

УДК 631.812

КОМПЛЕКСНЫЕ УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ АЗОТНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ФОСФАТОВ

C. И. Вольфкович и A. A. Соколовский

В статье рассматриваются условия равновесия в процессе взаимодействия с азотной кислотой фторапатита и минеральных примесей, содержащихся в природном фосфатном сырье, а также некоторые вопросы кинетики разложения фосфатных минералов. Излагаются основы нескольких технологических схем производства нитрофоски. Приводятся также важнейшие направления новых исследований получения комплексных удобрений на основе разложения фосфатов азотной кислотой. Делается вывод о перспективности производства нитрофоски по способу с охлаждением, сохраняющему основную плодотворную идею использования для разложения фосфатов азотной кислоты, без добавления других кислот или их солей.

Библиография — 96 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	564
II. Процессы разложения фосфатов	565
III. Выделение кальция из азотофосфоркислого раствора и его нейтрализация	569
IV. Переработка аммонизированных растворов в твердое удобрение	578
V. Сравнительный анализ технологических процессов производства сложных удобрений	579

I. ВВЕДЕНИЕ

Метод переработки природных фосфатов посредством азотной кислоты, предложенный в 1908 г. Прянишниковым и Брицке^{1, 2} для производства фосфорного удобрения — дикальцийфосфата (преципитата) и азотного удобрения — нитрата кальция, до окончания первой мировой войны не мог получить широкого применения, так как в то время не существовало промышленности синтетического аммиака и его окисления в азотную кислоту.

В последние годы, в связи с быстрым и мощным ростом производства синтетического аммиака, развивающегося по прогрессивным и экономичным путям, расширяются возможности получения дешевой азотной кислоты и ее использования не только на упомянутые два односторонних удобрения, но и, главным образом, на многосторонние, комплексные удобрения — нитрофосфаты (нитрофос и нитрофоска), содержащие N, P и K и другие питательные элементы.

Возрастающее значение производства удобрений на основе азотно-кислотного разложения фосфатов, наряду с наиболее широко развивающейся сернокислотной их переработкой, объясняется тем, что в процессе разложения фосфатов азотная кислота используется двухсторонне: как источник активного иона водорода и в качестве носителя азота — полезной составной части удобрений.

По наиболее рациональным схемам процесса не образуется тягостных отходов, как это имеет место при сернокислотном разложении фос-

фатов, сопровождающему образованием фосфогипса, до последнего времени не находящего полного использования.

Применение азотной кислоты позволяет более полно извлекать из апатита фтор и редкие земли. Преимуществом азотной кислоты является также возможность использования в качестве сырья бедных фосфоритов, содержащих значительные количества соединений железа и алюминия.

Метод азотнокислотной переработки фосфатного сырья прошел большой путь развития со времени первоначальных исследований, проводившихся в НИУИФ, начиная с 1925 г.³⁻⁵. Некоторые из изучавшихся в СССР и за рубежом вариантов производства простых и сложных удобрений из азотофосфорнокислых растворов не получили широкого распространения, другие были усовершенствованы и стали в современных условиях преобладающими.

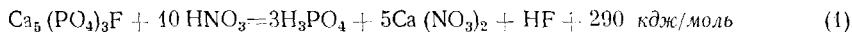
Технологический процесс азотнокислотной переработки фосфатов включает следующие основные стадии: 1) собственно разложение фосфатного сырья азотной кислотой, 2) выделение кальция из получаемого после разложения фосфата азотофосфорнокислого раствора, 3) нейтрализация раствора аммиаком (аммонизация) или известью, 4) переработка нейтрализованного раствора в удобрение*.

В некоторых вариантах процесс переработки фосфатов включает такие дополнительные операции, как отделение из раствора нерастворимого остатка, осаждение кремнефторида натрия или калия, осаждение фосфатов редкоземельных элементов.

Перечисленные стадии производства нитрофосфатов находятся в тесной взаимосвязи, характер которой для отдельных конкретных способов излагается ниже.

II. ПРОЦЕССЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ФОСФАТОВ

В общей форме разложение фторапатита азотной кислотой изображается уравнением:



В промышленных условиях взаимодействия с азотной кислотой концентрации 50—55% в основном за счет тепла реакции (1) температура реакции поддерживается на уровне 50—60°^{6, 7}.

Условия равновесия этого процесса установлены с известной долей приближения с помощью графического анализа системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{N}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}^{8-10}$, изученной для температур 0; 5; 25; 50; 75 и 100°. Исследовано также метастабильное состояние этой системы при 50°¹¹.

В кислых областях диаграмм системы в равновесии с насыщенными растворами при указанных выше температурах найдены следующие твердые фазы: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (тетрагидрат, тригидрат, дигидрат и безводная соль), $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и CaHPO_4 . Более основные фосфаты, в том числе и гидроксилапатит, обнаруживаются лишь в узкой области сильно разбавленных растворов.

Основной вывод из анализа рассматриваемой системы состоит в том, что при взаимодействии фторапатита со стехиометрическим (по ур-нию 1) количеством азотной кислоты (концентрации 47% и выше) при достижении равновесия фосфат должен разлагаться полностью. Действитель-

* Предлагаемая статья ограничивается анализом производства только твердых удобрений, не затрагивая специфические проблемы получения жидких и суспензионных удобрений на основе разложения фосфатов азотной кислотой.

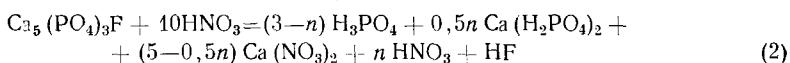
но, экспериментально найдены условия, обеспечивающие на практике высокую (98—99%) степень разложения природных фосфатов при температуре 45—60°^{12—17}.

Исследование 50°-ной изотермы (в равновесном и метастабильном состоянии) методом «вторичных проекций» системы показало^{18, 19}, что в пределах применяемых в технологии концентраций азотной кислоты (47—60%) и ее количеств от стехиометрической нормы (100—140%), точка С состава получающихся растворов находится в поле кристаллизации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (см. табл. 1 и рис. 1). Эти данные свидетельствуют о том, что разложение фторапатита азотной кислотой при температуре 50° протекает по следующему уравнению:

ТАБЛИЦА 1
Условия образования в азотофосфоркислом растворе моногидрата монокальцийфосфата при 50°

Условия	Стабильное равновесие	Метастабильное равновесие
Концентрация азотной кислоты, % HNO_3	71,0—38,5	77,5—37,5
Количество HNO_3 в % от стехиометрической нормы	116,5—93,6	158,0—109,0

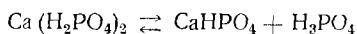
вуют о том, что разложение фторапатита азотной кислотой при температуре 50° протекает по следующему уравнению:



Таким образом, теория и производственная практика допускают изменение условий разложения фосфатов в широких пределах. Это относится не только к концентрации и норме азотной кислоты, но также и к температуре процесса. Такое положение благоприятствует оптимизации технологического режима в последующих стадиях азотокислотного процесса.

В условиях разложения фторапатита при 50°, приведенных в табл. 1, монокальцийфосфат и нитрат кальция находятся в растворе. Анализ равновесия в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{N}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ показал, что возможно выделение из раствора нитрата кальция в форме безводной соли непосредственно в процессе разложения фосфата при той же температуре, если применять азотную кислоту концентрацией выше 71% в количестве более 116,5% от стехиометрической нормы. В связи с этим экспериментально изучен процесс разложения апатитового концентрата при данном режиме¹⁸.

Исследование пятикомпонентной системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{N}_2\text{O}_5-\text{CaSiF}_6-\text{H}_2\text{O}$, выполненное для температуры 60°²⁰ показало, что в присутствии кремнефторида и фторида кальция, образующихся при кислотной переработке фосфатов, расширяется поле кристаллизации дикальцийфосфата и нитрата кальция, а поле монокальцийфосфата уменьшается. В определенных условиях (низкие концентрации HNO_3 и H_3PO_4 в растворе) это приводит к разложению монокальцийфосфата с выделением в твердую фазу дикальцийфосфата:



Кремнефторид кальция, в свою очередь, способен разлагаться с образованием CaF_2 и SiO_2 . Отмеченные побочные явления могут тормозить реакцию разложения фосфатного сырья вследствие образования кри-

сталлических корок на зернах фосфата, а также затруднять отделение нерастворимого осадка. Сложные процессы, связанные с присутствием в системе соединений фтора, нуждаются в дальнейшем уточнении.

Цитированное выше исследование²⁰ выявило также положительное влияние свободной H_2SiF_6 в растворе фосфорной кислоты, которая может частично или полностью предотвращать разложение $CaSiF_6$. В связи с этим представляет интерес определение баланса фтора в процессе азотнокислотного разложения природных фосфатов.

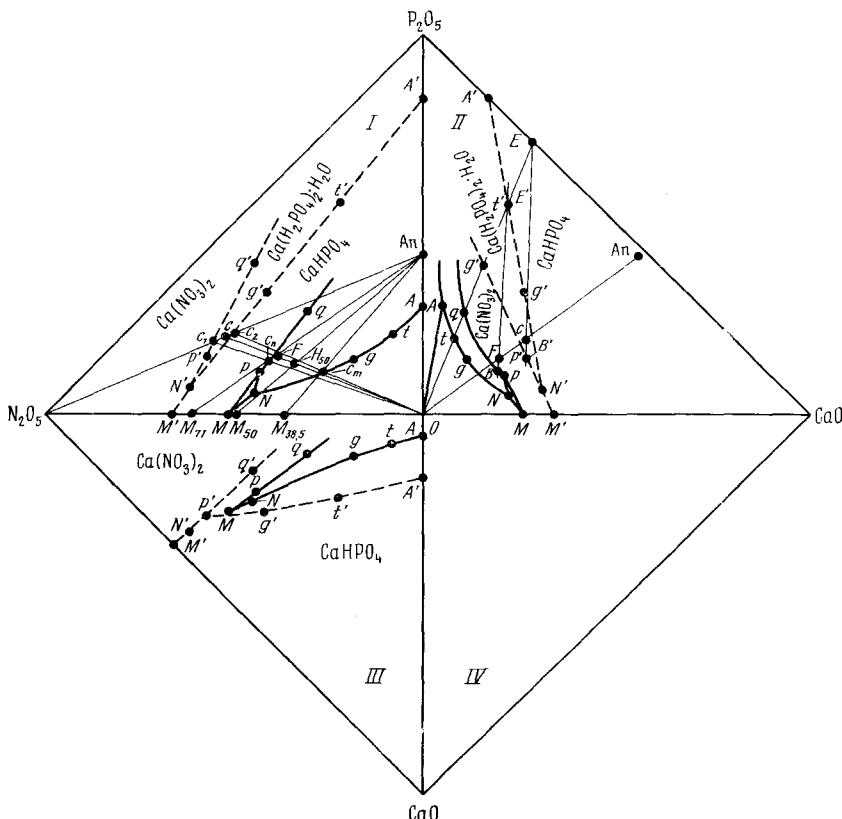


Рис. 1. Графический анализ равновесной системы $CaO—P_2O_5—N_2O_5—H_2O$ при 50° (процесс разложения фторапатита азотной кислотой)¹⁸

При переработке апатитового концентрата (температура процесса 50°) найдено, что при использовании 55%-ной азотной кислоты большая часть фтора (77%) переходит в жидкую фазу²¹. Для 80%-ной кислоты выделение фтора в газовую фазу (SiF_4) резко увеличивается — в жидкой фазе остается всего $\sim 18\%$ фтора¹⁹. Применение фосфоритов Каратая тоже связано с повышенным выделением фтора в газовую фазу — для 55%-ной азотной кислоты степень извлечения фтора в жидкую фазу составляет $\sim 58\%$ ²¹. В нерастворимом остатке количество фтора составляет только 1—3% от его содержания в исходном сырье.

Значительное содержание фтора (H_2SiF_6) в жидкой фазе создает потребность в его выделении: разработаны^{6, 7, 14, 22} условия осаждения из азотнофосфорнокислых растворов Na_2SiF_6 с помощью раствора читрата натрия (или соды). Соединения фтора, выделяющиеся в газооб-

разном состоянии, абсорбируются. Исследованы особенности абсорбции HF и $\text{SiF}_4^{23, 24}$.

Непосредственное потребление кремнефторидов натрия (или калия) ограничено по сравнению с возможным объемом их производства на заводах удобрений, перерабатывающих фосфатное сырье. Поэтому в настоящее время усиленно изучаются различные варианты производства из кремнефторсодержащих отходов таких продуктов, как криолит, фториды алюминия, натрия и аммония, фтористоводородная кислота и др., потребность в которых с каждым годом растет²⁵⁻²⁸.

Апатитовый концентрат содержит ~0,9% редких земель цериевой группы, большая часть которых (98—99%) переходит в азотнофосфорнокислый раствор. Разработан процесс выделения из раствора фосфатов редких земель при 60—80° и нейтрализации на 50% первого иона водорода H_3PO_4 известняком, аммиаком или содой до величины pH 2—2,5²⁹. Степень осаждения редкоземельных элементов достигает 75—80%. Осадок отделяется от раствора декантацией. Целесообразна последовательная обработка растворов — сначала для выделения кремнефторида натрия, затем — фосфатов редких земель. Разработан и ряд других методов их выделения.

Кинетика разложения фосфатных минералов еще не получила полного освещения. Ряд экспериментальных исследований^{6, 7, 14, 16} посвящен изучению влияния отдельных факторов на скорость взаимодействия с азотной кислотой апатитового концентрата и фосфоритов кролевецкого, изюмского, полпинского, сожского, егорьевского, вятского, каратаусского месторождений. Эти работы устанавливают основные зависимости: например, что разложение фосфоритов протекает с относительно высокой скоростью и степень извлечения P_2O_5 в растворе может достигать 98—99% в первые 15—30 мин. Апатит разлагается азотной кислотой более медленно — реакция практически завершается в течение 60—90 мин. Это объясняется тем, что апатит менее реакционноспособен: он обладает в 5—30 раз меньшей общей (внешней и внутренней) удельной поверхностью по сравнению с фосфоритами при одинаковой степени их измельчения³⁰.

Разложение природных фосфатов ускоряется с увеличением температуры в пределах 30—60°. Температурный коэффициент на каждые 10° составляет ~1,3. С ростом относительного количества азотной кислоты на единицу фосфата уменьшается степень нейтрализации смеси азотной и фосфорной кислот, поэтому скорость взаимодействия возрастает.

Влияние начальной концентрации азотной кислоты в пределах 47—55% невелико. В работе¹⁹ найдено, что при увеличении концентрации HNO_3 до 80% высокая степень извлечения P_2O_5 в раствор достигается за время ~3,5 час., что объясняется главным образом выпадением в этих условиях кристаллов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, пассивирующих поверхность фосфатных зерен.

Кинетика кислотного разложения фосфатов изучалась в работах³¹⁻³³. Установлено, что взаимодействие апатита с минеральными кислотами в определенных условиях (температура и концентрация) протекает полностью в диффузационной области. Для 50%-ной азотной кислоты скорость взаимодействия определяется диффузией ионов уже при 30° и выше.

На основании изучения скорости процесса разложения апатита фосфорной кислотой в работе³¹ сделан вывод о том, что движущей силой растворения апатита является градиент концентрации ионов кальция у поверхности и в объеме раствора. В исследовании^{32, 33} кинетики взаимодействия апатита с кислотами найдено, что скорость процесса зависит от скорости диффузии ионов водорода к поверхности раздела фаз, от ак-

тивности водородных ионов, от растворимости продуктов реакции и пассивирования поверхности кристаллическими осадками (в данном случае нитрата кальция), а также от вязкости жидкой фазы и других физико-химических факторов. При этом диффузия ионов H^+ и Ca^{2+} сопровождается обменом ионами (NO_3^- и $H_2PO_4^-$ при азотнокислотном разложении), что ускоряет диффузию ионной пары.

Экспериментально также установлено^{32, 33}, что в одинаковых условиях наибольшая скорость процесса достигается при разложении апатита соляной и азотной кислотами, она на один порядок выше по сравнению с взаимодействием с фосфорной кислотой.

Для оценки азотнокислотных способов переработки фосфатов большое значение имеет поведение железосодержащих примесей в исходном сырье. При исследовании кинетики разложения кислотами силикатного минерала глауконита, содержащегося в фосфоритах, установлено³¹, что несмотря на высокую степень диссоциации азотной кислоты, она сравнительно медленно разлагает глауконит. Это обусловлено образованием плотной оболочки SiO_2 на зернах минерала, затрудняющей диффузию (пассивирование). Однако при совместном разложении подобных минералов вместе с фосфатом, образующаяся фосфорная кислота ускоряет их разложение. На практике, в условиях непрерывного процесса, степень извлечения в раствор $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ составляет ~70 %. Окислы железа и алюминия, реагируя с фосфорной кислотой, образуют малорастворимые фосфаты, что приводит к потере P_2O_5 .

Присутствие закисных соединений железа, а также органических веществ в фосфоритах приводит к повышенным потерям азотной кислоты. Низкокачественные фосфориты при разложении азотной кислоты образуют значительные количества тонко дисперсных осадков (в основном SiO_2), отделение которых декантацией или фильтрованием затруднительно.

Одним из изученных способов^{6, 7, 12} уменьшения вредного влияния примесей фосфоритов в процессе азотнокислотной переработки является их прокалка. Для различных фосфоритов (егорьевского, вятского, полбинского, сожского и др.) установлен оптимальный режим окислительного обжига, который уменьшает переход окислов железа и алюминия в раствор, устраняет потери азотной кислоты и улучшает свойства осадков, облегчающие их отделение. Таким образом, прокалка фосфоритов превращает их в сырье, пригодное для азотнокислотной переработки в сложные удобрения без вторичного обогащения.

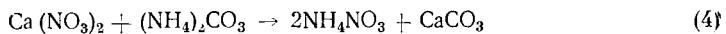
Большое значение имеет изучение вопроса отделения нерастворимого остатка, выделяющегося в тонкодисперсном состоянии при разложении фосфорита Карагату. Исследованы^{34, 35} закономерности образования осадка и рекомендованы методы и аппаратура для ускорения фильтрования шламов.

III. ВЫДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ ИЗ АЗОТНОФОСФОРНОКИСЛОГО РАСТВОРА И ЕГО НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ

Для переработки азотнофосфорнокислых растворов в удобрения производится нейтрализация свободных фосфорной и азотной кислот. Первоначально были разработаны технологические процессы^{14, 36-40}, основанные на нейтрализации растворов известью или известняком, с осаждением и отделением дикальцийфосфата и с получением второго продукта — нитрата кальция:



Изучен вариант получения нитрата аммония конверсией нитрата кальция раствором карбоната аммония:



Этот способ получения цитратнорастворимого дикальцийфосфата и низкопроцентного (15% N) гигроскопичного нитрата кальция осуществлен в ограниченных масштабах^{41, 42}.

Следует отметить возможность получения из азотофосфорнокислых растворов вместо цитратнорастворимого преципитата — водорастворимой соли — монокальцийфосфата, обнаруженную при графическом анализе равновесной системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{N}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ ³. Этот вариант за-служивает технической разработки.

Распространенные способы получения сложных азотофосфорных удобрений включают процессы нейтрализации фосфорной и азотной кислот аммиаком. Аммиак, первый продукт связывания атмосферного азота, является сейчас наиболее доступным, самым концентрированным и самым дешевым носителем азота, этим объясняется стремление максимального внесения азота в сложные удобрения в форме аммиака.

Фосфорную кислоту, получаемую сернокислотным разложением фосфата, нейтрализуют аммиаком, получая удобрение — аммофос или диаммофос, которые содержат на весовую единицу азота от 5,2 до 2,6 P_2O_5 . В зависимости от исходного фосфатного сырья в аммофосе содержится различное количество P_2O_5 в водорастворимой форме: например, 95% при переработке апатитового концентрата и 75—80% — фосфорита Каратая.

Многочисленные агрохимические исследования выявили на большинстве почв практически одинаковую усвоемость как водорастворимых, так и цитратнорастворимых форм фосфорных удобрений. В СССР в ГОСТе 11365—65 на нитрофоску зафиксировано требование, чтобы количество P_2O_5 водорастворимой составляло не менее 55% от усвоемой P_2O_5 .

Следует отметить существующую ныне в мировой практике тенденцию по возможности увеличивать относительное содержание водорастворимой P_2O_5 в удобрениях, что может быть объяснено большей универсальностью применения водорастворимой формы P_2O_5 в различных природных условиях.

В соответствии с потребностями сельского хозяйства, агрохимической наукой для разных видов почв и с. х. культур установлены определенные, наиболее распространенные весовые соотношения питательных элементов ($\text{N}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{O}$) в комплексных удобрениях. Удобрения, отвечающие этим требованиям, называют условно уравновешенными. Значительная доля уравновешенных удобрений должна иметь отношение $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} = 1 : 1 : 1$.

Аммофос в большинстве случаев вследствие относительно низкого содержания азота не является уравновешенным продуктом. Поэтому его либо смешивают с азотными удобрениями (аммиачная селитра, карбамид), либо производят смесь фосфата и нитрата аммония — нитроаммофоску, состав которой определяется формулой 17:17:17; 95% P_2O_5 находится в водорастворимой форме.

Нитроаммофоска является комплексным удобрением, характерным для сернокислотной переработки природных фосфатов, поэтому представляет значительный интерес сопоставление азотно-кислотных способов с производством нитроаммофоски.

Растворы, получающиеся при обычных режимах (см. табл. 1) азотнокислотного разложения фосфатов, содержат практически все количеств-

во P_2O_5 и CaO исходного сырья. При переработке хибинского апатитового концентрата весовое отношение $CaO : P_2O_5$ в растворах составляет 1,3, а при разложении фосфорита Карагату $\sim 1,6$.

Сложные удобрения из азотнофосфорнокислых растворов (нитрофоск и нитрофоска) также получаются путем их нейтрализации аммиаком. В зависимости от количества вводимого аммиака и от содержания кальция в растворе, фосфат в удобрении может находиться в водорастворимой и в цитратнорасторимой форме⁴³.

В соответствии с уравнением (1) азотнофосфорнокислый раствор отвечает составу: $3H_3PO_4 + 5Ca(NO_3)_2$.

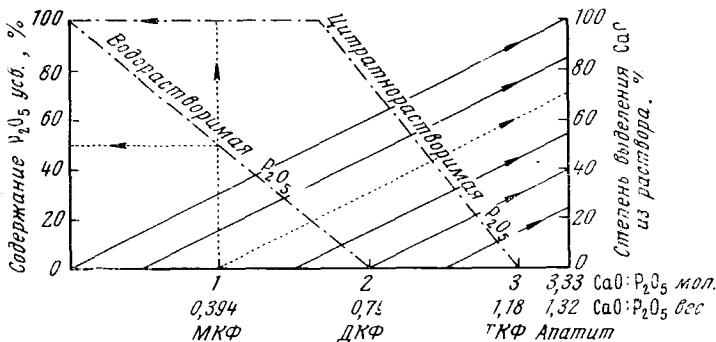
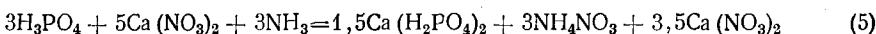


Рис. 2. Зависимость содержания P_2O_5 усвояемой и водорастворимой в нитрофоске от отношения $CaO : P_2O_5$ в азотнофосфорнокислом растворе из апатитового концентрата⁴⁷ (МКФ — монокальций фосфат; ДКФ — дикальцийфосфат; ТКФ — трикальцийфосфат. Точечный пунктир — пример для отношения $CaO : P_2O_5 = 0,394$)

Теоретический состав жидкой и твердых фаз, образующихся в процессе аммонизации азотнофосфорнокислых растворов мог бы быть предварительно определен, исходя из анализа пятикомпонентной равновесной системы $CaO—P_2O_5—N_2O_5—NH_3—H_2O$, подробно изученной при 25° и, частично, при 50° ⁴⁴. Такой анализ не публиковался; имеются экспериментальные данные^{7, 43}.

Для получения большей части P_2O_5 в водорастворимой форме в исходном растворе должен быть нейтрализован только первый ион водорода фосфорной кислоты:



При этом в реакционной смеси остается значительное количество нитрата кальция, присутствие которого ухудшает физические свойства (высокая гигроскопичность) удобрения и уменьшает концентрацию в нем питательных веществ. При увеличении степени аммонизации все большее количество P_2O_5 превращается в цитратнорасторимый дикальций фосфат:



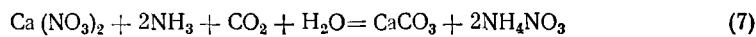
На этой реакции основано получение кормового преципитата из предварительно обесфторенного азотнофосфорнокислого раствора. Исследован процесс получения кормового преципитата на основе азотнокислотного разложения апатитового концентрата⁴⁵ и фосфорита Карагату⁴⁶.

Для получения нитрофоски, содержащей P_2O_5 частично или полностью в водорастворимой форме, избыточный кальций необходимо возможно полнее выводить из азотнофосфорнокислого раствора (см. помограмму рис. 2).

Разнообразные способы связывания избыточного кальция в основном определяют характер процессов производства нитрофосфатов. Особенности этих процессов в значительной степени отражаются на экономической их эффективности.

Известны и широко используются две группы методов уменьшения относительного содержания CaO , которые условно могут быть названы химическими и физико-химическими. За последние годы оба направления в производстве нитрофосфатов значительно усовершенствованы⁴⁸⁻⁶⁰.

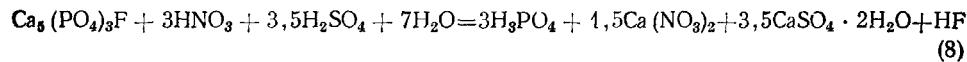
Среди химических методов ограниченное применение получил азотно-карбонатный способ⁴⁹, особенностью которого является необходимость предварительной полной аммонизации раствора, что неизбежно связано с осаждением цитратнорастворимого дикальцийфосфата (см. уравнение 6). Лишь после нейтрализации раствора до $\text{pH} 4$ он обрабатывается NH_3 и CO_2 при $\text{pH} 7-8$ для выделения карбоната кальция:



Осадки преципитата и карбоната кальция в азотнокарбонатном способе не отделяются и остаются в удобрении. Поэтому нитрофоска, получаемая этим способом из апатитового концентрата, содержит лишь 35—37% питательных веществ при неблагоприятном соотношении $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O}$, равном 1 : 0,7 : 1. Нитрофос из фосфоритов Карагатай содержит до 28,5% питательных веществ при отношении $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 0,6$. Вся P_2O_5 в удобрении находится в цитратнорастворимой форме. Сравнительно низкое качество удобрения при недостаточно уравновешенном соотношении питательных веществ объясняет причины, почему этот способ не получил широкого распространения, несмотря на относительно благоприятные технико-экономические показатели.

К числу химических способов относятся также несколько вариантов связывания окиси кальция сульфат-ионами, образующими малорастворимый сульфат кальция. Сульфатные ионы вводятся с серной кислотой (*азотно-сернокислотный способ*), с сульфатами аммония или калия (*азотно-сульфатные способы*), а иногда одновременно с сульфатами и с серной кислотой.

В азотно-сернокислотном способе при получении нитрофоски с 50% P_2O_5 в водорастворимой форме, теоретически только 30% фторапатита разлагается азотной кислотой, а остальное его количество взаимодействует с серной кислотой:



Нейтрализация раствора до $\text{pH} 3,2$ (при 80—100°) протекает по уравнению:



Из уравнения (9) следует, что количество водорастворимой и цитратнорастворимой P_2O_5 в продукте составляет по 50%. В производственных условиях получается нитрофоска с содержанием P_2O_5 усвояемой (сумма водо- и цитратнорастворимой) ~90%, в том числе до 50% находится в водорастворимой форме.

Отношение $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5$ в нейтрализованном растворе в соответствии с уравнением (9) составляет 1 : 2, поэтому, для получения уравновешенного удобрения марки 1 : 1 вводят более, чем удвоенное количество азотной кислоты по сравнению с указанным в уравнении (8). На практике расход азотной кислоты на единицу питательных веществ не отличается от процессов без применения серной кислоты, т. е. фактически серная кисло-

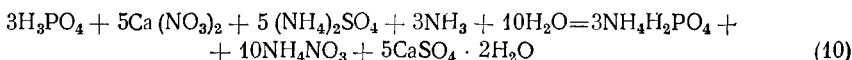
та в описываемом способе расходуется лишь для связывания части CaO , увеличивая стоимость сырьевой составляющей.

Другая существенная особенность сернокислотного способа состоит в том, что осадок сульфата кальция, вследствие недостаточно благоприятной кристаллической структуры, не отделяется от раствора, оставаясь в продукте. Концентрация нитрофоски вследствие этого не превышает 34—35% суммы питательных веществ. Этот способ осуществлен в промышленности СССР.

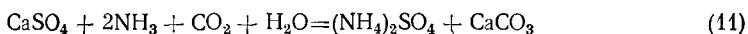
Отмеченные недостатки до последнего времени не способствовали широкому применению азотносернокислотного способа в мировой промышленности. Сернокислотный способ за последние годы значительно усовершенствован^{61, 62} — найдено, что сравнительно крупные, хорошо фильтрующиеся кристаллы гипса выделяются при циркуляции части конечного раствора, возвращаемого в процесс для разбавления реакционной массы. Этот прием позволил включить в схему производства сернокислотной нитрофоски фильтрование и промывку гипса, вследствие чего концентрация питательных веществ может быть увеличена до 50—51% для удобрения марки $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} = 1 : 1 : 1$.

Изучен также вариант описанной выше схемы с заменой части серной кислоты на сульфат аммония. Циркуляционная схема апробирована на заводской опытно-промышленной установке. Повышенная, по сравнению с другими способами, стоимость исходного сырья сохраняется и в циркуляционной схеме, но приведенные выше усовершенствования могут повысить эффективность действующих установок, работающих по азотно-сернокислотному способу.

Относительно более широкое применение в мировой промышленности получил азотно-сульфатный способ с применением 40%-ного раствора сульфата аммония для связывания избыточного кальция (см. рис. 3)^{63, 64}:



В этом способе осажденный сульфат кальция отфильтровывается и подвергается конверсии раствором карбоната аммония:



Осадок карбоната кальция является побочным продуктом, а образовавшийся раствор сульфата аммония возвращается в процесс. К достоинствам этого способа относится получение концентрированной нитрофоски с содержанием суммы питательных веществ для марки 1:1:1 до 51%, при этом около 95% P_2O_5 находятся в водорастворимой форме.

Осаждение окиси кальция связано с необходимостью введения такого количества сульфата аммония, при котором отношение $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5$ уменьшается до 1:0,66. Таким образом, для получения более уравновешенного продукта с отношением $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 1$, требуется дополнительное внесение фосфорной кислоты, т. е. в этом случае серная кислотакосвенно тоже участвует в процессе производства нитрофоски через получение экстракционной фосфорной кислоты.

Разработан вариант, предусматривающий дополнительное введение на разложение фосфата вместе с азотной кислотой и раствором сульфата аммония еще и серной кислоты в количестве, необходимом для образования фосфорной кислоты, уравновешивающей большое количество азота, вводимого с сульфатом аммония⁶⁵.

Косвенное или прямое введение в процесс серной кислоты снижает экономическую эффективность азотнокислотного метода производства сложных удобрений, фактически уменьшая количество самой дешевой

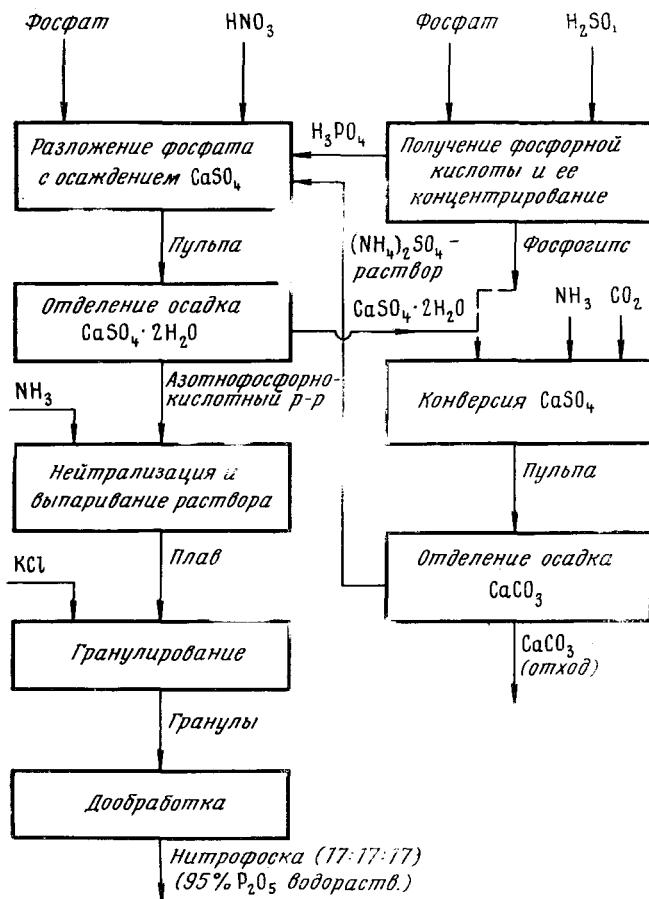


Рис. 3. Принципиальная схема азотносульфатного способа производства нитрофоски

P_2O_5 , вводимой в форме природных фосфатов. Этот вариант может осуществляться при использовании раствора сульфата аммония, получаемого как побочный продукт при производстве капролактама.

В следующей группе химических методов следует отметить азотно-фосфорнокислотный процесс, основанный на уменьшении отношения $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ в азотнофосфорнокислотном растворе добавлением фосфорной кислоты^{66, 67}. По своей сущности этот процесс мало отличается от азотно-сернокислотного, так как здесь серная кислота тоже косвенно участвует в процессе для получения экстракционной фосфорной кислоты, с образованием отхода — гипса.

Сложные тройные удобрения обычно производятся с использованием наиболее распространенного и дешевого калийного сырья — хлорида калия. Выполнены исследования азотнокислотной переработки фосфатов (главным образом фосфоритов Караганы) с использованием также сульфата калия⁶⁸.

Получение бесхлорной нитрофоски имеет существенное значение для возделывания многих сельскохозяйственных культур, на качество которых отрицательно влияет присутствие иона хлора в удобрении. Особенностью бесхлорной нитрофоски является повышенное содержание в ней K_2O : получается продукт марки примерно 1:1:1,5; при этом относительное количество водорастворимой P_2O_5 не превышает 50 %.

Целесообразность промышленного осуществления процесса с введением сульфата калия зависит от масштабов производства калийносульфатных солей, а также от потребности в сложном удобрении с повышенным содержанием K_2O . Применение K_2SO_4 , однако, до последнего времени затруднялось малыми размерами производства этой соли.

Высококачественную бесхлорную нитрофоску можно получать, вводя калий в виде поташа (с отделением карбоната кальция) или едкого кали. Целесообразны исследования технологии нитрофоски с использованием этих реагентов.

К группе физико-химических методов уменьшения содержания CaO в азотофосфорнокислых растворах относится процесс полтермической кристаллизации нитрата кальция, т. е.

путем снижения его растворимости в системе $CaO-P_2O_5-N_2O_5-H_2O$ при понижении температуры. Эта система недостаточно изучена при температуре ниже 0°, поэтому процесс так называемого «вымораживания» нитрата кальция исследован преимущественно эмпирически в условиях технологического процесса^{7, 48, 69}. Установлена зависимость от температуры (в пределах от -15 до +20°) степени осаждения тетрагидрата нитрата кальция и, следовательно, содержания водорастворимой P_2O_5 в удобрении (при концентрации азотной кислоты в пределах 47—55% и количестве HNO_3 до 140% от стехиометрической нормы). С увеличением концентрации и количества азотной кислоты и при уменьшении температуры раствора выход нитрата кальция и содержание водорастворимой P_2O_5 в продукте увеличиваются (рис. 4).

При промышленном осуществлении процесса с выделением нитрата кальция охлаждением встретились некоторые аппаратурные трудности, задерживавшие распространение этого способа. Дело в том, что тетрагидрат нитрата кальция обладает свойством инкрустировать охлаждающую поверхность кристаллизатора, уменьшая постепенно коэффициент теплопередачи, т. е. увеличивая энергетические затраты на охлаждение.

Первоначальные предложения^{71, 72} по производству нитрофоски способом охлаждения предусматривали получение удобрения с содержанием до 40% водорастворимой P_2O_5 , а также одновременный выпуск второго продукта — нитрата кальция (азотное удобрение, содержащее 15,5% азота).

Производство нитрофоски с охлаждением растворов до температуры +10° по способу Вольфовича и Логиновой⁷² испытано в СССР в опытно-производственном масштабе на азотнотуковом заводе, на котором выполнены также работы по изучению азотно-карбонатного и азотносульфатного способов³⁹.

Способ с полтермической кристаллизацией нитрата кальция в наибольшей степени стражает принцип использования одной азотной кислоты для разложения фосфата с одновременным введением в продукт пи-

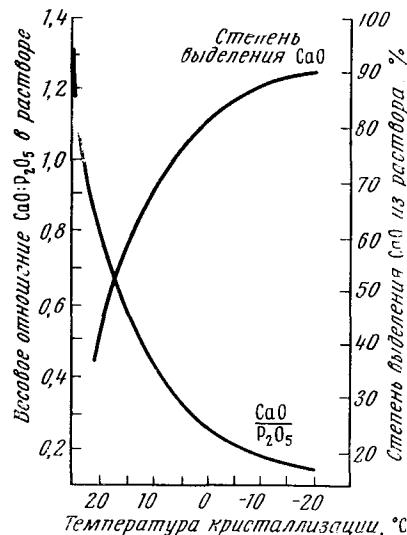


Рис. 4. Зависимость степени выделения CaO из азотофосфорнокислого раствора от температуры (при разложении апатитового концентрата азотной кислотой концентрации 56—58%)⁷⁰.

тательного элемента — азота. Для экономики способа важно также то, что вся P_2O_5 поступает в процесс только с природным фосфатом, т. е. в наиболее дешевой форме.

Потенциальная экономическая эффективность способа с охлаждением способствовала разработке ряда усовершенствований технологического процесса. За последние годы в нескольких странах осуществлено многоступенчатое охлаждение (до -5°) пульпы, получаемой при разложении фосфатного сырья азотной кислотой (58—60%-ной). Кристаллизаторы последовательно заполняют и выгружают так, что создается непрерывный поток охлажденной пульпы. Это обеспечило образование крупно-кристаллического нитрата кальция, легко отделяемого от маточной жидкости на фильтрах или центрифугах. После дообработки маточной жидкости возможно получение нитрофоски марки 1:1:1 с содержанием $\sim 50\%$ суммы питательных веществ. Количество усвояемой P_2O_5 в продукте достигает 96%, в том числе водорастворимой P_2O_5 80—85%^{73—77}.

Усовершенствована также переработка аммонизированного маточного раствора в твердое удобрение, а также освоен процесс конверсии выделенного тетрагидрата нитрата кальция в нитрат аммония (см. ур-ние 4). При этом раствор нитрата аммония (95%-ной концентрации) можно добавлять в различных количествах к маточному раствору для поддержания заданного отношения $N:P_2O_5$ в нитрофоске. Остальное количество нитрата аммония выпускается в качестве второго продукта — азотного удобрения с содержанием 34% азота (см. рис. 5).

В результате конверсии нитрата кальция получается побочный продукт — карбонат кальция, который может быть использован в сельском хозяйстве для известкования почв и в ряде производств: преципитата, монокальцийфосфата и др. Вес карбоната кальция составляет $\sim 75\%$ по сравнению с весом сульфата кальция (в пересчете на безводный), выделяющегося в производстве экстракционной фосфорной кислоты на сдно и то же количество фосфатного сырья.

Сравнительно низкая стоимость сырья, удовлетворительное качество продукта, возможность без особых затруднений изменять соотношение $N:P_2O_5$, в удобрении и более благоприятное положение с отходом производства объясняют расширение в ряде стран выпуска нитрофоски по способу с охлаждением. За последние годы мощность действующих и строящихся заводов по получению нитрофоски этим способом в Норвегии, ФРГ, Дании, Франции, США и Румынии достигла 6 млн. т. в год⁷⁷.

Дальнейшее усовершенствование способа с охлаждением разработано в Чехословакии^{70, 78}. Оно заключается в замене теплообмена через охлаждаемую поверхность прямым отнятием тепла охлаждающей жидкостью, не смешивающейся с пульпой (например, уайт-спиритом). Процесс непрерывный, ликвидирующий инкрустацию охлаждающих поверхностей кристаллами нитрата кальция. Энергетические затраты на охлаждение пульпы снижаются примерно на 10%. Этот способ освоен в промышленном масштабе.

На рис. 6 представлена диаграмма, характеризующая зависимость отношения $N:P_2O_5$ и содержания цитратнорастворимой или водорастворимой P_2O_5 в нитрофосках, получаемых описанными выше способами при различном количестве азотной кислоты, взодимой на разложение апатитового концентрата⁴⁷.

Экспериментально установлена возможность выделения в осадок части нитрата кальция в форме безводной сили непосредственно в процессе разложения природных фосфатов концентрированной (80%-ной) азотной кислотой при температуре порядка 60° ^{18, 19}. Количество выделяемого нитрата кальция позволяет получать нитрофоску с содержанием до 80%

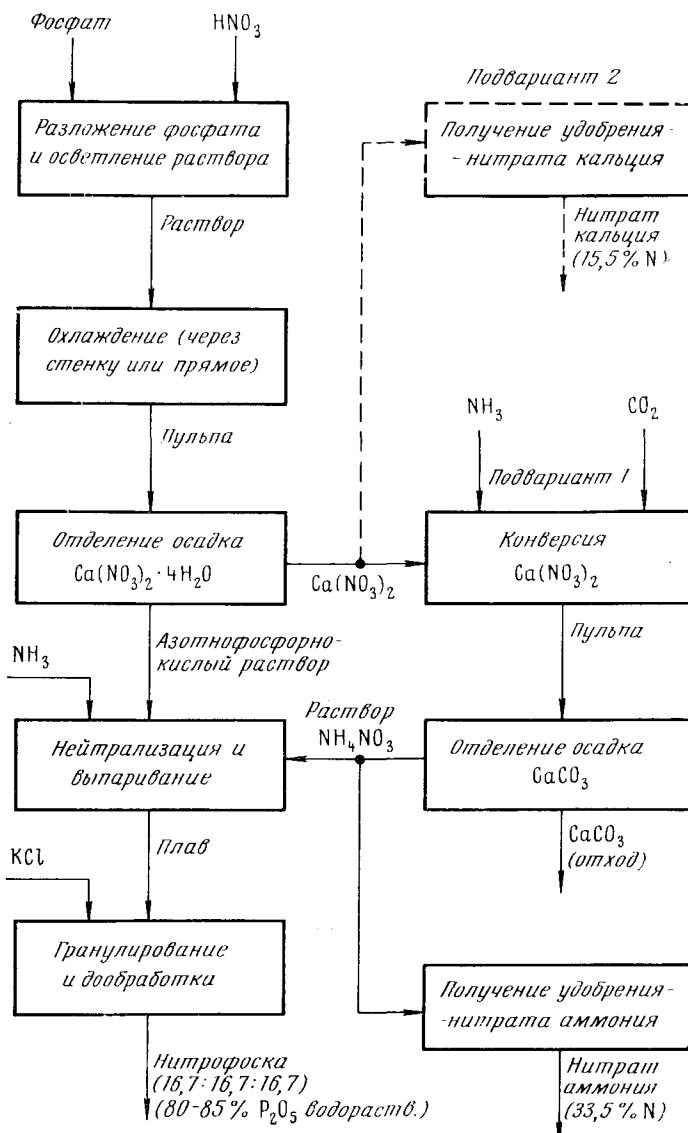


Рис. 5. Принципиальная схема производства нитроfosки по способу с полимерической кристаллизацией нитрата кальция

P_2O_5 в водорасторимой форме. Схема разработанного на основе этих исследований технологического процесса близка к обычной схеме сернокислотной экстракции. Развитие современной технологии концентрированной азотной кислоты делает перспективным подобный процесс получения нитроfosки. Целесообразно продолжить изучение этого процесса в опытно-промышленном масштабе.

Создается новое направление переработки азотофосфоркислых растворов на удобрения посредством экстракции фосфорной и азотной кислот органическими растворителями⁷⁹. Один из таких способов^{80–83} состоит в применении для экстракции третичного амилового спирта. Промытая органическая фаза нейтрализуется аммиаком. В отстойнике происходит расслаивание на чистый органический растворитель и на водную:

пульпу, содержащую нитрат и фосфат аммония. После выпаривания и добавления хлорида калия получают нитрофоску марки 18—18—18.

Для полного выделения нитрата кальция, органическую фазу промывают раствором нитрата аммония. Полученную водную фазу вместе с промывным раствором обрабатывают карбонатом аммония для конверсии нитрата кальция в нитрат аммония (см. уравнение 4). Способ еще не получил широкого применения в промышленности.

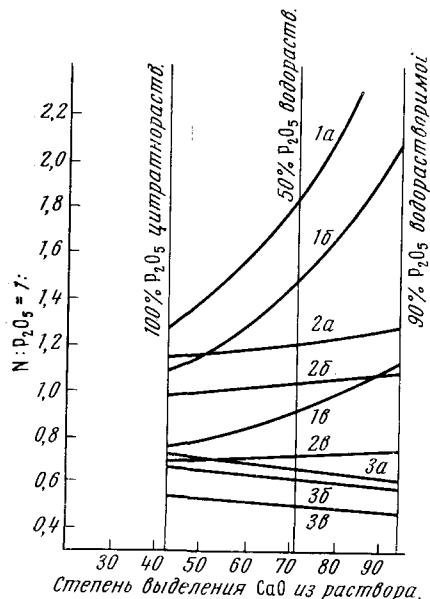


Рис. 6. Зависимость отношения N : P₂O₅ от степени выделения CaO из азотофосфорнокислого раствора при разложении азотной кислотой апатитового концентрата⁴⁷. (1 — способ с охлаждением, без возврата нитрата аммония; 2 — азотно-сернокислый способ; 3 — азотно-сульфатный способ, без возврата сульфата аммония и способ с охлаждением, с возвратом нитрата аммония. а — 100%, б — 110% и в — 140% азотной кислоты от стехиометрического количества на разложение апатита).

Разработан еще один способ такого рода, в котором в качестве органического растворителя применяют изобутиловый спирт^{84—86}. Конечными продуктами являютсяmonoаммонийфосфат и нитрат аммония и отход — карбонат кальция. Способ проведен на опытно-промышленной установке.

Другое новое направление азотнокислотной переработки фосфатов связано с применением карбамида^{87—90}. Значение этого направления состоит в том, что карбамид, образуя хорошо растворимый фосфат карбамида CO(NH₂)₂·H₃PO₄ и связывая нитрат кальция в комплекс Ca(NO₃)₂·4CO(NH₂)₂, позволяет получать удобрения с высокой долей P₂O₅ в водорасторимой форме при меньшем, чем в других способах, выделении кальция из азотофосфорнокислого раствора. Целесообразно проведение дальнейших исследований процесса азотнокислотной переработки фосфатов с применением карбамида с целью разработки эффективных вариантов производства концентрированных и уравновешенных водорасторимых нитрофосфатов.

Подготовка азотофосфорнокислых растворов для дальнейшей переработки в удобрения не исчерпывается перечисленными выше способами. Исследованы и предложены и другие варианты и способы.

IV. ПЕРЕРАБОТКА АММОНИЗИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ В ТВЕРДОЕ УДОБРЕНИЕ

Заключительные стадии переработки растворов включают ряд операций, таких как выделение воды (выпариванием или сушкой), гранулирование с добавлением калиевых солей, кондиционирование (охлаждение,

рассев, опудривание, омасливание, капсулирование, прессование и др.). Эти операции в небольшой степени зависят от способов подготовки растворов, поэтому их аппаратурное оформление может быть различным, независимо от способов уменьшения относительного количества кальция и процесса аммонизации.

В промышленности применяется гранулирование аммонизированной пульпы с ретуром одновременно с сушкой продукта в барабанной сушилке — «сферодайзере» или в барабанном грануляторе — сушилке для азотно-сернокислотного, -сульфатного и -фосфорнокислотного способов. Такое аппаратурное оформление выделения воды и гранулирования не использует тепла реакции нейтрализации кислот, поэтому оно связано с повышенными энергетическими затратами.

Азотно-фосфорнокислотный способ осуществляется также с применением предварительной нейтрализации раствора, аммонизатора-гранулятора и сушки продукта в барабанной сушилке. В этом варианте тепловой эффект нейтрализации в большей степени используется для выделения воды.

Значительное количество заводских установок используют выпаривание нейтрализованных растворов до состояния плава и его гранулирование в распылительных башнях, без дополнительной сушки продукта. За рубежом этот процесс называют «приллированием». Достоинство способа — минимальные энергетические затраты.

По другим схемам нейтрализованные растворы также упаривают и затем гранулируют в лопастном грануляторе с ретуром, с последующей сушкой продукта в сушильном барабане. Некоторые фирмы за рубежом применяют и иное аппаратурное оформление, по существу однотипных технологических процессов.

V. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА СЛОЖНЫХ УДОБРЕНИЙ

При производстве сложных удобрений, получаемых современными способами, 76—87% составляет стоимость сырья. В связи с этим, важнейшим показателем, отражающим экономическую эффективность способов их производства, служат расход и качественная характеристика сырья.

Для всех видов сложных удобрений одной и той же марки расход N, P₂O₅, и K₂O практически одинаков: например, для удобрений с соотношением N : P₂O₅ : K₂O = 1 : 1 : 1 он равен 0,33—0,35 т/т для каждого питательного вещества. Однако стоимость единицы N и P₂O₅ в разном сырье не одинакова. Наиболее дешевыми видами сырья являются синтетический аммиак и природные фосфаты (апатитовый и фосфоритный концентраты). Поэтому, тот способ производства сложного удобрения, который потребляет наиболее дешевое сырье, содержащее азот и фосфор, будет экономически наиболее эффективным *.

Из сравнения технологических процессов получения сложных удобрений следует ⁹¹, что относительный расход азота с аммиаком (синтетическим и в виде сульфата аммония) и азотной кислотой для всех рассматриваемых здесь методов практически одинаков. Количество аммиачного азота находится в пределах 57—62%, а азота, вводимого с азотной кислотой, 43—38%.

Все способы производства как нитроаммофоски, так и нитрофоски расходуют дополнительно серную кислоту (непосредственно, или же на

* Так как калий, независимо от способа производства, в большинстве случаев вносится в виде хлорида, его стоимость не влияет на сравнительную оценку производства сложных удобрений.

получение фосфорной кислоты). Исключение составляет лишь получение нитрофоски с выделением нитрата кальция охлаждением.

Метод охлаждения отличается от всех остальных способов получения сложных удобрений также и тем, что вся P_2O_5 вводится в наиболее дешевой форме — с природным фосфатом. Другими словами, разложение фосфатного сырья в этом способе осуществляется одной азотной кислотой без дополнительной затраты серной или фосфорной кислот.

Этот анализ позволяет заключить, что стоимость производства нитроаммофоски переработкой фосфорной и азотной кислот, а также нитрофоски азотно-сернокислотным и -фосфорнокислотным способами будет наибольшей. Промежуточное положение займут азотно-сульфатные способы, а наименьшую стоимость должно иметь производство нитрофоски способами с выделением нитрата кальция охлаждением. Этот вывод подкрепляется и тем, что в этом производстве применяется умеренный холд: температура от +10 до -10° , которая может быть достигнута при кооперировании с синтезом аммиака при относительно низких энергетических затратах.

Приведенные данные опровергают распространенное, высказанное некоторыми авторами^{92, 93}, представление о том, что создание производства нитрофоски может быть целесообразным только при условии ограничности запасов серы в стране или при высокой стоимости серного сырья. На самом же деле способ с охлаждением позволяет экономически эффективно перерабатывать фосфатное сырье, совсем не расходуя серы, используя одинаковые с другими способами количества азотной кислоты для получения сложного удобрения — нитрофоски.

Приближенные подсчеты себестоимости единицы питательных веществ, получаемых различными способами, подтверждают приведенные выше выводы^{52, 53, 58, 91, 94–96}.

При выпуске в качестве второго товарного продукта — нитрата кальция, производство нитрофоски по способу с охлаждением осуществляется без отходов. Конверсия нитрата кальция в нитрат аммония позволяет получать в качестве побочного продукта — карбонат кальция. По сравнению со способами производства сложных удобрений, связанных с образованием сульфата кальция как отхода, получение карбоната кальция упрощает и удешевляет использование кальциевого отхода.

Существенное значение имеет определение капитальных затрат для оценки различных способов производства сложных удобрений. В некоторых опубликованных работах^{94, 96} удельные капитальные вложения с сопряженными затратами в сфере производства для получения нитрофоски способом с охлаждением ниже, чем в производстве нитроаммофоски, по другим⁹⁵ — находятся примерно на одном уровне.

Анализ современного развития технологии азотнокислотной переработки природных фосфатов позволяет выделить как перспективный, способ с полимерической кристаллизацией нитрата кальция и конверсией последнего в нитрат аммония или без конверсии.

Основные достоинства процесса с охлаждением — наименьшая величина сырьевых затрат вследствие эффективной переработки наиболее дешевого фосфатного сырья без расходования серной или фосфорной кислоты, возможность получения на одной и той же установке сложных удобрений различных марок без значительных изменений технологического процесса, получение в качестве побочного продукта карбоната кальция, вместо сульфата кальция (при проведении операции конверсии нитрата кальция в нитрат аммония).

Целесообразны и заслуживают поддержки исследования новых тех-

нологических процессов производства сложных удобрений, сохраняющих основную плодотворную идею — использование для разложения природных фосфатов азотной кислоты, без добавления других кислот или их солей.

Из вышеизложенного видно, что процессы переработки природных фосфатов азотной кислотой на сложные удобрения получили за последние годы значительное развитие как по масштабам, так и по разнообразию химико-технологических схем производства и их углубленному физико-химическому изучению. Эти процессы представляют большой перспективный интерес, а степень их теоретического и технического изучения позволяет избрать оптимальную схему производства нитроfosки с полимерической кристаллизацией нитрата кальция, отвечающую наиболее высоким технико-экономическим требованиям среди других известных методов получения комплексных удобрений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Прянишников, Отчет об опытах по химической переработке фосфоритов. Тр. Комиссии Моск. с. х. ин-та по исследов. фосфоритов, 1910, сер. 11, вып. 1.
2. Э. В. Брицке, Произодство суперфосфата, 1910.
3. С. И. Волькович, А. П. Белопольский, А. И. Логинова, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 705.
4. С. И. Волькович, А. И. Логинова, Усп. химии, 18, 462 (1949).
5. С. И. Волькович, А. И. Логинова, Кн. Памяти акад. Д. Н. Прянишникова, Изд. АН СССР, 1950, стр. 253.
6. А. И. Логинова, Автореф. кандид. диссерт., НИУИФ, 1940.
7. М. Н. Набиев, Азотнокислотная переработка фосфатов, Изд. АН УзССР, 1957.
8. А. П. Белопольский, М. Н. Шульгина, М. Т. Серебренникова, С. Я. Шпунт, ЖХП, 10, 403 (1937).
9. А. П. Белопольский, М. Т. Серебренникова, С. Я. Шпунт, Там же 10, 1523 (1937).
10. R. Flatt и др., Helv. chim. acta, 37, 607 (1954); 37, 2363 (1954); 39, 473 (1956).
11. М. Е. Позин, Б. А. Копылев, Ван-ли-шэн, ЖХП, 35, 2134 (1962).
12. Г. И. Горштейн, Т. И. Хахарина, ЖХП, 11, 39, (1934).
13. В. Б. Розлер, Мин удобр. и инсектофунгисиды, 1, 28 (1935).
14. С. И. Волькович, А. И. Логинова, А. М. Поляк, Изв. АН СССР. ОМЕН, 1938, 101: ЖХП, 14, 726 (1938).
15. А. И. Логинова, ЖХП, 15, 28 (1938).
16. M. Piusjé, L'ind. chim., 35, № 374, 164; № 376, 207 (1948).
17. А. И. Логинова, Хим. пром., 1950, 202.
18. А. М. Юдин, А. А. Соколовский, Изв. вузов, Хим. и хим. технол., 14, 585 (1971).
19. А. А. Соколовский, А. М. Юдин, Изв. АН СССР, неорган. матер., 7, 1963 (1971).
20. С. Я. Шпунт, Сб. Исслед. по хим. и технол. удобр., пестицидов, солей, «Наука», 1966, стр. 33.
21. М. Н. Набиев, Р. А. Аблазина, С. А. Сигов, М. Д. Трусов, Изв. АН УзССР, 1954, № 3, 25.
22. М. Н. Набиев, Ю. И. Шакиров, ДАН Уз. ССР, 1954, вып. 8.
23. Л. Н. Архипова, В. М. Рамм, И. М. Мальцева, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 14, 415 (1969).
24. В. А. Зайцев, В. Н. Сенин, В. М. Рамм, Ю. Г. Пучков, Б. В. Громов, Хим. пром., 1970, 684.
25. Г. Н. Богачев, Д. Ф. Ризе, Ю. А. Козлов, А. С. Коробицын, А. М. Загудаев, Тр. УНИХИМ'а, 1968, вып. 17, 92.
26. Д. Ф. Ризе, А. С. Коробицын, Хим. пром., 1969, 127.
27. В. А. Зайцев, Ю. Г. Пучков, Б. В. Громов, Т. Г. Репенкова, Л. А. Архипова, В. И. Сенин, Там же, 1970, 906.
28. В. А. Зайцев, В. И. Родин, Б. В. Громов, Л. Н. Архипова, В. Н. Сенин, А. А. Новиков, Т. Г. Репенкова, Там же, 1971, 593.
29. С. И. Волькович, А. И. Логинова, ДАН, 25, 124 (1939); Авт. свид. № 60255 (1938); Бюлл. изобр., 1941, № 6, стр. 13; ЖХП, 16, 32 (1939).
30. М. А. Вейдерма, Тр. Таллинск. политехн. инст., серия А, 1964, № 210, 305.
31. М. Л. Чепелевецкий, С. С. Рубинова, Тр. НИУИФ, 1937, вып. 137, 36.
32. И. И. Орехов, Л. Я. Терещенко, А. В. Смородинов, Новые исследования по технологии минеральных удобрений, «Химия», 1970, стр. 116.

33. А. В. Смородинов. Автореф. канд. диссерт. АН УзССР, 1967.
34. Б. М. Беглов. Автореф. кандид. диссерт., АН УзССР, 1967.
35. Р. Н. Кутфитдинов. Автореф. канд. диссерт., ЛТИ, 1972.
36. А. М. Поляк. ЖХП, 14, 807 (1937).
37. Н. А. Благовещенская. Там же, 14, 1408 (1937).
38. А. М. Дубовицкий, Ф. Г. Марголис. ЖПХ, 29, 321 (1956).
39. С. И. Вольфович, Ф. Г. Марголис, Н. Н. Поляков. Хим. пром., 1960, 34.
40. В. А. Клеве, Н. Н. Поляков, Л. З. Арсеньева, Технология азотных удобрений, Госхимиздат, 1963.
41. W. Mazgaj, I. Kwiecien, Przemysl. Chem., 11 (34), 449 (1955).
42. W. Mazgaj, Chem. Techn., 9, 350 (1957).
43. Ф. Г. Марголис, Т. В. Глазова, О. Н. Симонова, Хим. пром., 1961, № 2, 11.
44. R. Flatt и др., Helv. chim. acta, 34, 884 (1951); 36, 1980 (1953); 37, 282 (1954); 39, 1130 (1956); 39, 1406 (1956).
45. W. Mazgaj и др., Przemysl. Chem., 41, 639 (1962).
46. Б. И. Поляков, Автореф. кандид. диссерт. АН УзССР, 1968.
47. А. Краусе, М. Динтер, Chem.—Techn. Umschau, 1/1969, Piesteritz, стр. 19.
48. С. И. Вольфович, А. И. Логинова, ДАН, 53, 729 (1946).
49. L. E. Andres, Chim. et ind., 73, 531 (1959).
50. Ф. Г. Марголис, Т. В. Глазова, А. И. Свердлова, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 507 (1962).
51. Phosph. and Potass., 1966, № 21, 18.
52. Там же, 1966, № 26, 20.
53. A. V. Slack, G. M. Blown, O. W. Livingston, Farm. chem., 130, № 6, 124 (1967).
54. S. Strelzoff, Chem. Engng, 75, № 15, 121 (1968).
55. Ф. Г. Марголис, Т. П. Унанянц. Производство комплексных удобрений, «Химия», 1968.
56. Phosph. and Potass., 1969, № 39, 18 и № 40, 29.
57. Europ. Chem. News., 13, № 334, 46 (1968).
58. Н. Н. Ромашова, Хим. пром. за рубежом, № 8 (68), 47 (1968).
59. N. Porowic, Th. Ciobanu, Rev. Chim. (RSR), 21, № 2, 87 (1970).
60. В. Н. Кочетков, Технология комплексных удобрений, «Химия», 1971.
61. М. Е. Позин, Б. А. Конылев и др., Сб. Новые исслед. по технол. минерал. удобр., «Химия», 1970, стр. 52.
62. М. Е. Позин, Б. А. Конылев и др., Хим. пром., 1972, 510.
63. Phosph. and Potass., 1969, № 39, 3.
64. Industr. Engng Chem. Process Design and Development, 10, 257 (1971).
65. В. Ф. Каравычев, Тр. НИУИФ, 1971, вып. 218, 16.
66. J. Agric. Food Chem., 19, 822 (1971).
67. Phosph. and Potass., № 55, 21 (1971).
68. М. Н. Набиев, С. А. Сигов, Ф. М. Мирзаев, Н. А. Чередниченко и др., Сб. Хим. и технол. минер. удобр. Изд. ФАН, 1966, стр. 154 и 217.
69. В. М. Беглов и др., Узб. хим. ж., 1972, № 5, 23.
70. Я. Котишек, Л. Хермер, Х. Г. Бетке, Процесс производства нитрофосфата с использованием непрерывной кристаллизации при прямом охлаждении — процесс «Кемпроект-Бамаг». Второй междунар. симпозиум по удобр., Киев, 1971.
71. Ak. Odda Smelteverk, E. Johnson, Франц. пат. 682432 (1930); Герм. пат. 549539 (1930); 549540 (1930); 566834 (1929).
72. С. И. Вольфович, А. И. Логинова, Авт. свид. 69610 (1946); Бюлл. изобр., 1947, № 11, 10.
73. Phosph. and Potass., 1966, № 21, 22.
74. Там же, 1969, № 1, 20.
75. Там же, 1968, № 35, 6.
76. Nitrogen, 1968, № 54, 8.
77. I. F. Steen, S. G. Tegjesen, Процесс производства нитрофосфатов, разработанный фирмой Norsk Hydro. Второй междунар. симпозиум по удобр., Киев, 1971.
78. Phosph. and Potass., 1968, № 33, 26.
79. Н. Н. Ромашова, Хим. пром. за рубежом, 2 (122), 3 (1973).
80. Chem. Engng, 78, 63 (1971).
81. Brit. Chem. Engng, 16, № 12, 7 (1971).
82. Europ. Chem. News, 20, № 505, 34 (1971).
83. И. Лоунама, Л. Нийнимяки, Процесс экстракции фосфорной кислоты органическими растворителями для получения сложных удобрений. Второй международ. симпозиум по удобр., Киев, 1971.
84. Inform. Chemie, 1969, № 79, 83.
85. Phosph. and Potass., 1970, № 46, 32.
86. Н. Н. Ромашова и др., Хим. пром. за рубежом, 11 (107), 3 (1971).

87. Я. С. Шенкин, В. А. Клевке, Б. Г. Людковская, ДАН, **149**, 656, (1963).
88. T. R. Viswanathan, Indien Chem. Engng, **8**, 116 (1966).
89. W. Mazgai и др., Пат. ПНР, 53460 (1967); РЖХим., 1969, 9Л125П.
90. И. М. Каганский, Тезисы докл. VII Всес. конф. по ТНВ и минер. удобр., Минск, 1970, стр. 189.
91. А. А. Соколовский, И. Л. Тобелко, А. П. Пчелкин, Экономика и НОТ в хим. промышл., 1973, № 6, 28.
92. Chem. Engng Progress, **64**, No. 5, 75, 83 (1968).
93. Chem. Age India, **22**, 672 (1971).
94. К. Гейне, Экономическое сравнение способов получения комплексных удобрений в условиях ГДР. Докл. научно-техн. центра хим. пром. по произв. серн. кислоты и фосф. удобр., 1967, Бад Кестриц.
95. L. Hoffmann, Phosph. and Potass., **1969**, No. 42, 27.
96. Phosph. and Potass., **1971**, No. 61, 28.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
химический факультет;
Московский инженерно-экономический
институт им. с. Орджоникидзе