаются условия окатывания, при угле наклона, близком или большем угла естественного откоса, завеса отсутствует. В обоих случаях резко сокращается межостановочный пробег.

Таким образом, приведенные экспериментальные данные, полученные на промышленном БГС, подтверждают, что благодаря предложенным техническим решениям, как в способе, так и в конструкции аппарата, полностью решена поставленная задача обеспечения требуемой производительности и качества гранулирования.

На данный способ гранулирования ДАФ и устройство для его осуществления получен патент РФ №RU2450854C1.

4.3 Узел рассева-дробления

Исследованиями, проведенными в ходе выполнения данной работы, было установлено, что, хотя процесс гранулирования в БГС и является саморегулирующимся, но он характеризуется тем, что происходит периодическое накопление ретура в системе при измельчении ретура, а при укрупнении наблюдается обратная тенденция.

Процесс гранулирования включает наслаивание пульпы на поверхность существующих гранул (рост по поверхности) и образование новых мелких частиц (зародышей) из капель пульпы. При распыливании в БГС пульпы и крупном ретуре удлиняется свободный пробег капли, что способствует образованию мелкой фракции непосредственно из пульпы. Как уже указывалось выше, эти мелкие гранулы-зародыши, образованные непосредственно из пульпы, недостаточно закристаллизованы, а зачастую аморфны и имеют низкую прочность и повышенную склонность к слеживанию.

По мере увеличения содержания мелкой фракции в шихте завеса становится более плотной, длина свободного пробега капель уменьшается, они начинают больше прилипать к гранулам, что увеличивает их размер. При достаточном укрупнении гранул процесс образования мелкой фракции из пульпы возобновляется. Все это приводит к периодическим колебаниям количества внешнего ретура и готового продукта, а также их гранулометрического состава и физико-механических свойств готового продукта, происходящим с периодичностью (10-12) часов. Но эти колебания приводят также к изменениям на других, смежных стадиях рассева и дробления, абсорбции (из-за неравномерности выноса пыли), сушки, охлаждения. В итоге это дестабилизирует весь технологический процесс.

Стабилизировать процесс гранулирования можно путем изменения некоторых технологических параметров, например, МО $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, температуры теплоносителя на выходе из БГС и т.д. Однако, как было показано в предыдущей главе, это приведет к ухудшению физико-механических свойств продукта и экологических показателей.

Уменьшить периодическое образование большого количества мелких частиц более целесообразно путем стабилизации в шихте постоянной концентрации мелких частиц, прошедших цикл полной кристаллизации. Это достигается увеличением и стабилизацией расхода внешнего ретура (на уровне ретурности 2-2,5) и содержания в нем частиц с размером большим, чем размер капель пульпы, но меньшим, чем размер товарных гранул (от 1 до 2 мм при товарной фракции (2-5) мм). Тогда плотность завесы можно сделать более постоянной и уменьшить образование мелкой фракции непосредственно из пульпы. Все это приведет к упрочнению мелкой фракции и уменьшению слеживаемости продукта.

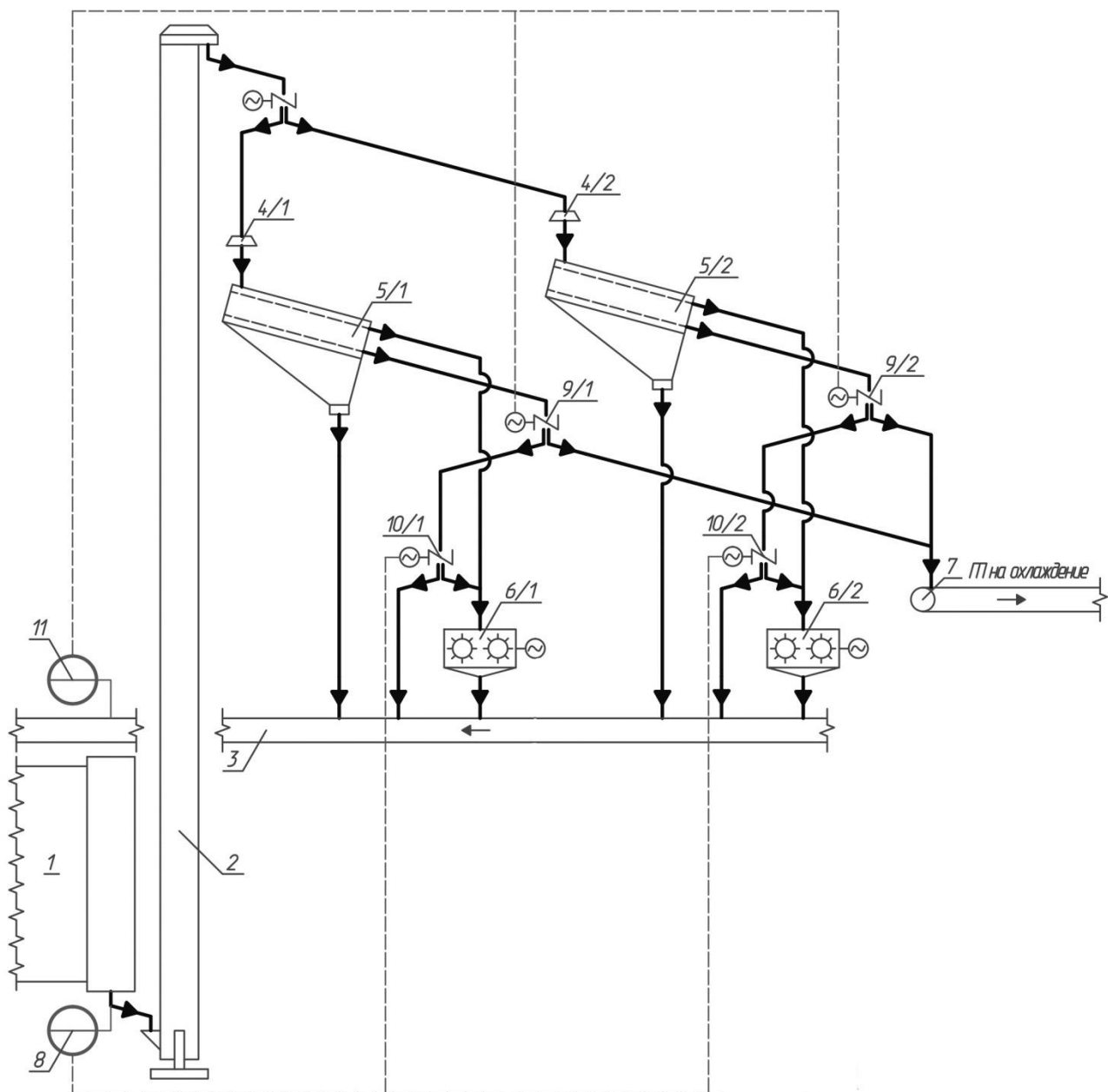


Рисунок 4.5 Принципиальная схема узла отсева-дробления

1 – БГС; **2** – элеватор; **3** – конвейер ленточный ретур; **4/1, 4/2** – виброраспределитель; **5/1, 5/2** – виброгрохот; **6/1, 6/2** – дробилка цепная; **7** – конвейер ленточный готового продукта; **8** – автоматический анализатор грансостава; **9/1, 9/2, 10/1, 10/2** – шибер (заслонка) с дистанционным управлением; **11** – ретурные весы.

В связи с этим значительно возрастает роль узла отсева-дробления, который должен обеспечить требуемый гранулометрический состав внешнего ретура и тем самым стабилизировать технологический процесс. На рисунке 4.5 представлена принципиальная схема предлагаемого для этого процесса эффективного узла отсева-дробления. Шихта после БГС (поз. 1) элеватором (поз. 2) подается на два виброраспределителя (поз. 4/1, 4/2), с помощью которых равномерно распределяется по ширине сеток виброгрохотов (поз. 5/1, 5/2). Кроме того, виброраспределители предохраняют грохоты от излишних

ударных нагрузок и продлевают срок их службы. На двухситных виброгрохотах шихта рассеивается на три фракции. Мелкая фракция из-под нижнего сита поступает непосредственно на ретурный транспортер (поз. 3). Товарная фракция – (2-5) мм заслонками с дистанционным управлением (поз. 9/1, 9/2) делится на две части: одна часть поступает на транспортер готового продукта и далее следует на охлаждение, вторая часть направляется в ретур. Направляемая в ретур часть товарной фракции, в свою очередь, заслонками с дистанционным управлением (поз. 10/1, 10/2) делится на два потока, один из которых впрямую направляется на ретурный конвейер (поз. 3), а второй предварительно измельчается в цепных дробилках (поз. 6/1, 6/2) и затем также поступает в ретур. На эти же дробилки поступает и крупная фракция (>5 мм) с верхних сит грохотов, после измельчения подаваемая в ретур.

Цепные дробилки выбраны здесь не случайно, по опыту эксплуатации они дают наибольшее содержание интересующей нас фракции (1-2) мм в шихте после измельчения. Кроме того, интенсивность дробления на них легко регулируется с помощью изменения числа оборотов частотным регулятором. Частота вращения роторов цепных дробилок (т.е. интенсивность измельчения) и количество товарной фракции, направляемой на дробление, автоматически регулируется с помощью автоматического сигнализатора грансостава шихты из БГС в зависимости от того, в какую сторону наметилась тенденция: в укрупнение или в мелкую фракцию. В традиционных схемах отсева-дробления часть товарной фракции также направляется в ретур для поддержания его количества, но без возможности измельчения. Предложенная в данной работе схема отсева-дробления позволяет регулировать и стабилизировать гранулометрический состав удобрений без вмешательства в основные технологические параметры процесса.

На данный способ регулирования процесса гранулирования фосфорсодержащих удобрений подана заявка на выдачу патента РФ №2013158057 от 26.12.2013 г.

4.4 Узел охлаждения

В производствах минеральных удобрений для охлаждения готового продукта целесообразнее использовать охладитель кипящего слоя (холодильник КС) либо охлаждающий барабан (ОБ), так как в охладителях этого типа в результате трения гранул друг о друга происходит выравнивание их поверхности и значительно (в разы) снижается пылимость удобрений.

Слабым местом узлов охлаждения в производствах минеральных удобрений является их недостаточность в теплое время года, поэтому в этот период года следует использовать либо дополнительные аппараты (в том числе и кондуктивные водяные холодильники типа предлагаемых фирмами Solex и Segler) в качестве второй ступени охлаждения, либо охлаждать теплоноситель – воздух, подаваемый в холодильники КС и ОБ.

Благодаря использованию при двухстадийной схеме аммонизации газообразного аммиака под давлением ≈ 3 ати, появляется возможность использовать испарение аммиака для охлаждения воздуха. Принципиальная схема установки охлаждения приведена на рисунке 4.6.

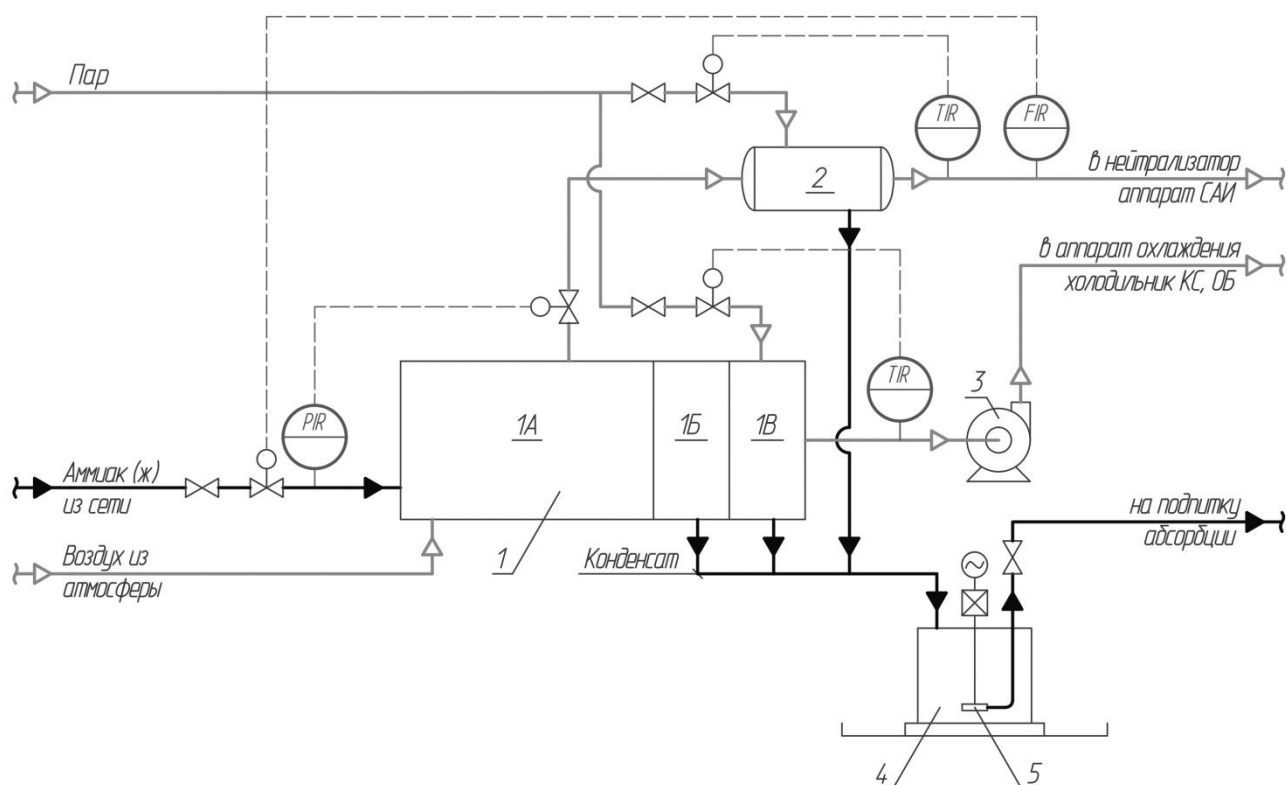


Рисунок 4.6 Принципиальная схема охлаждения воздуха за счет испарения аммиака

1 – аппарат обработки воздуха; **1А** – холодильная секция; **1Б** – брызгоотбойник; **1В** – секция подогрева; **2** – подогреватель аммиака; **3** – вентилятор; **4** – сборник конденсата; **5** – насос.

Атмосферный воздух поступает в аппарат обработки воздуха (поз. 1), состоящий из холодильной секции, брызгоотделителя и секции подогрева. Холодильная секция (поз. 1А) состоит из пучков оребренных труб, внутри которых испаряется аммиак при избыточном давлении ≈ 3 Атм, что примерно соответствует температуре испарения (0-2) °С. В холодильной секции воздух, проходя в межтрубном пространстве, охлаждается до температуры (3-5) °С. Сконденсировавшаяся из воздуха влага отделяется в брызгоуловителе и стекает в сборник (поз. 4), из которого насосом (поз. 5) подается на подпитку в

абсорбции. Затем охлажденный воздух немного подогревается паром в секции подогрева до температуры (8-10) °С, чтобы уйти от точки росы. Зачастую секцию подогрева исключают из работы, т.к. воздух подогревается при прохождении по воздуховодам, а также за счет компрессии вентилятора. С помощью вентилятора (поз. 3) охлажденный воздух подается в холодильник КС или ОБ.

Аммиак, испаренный в холодильной секции, подогревается в теплообменнике (поз. 2), чтобы избежать проскока жидкого аммиака и далее по аммиакопроводу поступает в аппарат САИ для нейтрализации смеси ЭФК.

4.5 Кондиционирование

Кондиционирование поверхностными веществами предлагается производить во вращающемся барабане-кондиционере (см. рисунок 4.8). Методика расчета барабана-кондиционера приведена в работе [17]. В аппаратах барабанного типа также можно совмещать две стадии процесса – охлаждение и кондиционирование готового продукта.

4.6 Абсорбция

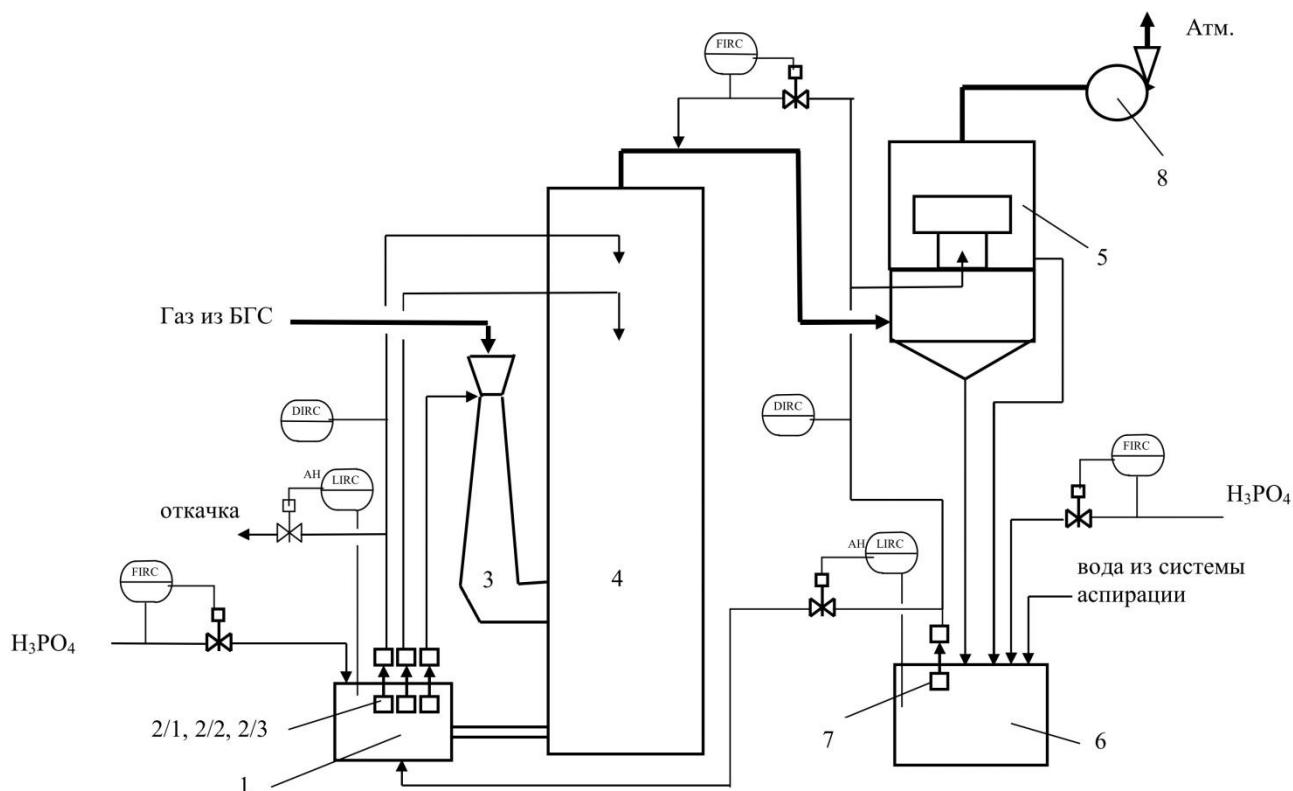


Рисунок 4.7 Принципиальная схема абсорбции при производстве ДАФ

1 – циркуляционный бак; **2/1, 2/2, 2/3** – насос погружной; **3** – абсорбер Вентури; **4** – полый абсорбер; **5** – абсорбер АПС; **6** – циркуляционный бак; **7** – насос погружной; **8** – вентилятор.

Эффективная очистка отработанных газов является необходимой составляющей технологии ДАФ. Аппаратурное оформление этого узла включает абсорберы Вентури и полые аппараты с интенсивным орошением на первой ступени, а также пенные скоростные аппараты (АПС) на второй (рисунок 4.7).

По данным ранее проведенных работ и опыта практического внедрения [146], такое сочетание является оптимальным. Трубы Вентури и полые башни с интенсивным орошением – безнасадочные аппараты, которые эффективно и устойчиво работают на первых ступенях абсорбции при подаче в них наиболее концентрированных жидкостей с высоким содержанием солей и кислот. АПС весьма эффективен как аппарат для очистки от фтора и брызгоуловитель на вторых ступенях абсорбции [147].

При таком аппаратурном оформлении узла абсорбции и соблюдении норм оптимального технологического режима, приведенных в предыдущем разделе, обеспечивается эффективная очистка отходящих газов до остаточного содержания:

- по аммиаку – не более 50 мг/нм³;
- по фтору – не более 10 мг/нм³.

Степень очистки при этом составляет более 99 %.

4.7 Принципиальная аппаратурно-технологическая схема производства ДАФ из неконцентрированной ЭФК

Принципиальная технологическая схема производства ДАФ из неконцентрированной ЭФК методом двухстадийной аммонизации газообразным аммиаком представлена на рисунке 4.8.

На основании изложенных в этой работе материалов ОАО «НИУИФ» были разработаны исходные данные для проектирования технического перевооружения технологических систем цеха фосфорных удобрений (ЦФУ) ООО «Балаковские минеральные удобрения», согласно которым была выполнена проектная документация, проведены соответствующие работы, и данная технология была реализована на указанном предприятии и используется в настоящее время.

Внедрение разработанной в данной работе технологии ДАФ показало, что данная технология является так же высокоэффективной, т.к.:

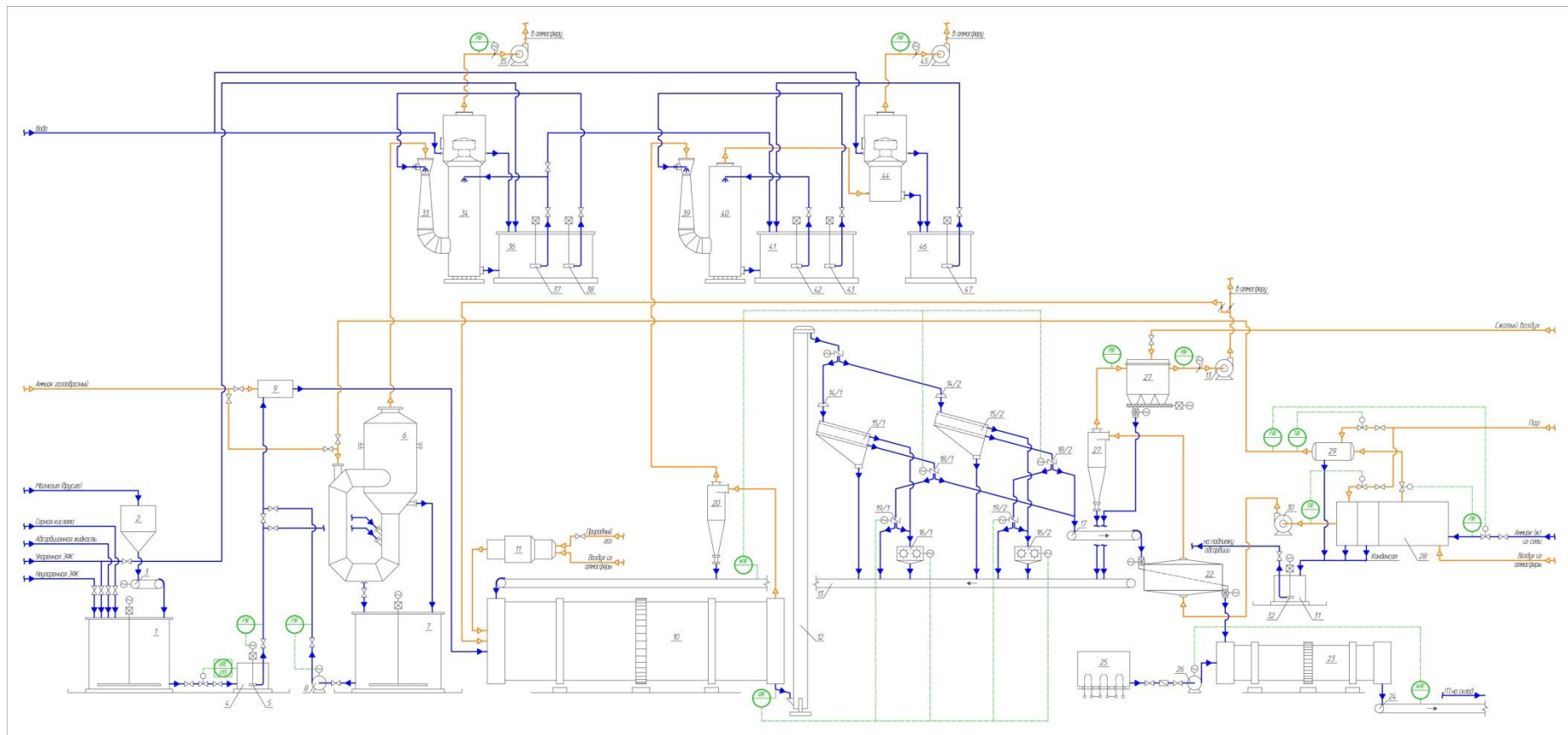


Рисунок 4.8 Принципиальная схема получения ДАФ из неконцентрированной ЭФК методом двухстадийной аммонизации газообразным аммиаком

1 – сборник смеси кислот и абсорбционной жидкости; 2 – бункер магnezита; 3 – дозатор магnezита; 4 – расходный бак; 5 – погружной насос; 6 – аппарат САИ; 7 – сборник пульпы; 8 – насос подачи пульпы в ТР; 9 – трубчатый реактор (ТР); 10 – БГС; 11 – теплогенератор; 12 – элеватор; 13 – конвейер ленточный ретур; 14/1, 14/2 – виброраспределитель; 15/1, 15/2 – виброгрохот; 16/1, 16/2 – дробилка цепная; 17 – конвейер ленточный; 18/1, 18/2, 19/1, 19/2 – шибер (заслонка) с дистанционным управлением; 20 – циклон; 21 – вентилятор; 22 – аппарат КС; 23 – барабан-кондиционер; 24 – конвейер ленточный готового продукта; 25 – бак кондиционирующей добавки; 26 – насос-дозатор; 28 – аппарат обработки воздуха; 29 – подогреватель аммиака; 30 – вентилятор; 31 – сборник конденсата; 32 – насос.

– позволяет достичь производительности 45 т/ч по готовому продукту с одной технологической системы (при максимально возможной по расчету в данных условиях 49 т/ч);

– обеспечивает высокое качество выпускаемой продукции – гранулированного ДАФ;

– имеет высокую степень использования сырья;

– позволяет использовать в качестве сырья неупаренную ЭФК;

– разработанная технологическая схема предусматривает минимум использования оборудования и высокую степень его загрузки.

В то же время эта технология является так же энерго- и ресурсосберегающей, поскольку предусматривает:

– наиболее полное использование тепла химических реакций, за счет чего в переработку на ДАФ вовлекается значительная доля неупаренной ЭФК;

– использование в схеме ТС с подачей пульпы непосредственно в БГС значительно снижает расход природного газа на сушку продукта;

– использование для аммонизации только газообразного аммиака повышает тепловой эффект нейтрализации;

– тепло фазового испарения аммиака используется для охлаждения товарного продукта;

– тепло, полученное от охлаждения готового продукта, частично используется для его сушки;

– данная технология обеспечивает минимальные потери по сырью за счет ведения процесса в оптимальном режиме.

Экологическая безопасность данной технологии обеспечивается следующим:

– технологическая схема является бессточной, что также является следствием высокой степени использования тепла химических реакций;

– применяется высокоэффективная система очистки отходящих газов;

– технологический режим ведется в оптимальном диапазоне с точки зрения соблюдения экологических норм.

Таким образом, поставленную для данной работы задачу можно считать выполненной.

Основное содержание данной главы изложено в публикациях [135, 146, 148-158].

4.8 Расчет экономического эффекта

Внедрение технологии ДАФ с использованием преобладающей доли неупаренной ЭФК на ООО «Балаковские минеральные удобрения» решило в комплексе несколько задач:

- расширение ассортимента производимой продукции (новый для предприятия продукт – ДАФ);
- увеличение производительности технологических систем;
- повышение степени использования сырья и энергоресурсов;
- улучшение качества готовой продукции;
- повышение экологичности производства.

Рассчитать экономический эффект от всего этого комплекса весьма непросто. К тому же решение этих вопросов так или иначе нужно было проводить даже и для производства традиционного продукта – МАФ. Поэтому в данном случае можно будет взять эффект от одного только использования неупаренной ЭФК.

По данным завода, разница в затратах на производство 1 тонны 100 % P_2O_5 в виде упаренной и неупаренной ЭФК составляет 2030,03 рубля. При достигнутой производительности 40 тонн ф.м./час при работе четырех технологических ниток и рабочем времени 7200 часов в году общий годовой объем производства ДАФ составит: $40 \times 7200 \times 4 = 1152$ тыс. тонн ф.м. или $1152 \times 0,462 = 532,224$ тыс. тонн 100 % P_2O_5 в год. Итого экономия: $532,224 \times 2030,03 \times 0,7 = 756,3$ млн. руб./год.

4.9 Выводы

1) Разработаны принципиальные решения по аппаратурному оформлению основных технологических узлов (стадий) процесса производства ДАФ из неконцентрированной ЭФК.

2) Применительно к данному процессу разработана конструкция конфузорно-диффузорного трубчатого реактора, обеспечивающего улучшенное смешение реагентов и специальная насадка БГС, создающая регулируемую по длине аппарата завесу гранул.

3) Разработана принципиальная аппаратурно-технологическая схема производства ДАФ из неконцентрированной ЭФК.

4) Данная технология успешно внедрена на ООО «Балаковские минеральные удобрения», экономический эффект составляет 756,3 млн. руб. при мощности производства 1152 тыс. тонн ф.м./год.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1) Исследовано влияние содержания магния и фтора на физико-химические и физико-механические свойства ДАФ, получаемого из хибинского апатита. Методами рентгенофазового и химического анализов установлено, что фтор и магний включены в состав ДАФ в виде фторфосфатов железа, алюминия, магния и аммония $Mg(Fe,Al)NH_4(HPO_4)_2F_2$; в удобрении содержится кремнегель $SiO_2 \times nH_2O$, образующийся при гидролизе кремнефторида аммония.

2) Исследовано влияние содержания магния на прочность гранул и слеживаемость ДАФ, получаемого из ковдорского апатита. Методом рентгенофазового анализа установлено, что соединения магния представлены, в основном, в виде магнийаммонийфосфата $MgNH_4PO_4 \times H_2O$.

3) Предложен механизм, объясняющий положительное влияние небольших (порядка 0,5 %) добавок магния на снижение слеживаемости и увеличение прочности гранул ДАФ. Получен патент РФ №RU2471756C1 «Способ снижения слеживаемости удобрений на основе фосфатов аммония».

4) Обоснована, разработана и успешно внедрена на ООО «Балаковские минеральные удобрения» технология ДАФ на базе смеси упаренной (52 %) и неупаренной (35 %) фосфорных кислот, содержащей (36-42) % P_2O_5 (патент ЕАПВ №016144), с использованием метода двухстадийной аммонизации газообразным аммиаком смеси кислот и гранулирования в аппарате БГС; определены оптимальные значения параметров технологического режима. Экономический эффект составил порядка 756,3 млн. руб./год при мощности производства ДАФ 1152 тыс. тонн ф.м./год.

5) Разработаны и конструкционно реализованы конфузорно-диффузорный трубчатый реактор, обеспечивающий улучшенное смешение реагентов и специальная внутренняя насадка для БГС, создающая регулируемую по длине аппарата «завесу» частиц твердого материала. На разработки получены патенты РФ №RU2371424C1 и №RU2450854C1.

6) Разработана методика расчета производительности технологической системы, учитывающая взаимовлияние степени аммонизации и влагосодержания пульпы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Под ред. С.Д. Эвенчика и А.А. Бродского. М.: Химия, 1987. 464 с.
2. Бабкин В.В., Бродский А.А. Фосфорные удобрения России. М.: ТОО «Агрохим-принт», 1995. 464 с.
3. Дохолова А.Н., Кармышов В.Ф., Сидорина Л.В. Производство и применение аммофоса. М.: Химия, 1977. 240 с.
4. Физико-химические основы получения сложных фосфорсодержащих удобрений. Справочное пособие / Борисов В.М., Аникина Ю.В., Гальцов А.В. М.: Химия, 1983. 144 с.
5. ТУ 113-08-556-93 (с изменениями 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9). Диаммонийфосфат удобрительный. Технические условия.
6. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. Л.: Химия, 1983. 336 с.
7. Фосфорсодержащие удобрения. Справочник / Кочетков В.Н. М.: Химия, 1982. 400 с.
8. Краткий справочник по минеральным удобрениям / Соколовский А.А., Унанянц Т.П. М.: Химия, 1977. 376 с.
9. Дохолова А.Н., Кармышов В.Ф., Сидорина Л.В. Производство и применение фосфатов аммония. М.: Химия, 1986. 256 с.
10. Брицке Э.В., Дунаев А.П. Получение фосфорнокислого аммония взаимодействием окисленных газов // ЖПХ. 1928. №5/6. С. 161-170.
11. Warren T.E. Dissociation pressures of ammonium orthophosphates // Journal of the American Chemical Society. 1927. Vol. 49. I. 8. P. 1904-1908.
12. Вольфкович С.И., Берлин Л.Е., Манцев Б.М. Труды НИУИФ, вып. 153, с. 228.
13. Мищенко Ю.С. Дис. канд. техн. наук. М., НИУИФ, 1965.
14. Buchanam G.M., Winner G.B. The Solubility of Mono- and Diammonium Phosphate / Journal of Industrial & Engineering Chemistry. 1920. Vol. 12. I. 5, P. 448-451.
15. Абашкина Т.Ф. Дис. канд. техн. наук. М., НИУИФ, 1965.

16. Lenfesty F.A., Brocher J.C. Ammonia-Phosphoric Acid-Water System at 25 °C Density, Viscosity, pH, Conductance, Vapor Pressure / J. Chem. Eng. Data. 1960. Vol. 5. I. 2. P. 152–154.
17. Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли: свойства и способы их улучшения. М., Химия, 1987. 256 с.
18. Марголис Ф.Г., Унанянц Т.П. Производство комплексных удобрений. М., Химия, 1968. 203 с.
19. Справочник по качеству сырья, готовых продуктов, отходов производства, оборотных и сточных вод / Череповецкое ОАО «Аммофос». Череповец, 2009.
20. Справочник химика / Том V. М., Л., Химия, 1968. 976 с.
21. Рогинский Г.А. Дозирование сыпучих материалов. М., Химия, 1978. 176 с.
22. Кононов А.В., Стерлин В.Н., Евдокимова Л.И. Основы технологии комплексных удобрений. М., Химия, 1988. 320 с.
23. Кононов А.В./Труды НИУИФ. 1979. Вып. 235. С. 82-97.
24. Портнова Н.Л., Кленицкий А.И., Кононов А.В. Реакции, протекающие при аммонизации экстракционной фосфорной кислоты. Черкассы, 1979, деп. рук. №3275/79.
25. Frazier A.W., Lehr J.R., Dillard E.F. Chemical behavior of fluorine in production of wet-process phosphoric acid. Environ and Technol., 1977, v. 11, №10, p. 1007-1014.
26. Crystallographic properties of Fertilizer Compounds/Lehr J.R., Brown E.H., Frazier A.W. a.o./Bull. TVA, 1967, №5.
27. Akiyama T.A., Ando J. Constituents and Properties of Ammoniated Slurry from Wet-Process Phosphoric Acid. Bull. Chem. Soc. of Japan, 1972, v. 45, №9, p. 2915-2920.
28. Кононов А.В., Трутнева Н.В., Евдокимова Л.И. Хим. пром., 1983, №7, с. 417-419.
29. Сырченков А.Я., Тихонович З.А., Гришаев И.Г., Коршук А.А., Соболев Н.В. Исследование физико-механических свойств диаммонийфосфата удобрительного. Труды НИУИФ. – М., 2004, с. 389-394.

30. Евдокимова Л.И. Разработка процессов получения комплексных удобрений на основе порошковых фосфорсодержащих компонентов. Диссертация. М.: НИУИФ, 1984. 148 с.
31. Изучение вязкости пульп аммофоса./Кармышов В.Ф., Конюхова Е.Б., Доходова А.Н. и др./ Реф. сб. «Пром-сть минер, уд-ний и серной кислоты», М.: НИИТЭХИМ, 1975, вып. 8, с. 8-10.
32. Akiyama T.A., Ando J. Constituents and Properties of Ammoniated Slurry from Wet-Process Phosphoric Acid. Bull. Chem. Soc. of Japan, 1972, v. 45, №9, p. 2915-2920.
33. Илларионов В.В., Смирнова З.Г., Митрофанова А.Д., Реферат. инф. НИУИФ, 1980, вып. 4, с. 14.
34. Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. – Л., Химия, 1972, 311 с.
35. Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. – Л., Химия, 1981, 224 с.
36. Абашкина Т.Ф. и др. Способ получения фосфатов аммония на основе термической и экстракционной фосфорной кислоты. Реферат. инф. НИУИФ, 1970, вып. 1-2, с. 13-19.
37. Иванов М.Е., Олевский В.М., Поляков Н.Н. Технология аммиачной селитры. – М., Химия, 1978, 311 с.
38. Сацевич Н.И. Изучение влияния химического и фазового состава нитроаммофосок на их гигроскопичность и слеживаемость. Дис. канд. техн. наук. – М., МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1980, 163 с.
39. Зайцев В.А., Новиков А.А., Родин В.Н. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. – М., Химия, 1982, 248 с.
40. Позин М.Е., Зинюк Р.Ю., Шиллинг Н.К., Стецова Г.С. Давление паров и растворимость в водных растворах фосфатов и фторидов аммония. Сборник трудов ЛТИ им. Ленсовета, 1976, вып 5, с. 59-63.
41. Кармышов В.Ф. Химическая переработка фосфоритов. – М., Химия, 1983, 304 с.
42. Брицкус Е.Б., Лицова А.И., Портнова Н.Л. Состав осадков, образующихся при аммонизации фосфорной кислоты, содержащей железо и алюминий. Труды НИУИФ, вып. 22, М., 1973, с. 35-45.

43. Позин М.Е., Копылев Б.А., Ципарис А.Ю. Влияние анионов SO_4^{-2} и F^- на содержание воднорастворимых компонентов в продуктах аммонизации магнийсодержащей фосфорной кислоты. Труды ЛТИ ил. Ленсовета, 1976, вып. 5, с. 128-131.
44. Богуславский И.М. и др. В кн. Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей. М., Наука, с. 232-245.
45. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Часть 1. – Л., Химия, 1970, 792 с.
46. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Часть 2. – Л., Химия, 1970, с. 793-1558.
47. Мурадов Г.С., Шомин И.П. Получение гранулированных удобрений прессованием. – М., 1985, 208 с.
48. Конторович С.И. Кристаллизационное структурообразование в дисперсных системах//Физико-химическая механика природных дисперсных систем. М.: МГУ, 1985, 266 с.
49. Ребиндер П.А., Сегалова Е.Е. Возникновение кристаллизационных структур твердения и условия развития их прочности//Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды. П.А. Рабиндер. – М., Наука, 1979.
50. Скоробогатов В.А. Минеральные удобрения Европейского Союза. Справочник. Физико-химические свойства. Методы определения. Таллин, 2009, 577 с.
51. Скоробогатов В.А. Минеральные удобрения. Перегрузка на портовых терминалах. Справочное пособие. Третье дополненное издание. Таллин, 2009, 603 с.
52. ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы.
53. Шелепова О.В., Потатуева Ю.А. Агроэкологическое значение фтора. Агрохимия, 2003, №9, с. 78-87.
54. Потатуева Ю.А., Касицкий Ю.И., Хлыстовский А.Д., Прищеп Е.Г., Сидоренкова Н.К., Янишевский Ф.В. Влияние длительного применения фосфорных удобрений на накопление в почве и растениях тяжелых металлов и токсичных элементов//Агрохимия, 1994, №11, с. 98-114.

55. Окорков В.В., Абдрахманов М.А. Содержание фтора в почве и растениях при применении средств химизации в степной зоне Казахстана//Агрохимия, 1994, №12, с. 85-95.
56. Минеев В.Г., Грачева Н.К., Ефремов В.Ф., Черная В.И. Фтор в почве и корнеплодах кормовой свеклы//Химия в сельском хозяйстве, 1987, №2, с. 45-47.
57. Потатуева Ю.А., Калаева М.Н.//Химия в сельском хозяйстве, 1978, №9, с. 40-44.
58. Классен П.В., Шуб Б.И., Хлебодарова Э.В. Технология экстракционной фосфорной кислоты из ковдорского апатитового концентрата. Труды НИУИФ. – М., 2004, с. 83-88.
59. Переработка фосфоритов Каратау. Под ред. Позина М.Е., Копылева Б.А., Белова В.Н., Ершова В.А. – Л., Химия, 1975, 272 с.
60. Магницкий К.П. Магниевые удобрения. – М., Колос, 1967, 200 с.
61. Технология аммиачной селитры. Под ред. Олевского В.М. – М., Химия, 1978, 312 с.
62. Чернышев А.К., Левин Б.В., Туголуков А.В., Огарков А.А., Ильин В.А., Аммиачная селитра: свойства, производство, применение. – М., 2009, 544 с.
63. Казакова Е.А. Гранулирование и охлаждение азотсодержащих удобрений. – М., Химия, 1980, 285 с.
64. Комаров М.П. Разработка технологии несслеживающейся нитроаммофоски кондиционированием неорганическими солями. Дис. канд. техн. наук. – М., НИУИФ, 1985, 185 с.
65. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы/Под ред. В. Шатта. Пер. с нем./Под. ред. Р.А. Андриевского. – М., Металлургия, 1983, 520 с.
66. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. – М., Металлургия, 1967, 404 с.
67. Новые исследования по технологии минеральных удобрений/Под ред. М.Е. Позина и Б.А. Копылева. – Л., Химия, 1970, 280 с.
68. С.Я. Шпунт. Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов и солей. Наука, 1966, с. 32.

69. Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов. Киев, Наук. думка, 1987, 216 с.
70. Мазаева М.М., Ремен Р.Е., Петрова Е.И. К разработке способа производства одноводного магнийаммонийфосфата. Хим. пром., 1969, №4, с. 275.
71. Вязовов В.В., Грабовенко В.А., Бишко Я.В. Влияние температуры на процесс получения магнийаммонийфосфата. Журнал неорганической химии, 1980, 25, №8, с. 2164.
72. Земцова З.А., Кохановский В.В. Термические превращения кристаллогидратов двойных пирофосфатов аммония-магния. Журнал неорганической химии, 1982, 27, №9, с. 2219-2223.
73. Лапина Л.М. Металламмонийфосфаты и новые области их применения. Успехи химии, 1968, т. XXXVII, вып. 9, с. 1626-1641.
74. Валовень В.И., Позин М.Е., Трущенко Н.Н. Влияние примесей на фильтрационные свойства осадков магнийаммонийфосфата, получаемых в системе $MgO-P_2O_5-SO_2-NH_3-H_2O$. Технология минеральных удобрений. Межвуз. сб. науч. тр. – Л., 1986, с. 14-19.
75. Попова Г.Я., Позин М.Е., Копылев Б.А., Варшавский В.Л. О переработке магнийсодержащих фосфоритов в концентрированные азотнофосфорные удобрения. ЖПХ, том XLII, вып. 6, 1969, с. 1209-1215.
76. Соколовский А.А., Яхонтова Е.Л. Применение равновесных диаграмм растворимости в технологии минеральных солей. М., Химия, 1982, 264 с.
77. Шапкин М.А., Завертяева Т.И., Зинюк Р.Ю., и др. Двойной суперфосфат: Технология и применение. Л., Химия, 1987, 216 с.
78. Копылов В.А., Завертяева Т.И., Андрейченко А.М. и др. Производство двойного суперфосфата. М., Химия, 1976, 192 с.
79. Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты. Иваново, 2007, 304 с.
80. Патент РФ № RU2152374C1. Способ получения диаммонийфосфата/ Бродский А.А., Левичев Н.А., Классен П.В., Черненко Ю.Д., Кладос Д.К., Гриневич А.В., Маркова М.Л., Норов А.М. Приоритет от 11.08.1999, опубл. 10.07.2000, Бюл. № 19.

81. Патент РФ № RU 2310630C1. Способ получения диаммонийфосфата/ Гриневич В.А., Кержнер А.М., Гриневич А.В., Маркова М.Л., Резеньков М.И., Поматилов В.В., Калеев И.А. Приоритет от 01.08.2006., опубл. 20.11.2007.
82. Патент РФ № RU2224712C1. Способ получения диаммонийфосфата/ Бродский А.А., Гриневич А.В., Родин В.И., Кладос Д.К., Ракчеева Л.В., Норов А.М., Кузьмичева Т.Н. Приоритет от 25.03.2003, опубл. 27.02.2004.
83. Патент РФ № RU2122989C1. Способ получения диаммонийфосфата/ Черненко Ю.Д., Бродский А.А., Зеленов А.В., Классен П.В., Коваленко А.М., Кладос Д.К., Ковалев С.И. Приоритет от 12.03.1998, опубл. 10.12.1998.
84. Патент РФ № RU 2201394C1. Способ получения фосфатов аммония/ Черненко Ю.Д., Бродский А.А., Гриневич А.В., Гриневич В.А., Родин В.И., Шапошник Ю.П., Ахметшин М.М., Олифсон А.Л. Приоритет от 05.02.2002, опубл. 27.03.2003.
85. Допал С. Тункс. Оптимизация работы установки по производству ДАФ. Презентация компании Jacobs Engineering S.A. Lakeland, Флорида 2010.
86. М. Джей. Баунесс и Д.М. Айвел Модернизация гранулирующего завода - методология и разрабатываемые возможности. Информация компании Якобс Инжиниринг, США, 2002.
87. Mokarram Mirza, Navaid Zuberi, Paul S. Waters, P.E. DAP Revamp at Fauji Fertilizer Bin-Qasim Limited, Karachi, PAKISTAN, Презентация компании Якобс Инжиниринг, 2010.
88. Кочетков В.Н. Технология комплексных удобрений. М. Химия, 1971, 200 с.
89. Кочетков В.Н. Гранулирование минеральных удобрений. М., Химия, 1975, 224 с.
90. Fertilizer manual. Editors: United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) and International Fertilizers Development Center (IFDC), 1998.
91. Соколовский А.А., Яшке Е.В. Технология минеральных удобрений и кислот. М., Химия, 1974, 456 с.
92. Loste R., Toral J.L. Improvements in SA cross pipe reactor technology. fertilizer 83: Int. Conf. Proc., London, 13-16 Nov., 1983, v.1, p. 197-204/
93. Rao V.C., Rao V.R.K., Dora A.C. Proposed Technologi In CFCL DAP Plant. Chemical Engineeering World, 1987, v.22, №112, p. 59-63

94. Robat J. Danos. Pipe reactors making diammonium phosphate now. *Chemical Engineering*, 1978, v. 85, №22, p. 81-83.
95. Brown A.M., Hollingworth L.A., Vasani J.S. retrofitting pipe reactor in conventional granulation plants. *Fertilizer News*, 1986, v. 31, №12, p. 49-54.
96. Process Technologies for Phosphate Fertilizer. 1978, №8, p. 27-28.
97. Cross process monoammonium phosphate (MAP), diammonium phosphate (DAP). Материалы фирмы «Incro S.A.c. Recoletos, 22-3».
98. Development in the Cross fertilizer process improved efficiency, lower operating costs and higher capacity. *Phosphorus and Potassium*, 1979, №100, p. 25-30.
99. Granular Fertilizer Production. The Espindesa/ERT pipe reactor process. *Phosphorus and Potassium*, 1980, № 405, p. 28-29.
100. ERT/ESPINDESA low recycle DAP process. *Phosphorus and Potassium*, 1984, № 131, p. 28-29.
101. Wesenberg Glen H. Diammonium phosphate plants and processed. *Manual of Fertilizer Processing*. New York, Basel, 1987, p.227-287.
102. Fertilizer reactors eliminates drying energy. *Chemical Engineering*, 1976, v. 83, №14, p.39.
103. Гришаев И.Г., Гриневич В.А. Исследование влияния параметров работы агрегата трубчатый реактор – аммонизатор-гранулятор на гранулометрический состав фосфатов аммония. *Труды НИУИФ, М., 2009, с.95-100.*
104. Лыков М.В., Головкина С.И. Инженерный метод расчета реакторов для нейтрализации кислот аммиаком. *Труды НИУИФ, М., 1980, вып. 237, с. 58-70.*
105. Гришаев И.Г., Назирова Л.З., Федюшкин Б.Ф. Способы аммонизации в технологии минеральных удобрений. М., НИИТЭХИМ, 1988.
106. Классен П.В., Гришаев И.Г. Основные процессы технологии минеральных удобрений. М.. химия, 1990, 304 с.
107. Патент РФ № RU2261221C1. Способ получения диаммонийфосфата/ Колпаков Ю.А., Гриневич В.А., Гришаев И.Г., Долгов В.В., Норов А.М., Резеньков М.И. Приоритет от 25.08.2004, опубл. 27.09.2005.

108. Патент РФ № RU2255041C1. Способ получения фосфатов аммония/ Колпаков Ю.А., Гриневич В.А., Гришаев И.Г., Норов А.М., Резеньков М.И. Приоритет от 18.05.2004, опубл. 27.06.2005.

109. Справочный документ по наилучшим доступным технологиям (НДТ) крупнотоннажного производства неорганических химических веществ – аммиак, кислоты и удобрения. Европейская комиссия. Август 2007.

110. Technip acquiert la licence du procede «a double reacteurs tubulaire» de CdF-Chimie-AZF. “Information Chimie, hebdo”, № 787, 1985, p.14.

111. Chinal P. Материалы фирмы CdF-Chimie-AZF, May 1984.

112. Классен П.В., Гришаев И.Г. Основы техники гранулирования. М. Химия, 1982, 272 с.

113. Классен П.В. Гришаев И.Г., Шомин И.П. Гранулирование. М. Химия, 1991, 240с.

114. Иванов С.В.. Шомин И.П. Современное состояние технологии гранулирования минеральных удобрений с использованием аппаратов БГС. М. НИИТЭХИМ., 1988.

115. Гришаев И.Г., Гриневич В.А. Особенности получения диаммонийфосфата по схеме с барабанным гранулятором –сушилкой. Труды НИУИФ, М., 2009, с. 100-103.

116. Патент РФ № RU2296729C1. Способ получения диаммонийфосфата/ Дастикас Йонас, Гокас Римантас, Ракаускас Александр, Станинас Владас, Монкелис Дарюс. Приоритет от 15.07.2005, опубл. 10.04.2007.

117. Левин Б.В. Минеральные удобрения - значимый фактор мирового развития возобновляемых видов энергии и биополимеров. Бюллетень «Мир серы, N, P и K», ОАО «НИУИФ», 2011, вып. 6, с 4-25.

118. ГОСТ 21560.2-82. Удобрения минеральные. Метод определения статической прочности.

119. Черненко Ю.Д., Норов А.М., Гришаев И.Г. и др. Влияние содержания фтора на физические свойства удобрительных фосфатов аммония / Материалы международного научно-практического семинара «Переработка и утилизация попутных фтористых соединений и извлечение редкоземельных металлов в производстве минеральных удобрений» М., НИУИФ, 2011, с. 35-48.

120. Бушуев Н.Н., Давыденко В.В., Сырченков А.Я., Норов А.М. Особенности фазового состава диаммонийфосфата (ДАФ) производства

ООО «Балаковские минеральные удобрения». Труды НИУИФ, М., 2009, с. 119-126.

121. Бушуев Н.Н., Давыденко В.В., Сырченков А.Я., Норов А.М. Особенности фазового состава диаммонийфосфата (ДАФ) производства ООО «Балаковские минеральные удобрения». Бюллетень «Мир серы, N, P и K», ОАО «НИУИФ», 2010, вып. 4, с. 3-9.

122. Черненко Ю.Д., Норов А.М., Гришаев И.Г. и др. Влияние содержания фтора на физические свойства удобрительных фосфатов аммония. Бюллетень «Мир серы, N, P и K», ОАО «НИУИФ», 2011, вып. 3, с. 8-20.

123. Норов А.М., Овчинникова К.Н., Малявин А.С. и др. Влияние содержания магния на физические свойства удобрительных фосфатов аммония. Бюллетень «Мир серы, N, P и K», ОАО «НИУИФ», 2012, вып. №2, с. 19-28.

124. Бушуев Н.Н., Давыденко В.В., Сырченков А.Я., Норов А.М.. Особенности фазового состава диаммонийфосфата производимого с использованием ЭФК, приготовленной из ковдорского апатита. Бюллетень «Мир серы, N, P и K», ОАО «НИУИФ», 2011, вып. №1, с. 18-22.

125. Патент РФ №RU 2471756 С1. Способ снижения слеживаемости удобрений на основе фосфатов аммония/ Ю.Д. Черненко, А.М. Норов, К.Н. Овчинникова, А.С. Малявин, Г.С. Размахнина, Д.А. Пагалешкин, И.Г. Гришаев, А.Б. Грибков, опубл. 20.05.2012.

126. Норов А.М., Овчинникова К.Н., Малявин А.С. и др. Влияние концентрации ЭФК и содержания в ней примесей фтора и магния на физические свойства фосфатов аммония. Химическая технология, том 13, №10, 2012, с. 577-586.

127. Бушуев Н.Н., Борисов Д.В., Норов А.М. Фазовый состав диаммонийфосфата. Химическая технология, №7, 2013, с. 385-393.

128. Бушуев Н.Н., Давыденко В.В., Сырченков А.Я., Норов А.М., Литус А.А., Рулева Н.Ф. Особенности фазового состава моноаммонийфосфата производства ООО «Балаковские минеральные удобрения». Труды «НИУИФ», М., 2009, с. 108-115.

129. Бушуев Н.Н., Давыденко В.В., Сырченков А.Я., Норов А.М. Особенности фазового состава диаммонийфосфата (ДАФ) производства ООО «Балаковские минеральные удобрения». Труды «НИУИФ», М., 2009, с. 119-126.

130. Гришаев И.Г., Норов А.М., Соколов В.В., Малявин А.С. Исследование влияния режимов гранулирования на качество диаммонийфосфата/ Тезисы докладов на XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Волгоград: ВолгГТУ, 2011, т.3, с.14.

131. Карев В.И. Моделирование структуры управляемых сегрегированных потоков зернистых материалов в барабанном теплообменном аппарате. Дисс. ... канд. техн. наук. Тамбов, 2010.

132. Классен П.В., Гришаев И.Г., Васильева Л.В. и др. Определение скорости роста гранул и распределение их по времени пребывания в барабанном грануляторе-сушилке/ Химическая промышленность, №6, 1978, с. 189-194.

133. Гришаев И.Г. Гранулообразование в газожидкостной струе, затопленной в потоке падающего материала/ Хим. промышленность, № 11, 1999, с. 720-724.

134. Норов А.М., Малявин А.С., Овчинникова К.Н. и др. Разработка норм оптимального технологического режима производства гранулированного диаммонийфосфата из неконцентрированной экстракционной кислоты. Химическая технология, том 13, №11, 2012, с. 641-647.

135. Норов А.М., Гришаев И.Г., Малявин А.С. и др. Технология гранулированного диаммонийфосфата из неконцентрированной экстракционной фосфорной кислоты. Химическая технология, том 12, №10, 2011, с. 589-593.

136. Гришаев И.Г., Норов А.М. Производительность барабанного гранулятора-сушилki и качество фосфатов аммония. Химическое и нефтегазовое машиностроение, №5, 2011, с. 22-23.

137. Гришаев И.Г., Норов А.М. Выбор производительности технологической системы производства минеральных удобрений в зависимости от качества исходного сырья. Химическое и нефтегазовое машиностроение, №8, 2013, с. 27-28.

138. Черненко Ю.Д., Норов А.М., Малявин А.С. и др. Оптимизация технологии диаммонийфосфата из неконцентрированной ЭФК. Бюллетень «Мир серы, N, P и K», ОАО «НИУИФ», 2011, вып. №3, с. 4-12

139. Овчинникова К.Н., Норов А.М., Пагалешкин Д.А. и др. Получение удобрительных фосфатов аммония с улучшенными физико-механическими

свойствами. Тезисы докладов на XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. Волгоград, ВолГТУ, 2011.

140. Зайцев П.М., Тавровская А.Я., Подлесская А.В. и др. Термическая стабильность компонентов минеральных удобрений. Сообщение 1. Нитраты, фториды, кремнефториды, фосфаты аммония, калия, кальция, алюминия и железа/ Труды НИУИФ. Выпуск 240. М., 1982, с. 154-167.

141. Зайцев П.М., Тавровская А.Я., Подлесская А.В. и др. Термическая стабильность компонентов минеральных удобрений. Сообщение 2. Сульфаты аммония, калия, железа, кальция и алюминия/ Труды НИУИФ. Выпуск 240. М., 1982, с. 168-185.

142. Рамм В.М. Абсорбция газов. М., Химия, 1976, 656 с.

143. Ковалев О.С., Мухленов И.П., Туболкин А.Ф. и др. Абсорбция и пылеулавливание в производстве минеральных удобрений. М., Химия, 1987, 208 с.

144. Дубинская Ф.Е., Лебедюк Г.К. Скруберы вентури. Выбор, расчет, применение. М., ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1977.

145. Гришаев И.Г. Раработка конструкций барабанных грануляторов – сушилок для производства минеральных удобрений. Труды НИУИФ, М., 2009, с. 154-158.

146. Евграшенко В.В., Норов А.М. Разработка систем абсорбции в производстве минеральных удобрений. Химическая промышленность сегодня, №12, 2012, с. 45-47.

147. Евграшенко В.В., Орлов М.А., Николаев А.А. Пенный скоростной аппарат в производстве минеральных удобрений. Труды НИУИФ. – М., 2009, с. 328-329.

148. Гришаев И.Г., Норов А.М., Гумбатов М.О. Современные реакторы в производстве фосфатов аммония. Химическое и нефтегазовое машиностроение, №11, 2008, с. 10-13.

149. Давыденко В.В., Норов А.М., Гришаев И.Г., и др. Опыт технического перевооружения производства удобрительных фосфатов аммония на ООО «Балаковские минеральные удобрения». Бюллетень «Мир серы N, P и K». – М., ОАО «НИУИФ», 2011, вып. №2, с. 4-11.

150. Гришаев И.Г., Норов А.М. Промышленные реакторы в технологиях фосфорсодержащих удобрений. Бюллетень «Мир серы N, P и K». – М., ОАО «НИУИФ», 2009, вып. №2, с. 3-7.

151. Черненко Ю.Д., Норов А.М., Гришаев И.Г. и др. Возможности интенсификации производства комплексных фосфорсодержащих удобрений. Химическая техника, №10, 2011, с. 10-15.

152. Гришаев И.Г., Норов А.М. Способы увеличения производительности холодильников минеральных удобрений. Бюллетень «Мир серы N, P и K». – М., ОАО «НИУИФ», 2010, вып. №2, с. 3-5.

153. Гришаев И.Г., Норов А.М., Малявин А.С. Создание и внедрение реакторов в производстве фосфатов аммония. Труды НИУИФ. – М., 2009, с. 330-335.

154. Патент ЕАПВ №016144. Способ получения гранулированного диаммонийфосфата/ В.В. Давыденко, И.Г. Гришаев, А.М. Норов, В.М. Кленичев, М.М. Ахметшин, А.Б. Грибков, опубл. 28.02.2012.

155. Патент РФ №RU 2371424 С1. Способ получения гранулированных фосфатов аммония/И.Г. Гришаев, А.М. Норов, В.В. Евграшенко, М.М. Ахметшин, Н.И. Никитин, опубл. 27.10.2009.

156. Патент РФ №RU 2360729 С1. Трубочатый реактор для получения пульпы фосфатов аммония/И.Г. Гришаев, А.М. Норов, В.И. Голоус, Н.И. Никитин, опубл. 10.07.2009.

157. Заявка на выдачу патента РФ №2013158057 от 26.12.2013. Способ регулирования процесса гранулирования фосфорсодержащих удобрений/Левин Б.В., Гришаев И.Г., Норов А.М., Пагалешкин Д.А., Малявин А.С., Грибков А.Б.

158. Патент РФ №RU 2450854 С1. Способ гранулирования фосфатов аммония и устройство для его осуществления/И.Г. Гришаев, А.М. Норов, А.Б. Грибков, А.С. Малявин, опубл. 20.05.2012.