

РЕСПУБЛИКА УЗБЕКИСТАН
НАВОЙСКИЙ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ
НАВОЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи
УДК 622.277

Юлдашева Умида Аликуловна

**Исследование процессов улавливания пылевой фракции производства
КФК и их переработки.**

Специальность: 5А320401
«Химическая технология неорганических веществ»

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание академической степени магистра

Научный руководитель:

_____ д.т.н, проф. Нурмуродов Т. И.

Оглавление	стр
Введение	
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1. Физико-химическая характеристика фосфоритов Центральных Кызылкумов.....	
1.2. Отходы производство фосфоритов Центральных Кызылкумов и характеристика пылей.....	
1.3. Классификация пылеуловителей и улавливание пылей	
1.4. Абсорбционные методы очистки отходящих газов от примесей.....	
1.5. Принципы и технологии пылеочистки в зависимости от характера загрязнений.....	
1.6. Общая характеристика азотно-фосфорно-калийных удобрений	
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ	
2.1. Методы исследований фосфоритовых руд.....	
2.2. Методика определение общего кальция и магния.....	
2.3. Методика определение азота в удобрение	
2.4. Методика определение калия в удобрение	
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
3.1. Исследование физико-химических свойств фосфоритовой пыли.....	
3.2. Исследование процесса очистки выбросных газов в лабораторных условиях.....	
3.3. Описание принципиальной технологической схемы очистки выбросных газов в производстве фосфорных удобрений	
3.4. Исследование процесса получения азотно-фосфорно-калийных удобрений из пылевой фракции в различных соотношениях	
3.5. Рентгенографический и ИК спектральные анализы полученных НРК из пылевой фракции фосфоритов ЦК.....	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	

Краткая аннотация к магистерской диссертации

Тема: Исследование процессов улавливания пылевой фракции производства КФК и их переработки. (Фосфорит чангларини тутиб қолиш ва уларни қайта ишлаш жараёни тадқиқоти.)

Актуальность темы диссертации. В настоящее время актуальны проблемы экологии, связанные с взаимодействием фосфорного предприятия с окружающей средой, с распространением растворимых соединений фосфора, образованием значительного количества отходов и вредных выбросов.

Деградация окружающей среды особенно проявляется в местах концентрации промышленных предприятий, а сами промышленные регионы превращаются в очагов зоны глубоких изменений в литосфере и биосфере. Как отмечено, в пятикилометровой зоне влияния предприятий, выпускающих фосфор и фосфорные удобрения, концентрация фтора достигает иногда 100-200 мг/м³. Под воздействием таких выбросов снижается фотосинтез, наблюдается угнетение растительности и др. По качественному составу и вредности выбросов предприятия фосфорного производства относятся к промышленным производствам, имеющим выбросы в атмосферу газов или аспирационного воздуха, содержащие канцерогенные и ядовитые вещества.

Одной из главных причин образование вредных отходов является низкое качество исходного сырья – фосфоритов Центральных Кизилкумов. Известно, что нестабильные по химическому и минералогическому составу, склонные к обеднению по фосфору, содержащие значительное количество балластных пород фосфориты относятся к труднообогатимому сырью. В настоящее время не имеется реализованных на производстве способов обогащения фосфоритов. Это обусловлено природой их генезиса: слоистое строение фосфоритоносных пачек многочисленных месторождений бассейна, тонкое перемежающееся залегание с чередованием обогащенного по фосфату слоя с пустой и цементирующей породой и кварцем, тесное прораствание минералов породы в фосфатном веществе. Все это не позволяет наиболее полно отделить полезную часть руды от балласта. Такое сырье требует предварительной глубокой термообработки.

Присутствие слюдистых минералов, заметное количество низкотемпературного кварца резко снижает термическую и динамическую прочность кусковых фосфоритов. Это приводит к тому, что уже при добыче и транспортировке руды образуется значительное количество отходов в виде фосфатной мелочи (48 %), которая не находит полной утилизации, складывается на территориях заводов и является источником запыленности, загрязнения промплощадок и природных стоков.

Существующие способы не обеспечивают качественную подготовку кусковых фосфоритов, так как имеют значительные недостатки: низкие технологические показатели (шахтно-щелевые и барабанные печи для термообработки сырья фосфорного производства работают в режиме сушки), значительное пыление, недопустимые производственные шумы, громоздкость и др.

Целью работы. Разработка технологии по использованию хвостов Кизилкумского фосфоритового комплекса – образцов пылевой фракции для получения минеральных удобрений и изучения эффективного извлечения РЗЭ и урана.

Объект исследования. Пылевая фракция производства КФК, низкосортные фосфориты Центральных Кизилкумов.

Научная новизна. Исследование гидрофобного свойства пылевой фракции производства КФК, закономерности влияния технологических параметров на реологические свойства суспензий, полученных при мокрой фильтрации пылевого состава фосфоритов, исследование процесса разделения суспензий.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Физико-химическая характеристика фосфоритов Центральных Кызылкумов

В Узбекистане как и в России и Казахстане, создана своя собственная минерально-сырьевая база для производства фосфорсодержащих удобрений. Фосфоритовые проявления имеются во многих районах Узбекистана (Ферганский, Сурхандарьинский, Приташкентский, Навоийский Центрально-Кызылкумский, Бухара-Хивинский и Каракалпакский. Но наиболее перспективным, с точки зрения промышленного освоения, оказался Центрально-Кызылкумский регион. К настоящему времени в Центрально-кызылкумском районе выявлены многочисленные проявления и четыре месторождения зернистых фосфоритов (Джетымтауское, Джерой-Сардаринское, Ташкуринское и Каракатинское), на долю которых приходится более 50 % прогнозных ресурсов P_2O_5 района.

Фосфатные пласты залегают на глубинах от 0 до 280 м, поэтому фосфоритовые руды могут добываться как открытым, так и подземным способами. Они характеризуются небольшой мощностью (0,3-0,8 м), количество их в формации колеблется от 1 до 7. В совокупности образуют два фосфоритоносных горизонта мощностью от 0,5 до 3,0 м, разделенные слабофосфатными глинистыми известняками мощностью от 1,5 до 10,0 м. По данным бороздового и кернового апробирования концентрация P_2O_5 в пластах колеблется в пределах 12-29%, а в горизонтах 6-12% [1].

Кызылкумский фосфоритоносный бассейн занимает площадь около 65 тыс. км². Если считать, что промышленная фосфоритоносность охватывает только 5 % этой площади, то прогнозные запасы фосфоритов при средней суммарной мощности их пластов 2,5 м составят 16,25 млрд. т или 1,95 млрд. т P_2O_5 (при среднем содержании P_2O_5 - 12 %).

Поисковыми работами мергелистые зернистые фосфоритовые руды выявлены и изучены в Кызылкумах на площади 3000 км². (таб 1.2.1) Подсчитанные ресурсы фосфоритов до глубины 300 м составляют 10 млрд. т, примерно 2 млрд. т P_2O_5 , в том числе на глубинах, доступных для открытой отработки (до 60 м), 1000-1200 млн. т руды, 200-240 млн. т пятиокси фосфора. Джерой-Сардаринское месторождение, прогнозные ресурсы которого оцениваются в 2,9-3 млрд. т руды (550 млн. т P_2O_5), является наиболее изученным. Утвержденные Государственным комитетом запасов СССР (протокол № 9863 от 27 ноября 1985 г) ресурсы этого месторождения составляют 223,9 млн. т руды со средним содержанием 19,42 % P_2O_5 или 43,5 млн. т P_2O_5 . Этих запасов достаточно для удовлетворения потребности

нашего сельского хозяйства в фосфорных удобрениях в течение 62 лет. Именно на базе этого месторождения построен Кызылкумский фосфоритовый комбинат.

На Ташкуринском месторождении выявлены два пласта зернистых фосфоритов мощностью 0,3-1,2 м с содержанием 13-24 % P_2O_5 . Прогнозные ресурсы месторождения составляют 1100 млн. т руды (200-250 млн. т P_2O_5)[3].

Прогнозные ресурсы Каракатинского месторождения оцениваются в 600-650 млн. т P_2O_5 (3000-3500 млн. т руды). Из них 55-60 млн. т P_2O_5 (320 млн. т руды) находятся на глубине до 60 м.

Таблица 1.2.1.

Характеристика площадей месторождения зернистых фосфоритов
в Центральных Кызылкумах

Наименование площади	Территория, км ²	Категория ресурсов	Прогнозные ресурсы P_2O_5 до глубины 200 м, млн. тонн
Северо-Джетымтауская	960	$P_{(3)}$	400
Южно-Джетымтауская	388	$P_{(2)}$	200
Утемуратская	250	P_3	50
Джерой-Сардаринская	250	C_2	167
Восточно-Сардаринская	100	P_2	20
Ташкуринская	275	P_2	60
Каракагенская	650	P_2	160
Чимбайская	425	P_2	60
Кульджуктауская	325	P_3	50
Кенимех-Агитменская	300	P_3	50
Навои-Каттакурганская	275	P_3	50
Бухарская	198	P_3	50

По горнотехническим параметрам, особенно по продуктивности, мощности рудных тел, качественному составу (содержанию фосфорного ангидрида и вредных примесей) Кызылкумские фосфориты значительно отличаются от своих зарубежных аналогов. Например, фосфориты подобного типа крупнейших месторождений Африкано-Аравийской фосфоритовой провинции, перерабатываемые на предприятиях Марокко, Алжира, Туниса, Иордании, Израиля, Египта и Ирана, содержат 20-30% P_2O_5 , а товарные концентраты 30-35% P_2O_5 [3].

Фосфориты Кызылкума сложены в основном фосфатизированными фаунистическими остатками, скрепленными тонкозернистым кальцитовым цементом. Среди фосфатизированных остатков фауны преобладают фораминиферы с размерами раковин от 0,04 до 0,5 мм. Изотропный и слабокристаллизованный фосфат с точечными включениями кальцита заполняет внутренние полости их раковин. Реликтовый кальцит, сохранившийся от замещения фосфатом, иногда слагает также оболочку и внутренние перегородки раковин. В научно-технической литературе такой кальцит, находящийся внутри фосфатных образований, называют «эндокальцитом», а слагающий цемент породы «экзокальцитом». Третья форма карбоната кальция встречается в виде изоморфно входящей в кристаллическую решетку фосфатного минерала.

Химический состав фосфатного сырья

Виды сырья	Содержание компонентов, масс. %							$\frac{CaO}{P_2O_5}$
	P_2O_5	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	F	CO_2	
Рядовая фосмука	17,20	46,22	1,24	1,05	1,75	2,00	16,00	2,69
Пылевидная фракция	18,54	44,72	0,95	0,80	0,80	2,22	14,80	2,41
Минерализованная масса	14,58	40,80	1,17	1,37	0,53	1,85	12,84	2,80
Мытый сушёный концентрат	18,22	47,28	1,18	0,60	0,99	2,29	14,9	2,60
Термоконцентрат	27,26	53,36	1,30	0,51	0,61	2,91	2,41	1,96

Подчиненную роль играют фосфатизированные остатки других групп организмов: створки и ядра пелецито, раковины гастропод размером до 5 мм, составляющие местами до 5-10% породы; удлиненные конусовидные птероподы до 4-5 мм в длину и до 1,5 мм в диаметре, иглы морских ежей, чешуя рыб и т.д. Цементация часто непрочная, многие фосфориты легко дезинтегрируются при механическом воздействии, особенно после размачивания в воде. Среди органических остатков в небольшом количестве присутствует первичнофосфатный материал – зубы акул, позвонки и мелкие (несколько миллиметров) обломки костей морских животных.

Цементом фосфоритов служит мелкозернистый кальцит с примесью глинистого и фосфатно-глинистого материала. В приподошвенной части второго пласта цемент крепкий кристаллический, представлен кальцитом и гипсом, иногда с кремнистой составляющей [4-5].

Результаты минералогического изучения зернистых фосфоритовых руд свидетельствуют об однообразии их состава. Главный фосфатный минерал - франколит (фторкарбонатапатит) и кальцит слагают руды на 80-90%. Франколит в среднем содержит около 42,1% P_2O_5 , 55,4% CaO, 1,2% F, 2,3% Cl, 0,6% H_2O , сумма редких элементов (TR) достигает 0,03%. Руды месторождения имеют следующий средний минеральный состав, (вес, %): франколит – 56,0; кальцит – 26,5; кварц – 7,5 – 8,0; гидрослюдистые минералы и полевые шпаты – 4,0 – 4,5; гипс – 3,5; гетит – 1,0; цеолит < 1,0; органическое вещество – около 0,5 [6].

Необходимо отметить, что отличительной особенностью Кызылкумских фосфоритов является их высокая степень карбонатности, концентрация CO_2 в некоторых пластах достигает 27% и более. Для вовлечения Кызылкумских фосфоритов в производство концентрированных фосфорсодержащих удобрений требуется обогащение руды за счет снижения доли кальцита и соединений полуторных оксидов. Сам процесс обогащения руды представляет собой совокупность последовательных операций, целью которых является повышение содержания полезных компонентов путем выделения шлама из исходного сырья. Конечными продуктами обогащения фосфатов являются концентрат с основной частью полезных веществ руды и отходы обогащения. Как показывают литературные данные, при процессе обогащения минеральный состав руды практически не меняется, а осуществляется только механическое распределение [7].

1.2. Отходы производство фосфоритов Центральных Кызылкумов и характеристика пылей.

Промышленность выпускает удобрительные фосфаты: простое суперфосфат (порошкообразный), гранулированный суперфосфат и двойной суперфосфат. Получение суперфосфатов основано на разложении природных фосфатов серной или фосфорной кислотами.

Кормовые фосфаты представлены обесфторенными фосфатами, монокальцийфосфатом и дикальцийфосфатом (преципитатом). Обесфторенные фосфаты получают при воздействии высокой температуры (1400—1450 °С) и водяных паров на фосфоритную муку во вращающейся печи или печи КС [49]. Моно- и дикальцийфосфат получают нейтрализацией достаточно чистой фосфорной кислоты апатитовым концентратом, мелом или известняком.

Характеристика газопылевых выбросов этих производств приведена в табл. 7.1. Большие объемы газопылевых выбросов формируются на стадиях сушки, гранулирования, грохочения, охлаждения и транспортировки сырья и готовых продуктов. Особенностью производств, связанных с переработкой фосфоритов, является наличие в отходящих газах фторсодержащих соединений. Из-за этого кроме сухой очистки от пыли газы проходят мокрую — с целью защиты атмосферы от вредных компонентов. На рис. 7.6 показана одна из таких систем — схема очистки газов после сушильных барабанов в производстве монокальцийфосфата [8-9].

В табл. 7.4 приведена характеристика работы системы абсорбции, состоящей из скруббера ВТИ, полого скруббера и скруббера с хордовой насадкой.

Система очистки газов после аппаратов кипящего слоя или аэрохолодильников, где проводится охлаждение гранул двойного Степень очистки газов от пыли в группе из двух циклонов 99,3%, в рукавном фильтре 78%.

Выделяющиеся при обесфторивании фосфатов газы, содержащие продукты горения, пыль и фтористые соединения (с преобладанием HF), охлаждают в котлах-утилизаторах, очищают от пыли в батарейных циклонах и электрофильтрах. Очищенные от пыли газы направляются в абсорбционное отделение для извлечения фтора. Обычно система абсорбции состоит из одного или двух абсорберов, санитарного скруббера и брызгоуловителя. Топочные газы, отходящие

от сушильного барабана, содержат только пыль и после очистки в циклонах выбрасываются в атмосферу.

Таблица 7.1. Характеристика газопылевых выбросов по стадиям некоторых производств

Продукт и технологическая стадия производства	Расход газа, поступающего на очистку, тыс. м ³ /ч	Состав газопылевых выбросов	Содержание в газовой фазе, г/м ³	
			общего фтора	пыли
Желтый фосфор, слив шлака	70—100	Пыль, SiF ₄ , HF, CF, CNF, оксиды фосфора 51,0—62,5 мг/м ³ , оксиды серы 23,4—62,5 мг/м ³ , фосфин 0,8—3,6 мг/м ³	0,002 0,013 0,017	0,338
Гранулированный суперфосфат:				
сушка	30—75	Пыль, SiF ₄ , HF	0,3—0,7	4—10
охлаждение	30—35	Пары воды	0,05—0,10	30—70
Двойной суперфосфат:				
камерный метод; сушка	20—50	SiF ₄ , HF, пыль	1,1 7,0	10—20
поточный метод: сушка в распылительной сушилке	30	SiF ₄ , HF, пары воды	2,8—5,0	10—20
охлаждение	20—30	То же	0,05—0,10	30—30
Аммофос:		SiF ₄ , HF, NH ₄ F, пыль, NH ₃		
нейтрализация	20 50	NH ₃ 0,004—0,010 г/м ³	0,1 0,5	—
грануляция	20—50	NH ₃ 8—10 г/м ³	0,05—0,06	4—5
сушка	50 120	NH ₃ 0,4—6,0 г/м ³	0,01—0,20	1,5—50,0
Нитроаммофоска, сушка в сушильном барабане	200	Пыль, NH ₃ 1 г/м ³	—	2,5
Обесфторенные фосфаты	40—50	SiF ₄ , HF, пыль	1—3	0,5—1
Монокальцийфосфат, сушка в сушильном барабане	8—15	HF, пыль	0,010—0,012	12,5 18,0
Дикальцийфосфат (преципитат):				
сушка	30—40	Пыль		17,3—22,5
воздушно-проходная сепарация	2 5	*		7,0—76,5

Необходимо отметить, что эксплуатация пылеулавливающих устройств в производстве фосфатов весьма трудоемка и сложна. Это обусловлено двумя основными причинами. Во-первых, пыль фосфатов кальция, обладающая высокими адгезионными свойствами, забивает газоходы и рукава фильтров, ею зарастают внутренние

поверхности циклонов. Из-за этого необходимы довольно частые остановки, на чистку оборудования или замену износившихся рукавов. Во-вторых, при абсорбции фтористых соединений в газовой фазе происходит гидролиз SiF_4 с образованием геля кремневой кислоты, что способствует зарастанию элементов абсорберов, в частности насадки, форсунок и т. п.

Это приводит к снижению или даже отсутствию Ежегодно мировая промышленность извлекает из недр Земли около 500 миллиардов тонн твердых веществ, 70 % которых впоследствии становятся отходами при производстве промышленной продукции. Под отвалы и хвосты отчуждаются огромные площади и свою очередь твердые отходы засоряют водный и воздушный бассейны. Принятый в США в 1976 г. закон о борьбе с твердыми отходами (с поправками 1980 и 1984 гг.) ориентирует на производство из них вторичных материалов. В стране действуют стандарты по обязательному минимальному содержанию вторичного сырья в товарной продукции [10-11].

Ниже приведены данные распределения фосфора в сельскохозяйственных культурах и пищевых продуктах:

Продукт	Фосфор, %	Продукт	Фосфор, %
Говядина	0,198	Мука (белая)	0,096
Масло	0,004	Молоко	0,088
Сыр	0,547	Мука овсяная	0,351
Цыплята	0,218	Свинина	0,262
Сливки	0,048	Сардины	0,550
Яйца	0,111	Телятина	0,235
Рыба	0,221	Пшеничные отруби	1,430

Неконтролируемые потери фосфора из почвы приводят к ее истощению.

В дождевой воде и снеге содержится 0,006 мг/л фосфора. Поскольку 70 % земной поверхности покрыто водой, то ~70 % фосфора теряется в результате ветровой эрозии. Потери фосфора с возделываемых земель в результате перколяции и смыва составляют 26 - 36 кг/км².

Деграция окружающей среды особенно проявляется в местах концентрации промышленных предприятий, а сами промышленные регионы превращаются в очаговые зоны глубоких изменений в литосфере и биосфере. Как отмечено, в пятикилометровой зоне влияния предприятий, выпускающих фосфор и фосфорные удобрения, концентрация фтора достигает иногда 100 - 200 мг/м³. Под воздействием таких выбросов снижается фотосинтез,

наблюдается угнетение растительности и др. По качественному составу и вредности выбросов предприятия фосфорного производства относятся к промышленным производствам, имеющим выбросы в атмосферу газов или аспирационного воздуха, содержащие канцерогенные и ядовитые вещества.

В основе приведенных неблагоприятных с экологической точки зрения причин техногенного загрязнения окружающей среды находятся недостатки исходного сырья, технологических процессов [13].

Одной из главных причин образования вредных отходов является низкое качество исходного сырья – фосфоритов. Известно, что нестабильные по химическому и минералогическому составу, склонные к обеднению по фосфору, содержащие значительное количество балластных пород фосфориты относятся к труднообогатимому сырью. В настоящее время не имеется реализованных на производстве способов обогащения фосфоритов. Это обусловлено природой их генезиса: слоистое строение фосфоритоносных пачек многочисленных месторождений бассейна, тонкое перемежающееся залегание с чередованием обогащенного по фосфату слоя с пустой и цементирующей породой и кварцем, тесное прораствание минералов породы в фосфатном веществе. Все это не позволяет наиболее полно отделить полезную часть руды от балласта. Такое сырье требует предварительной глубокой термообработки.

Одним из побочных продуктов фосфорного производства является некондиционный феррофосфор, который содержит значительное количество фосфора и может служить ценным сырьем для получения фосфорных солей.

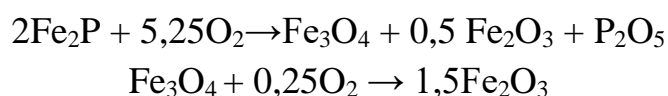
Газообразные выбросы фосфорного производства содержат такие вредные компоненты, как фосфин, фосфор, пентаоксид фосфора, фтор и его соединения, мышьяк, серу и ее соединения. Известно, что существующие способы газоочистки на фосфорных предприятиях не обеспечивают снижение вредных выбросов ниже предельно допустимой концентрации. Улавливание и утилизация газообразных отходов - важнейшая проблема в производстве фосфора.

Эффективное решение экологических проблем фосфорного производства заключается в выявлении причин загрязнения среды, их анализе, создании новых безотходных технологий и аппаратов, отвечающих требованиям экологии [14].

В целях улучшения термообработки и термохимической подготовки сырья нами разработана шахтная печь с газораспределительными решетками. Существенным преимуществом термообработки сырья в условиях газодинамики подвижного слоя оказалась возможность проведения процесса в благоприятных санитарных условиях без вредных выбросов и отходов.

В процессе опытных испытаний по сушке кокса в шахтной печи с наклонной решеткой замеряли запыленность отходящих газов в газоходе до системы пылеочистки. Полученные значения (121 мг/м^3) гораздо ниже предельно допустимых санитарных концентраций (ПДК 500 мг/м^3), в то время как запыленность отходящих газов из сушильных барабанов даже после двухступенчатой очистки достаточно высока (в среднем $17\,000 \text{ мг/м}^3$). Таким образом, сушка сырья в шахтной печи с наклонной решеткой - экологизированный процесс и отвечает требованиям охраны окружающей среды.

При проведении опытных испытаний безотходной технологии получения фосфорных солей из феррофосфора установлено, что газовая фаза согласно стехиометрии, приведенной в уравнениях, описывающих химизм окисления феррофосфора в процесс обжига, содержит диоксид углерода (IV):



В условиях промышленной переработки феррофосфора не исключено протекание побочных реакций с образованием газообразных соединений. Из термодинамических предпосылок возможно образование оксида углерода, элементарного фосфора, фосфина. При гранулировании шихты феррофосфора с содой использовали в качестве связующего сульфит-спиртовой концентрат БТ, поэтому не исключено присутствие в газовой фазе сернистых соединений. Изучение состава отходящих газов после окислительного обжига феррофосфора с содой проведено методом отбора проб [15-17].

1.3. Классификация пылеуловителей.

Существенно ужесточившиеся в последние десятилетия стандарты в области охраны окружающей среды заставляют постоянно искать пути совершенствования систем очистки дымовых газов в энергетике и промышленности.

Пылеулавливание - это очистка воздуха, а также других газов от взвешенных в них твердых частиц. Пыли очистка необходима в металлургической, деревообрабатывающей, горнодобывающей, химической, пищевой, текстильной, газовой промышленности и энергетике.

Пылеулавливание осуществляется с помощью специальных устройств, которые могут быть встроены в основное оборудование или вынесены за пределы технологического процесса. Существует большое число пылеуловителей, отличающихся друг от друга конструкцией и принципом

действия. Отношение массы пыли, осажденной в уловителе, к массе загрязненной пыли, поступающей в аппарат, определяет эффективность действия пылеуловителя.

По способу отделения пыли от газа различают следующие методы пылеулавливания:

1. Механический метод:

- пылеосадительные камеры;
- сухое инерционное пылеулавливание;
- мокрое пылеулавливание;
- фильтрация.

2. Физический метод:

- электрофильтры.

3. Физико-химический метод:

- абсорбция;
- адсорбция;
- хемосорбция;
- катализация;
- термический метод.

При выборе метода пылеулавливания в котельной, а соответственно, вида пылеуловителя необходимо учитывать следующие факторы:

- способ сжигания и вид топлива;
- количество удаляемой пыли;
- эффективность пылеуловителя;
- технико-экономические показатели (стоимость аппарата, сложность обслуживания).

1. Механический метод

Принцип работы пылеуловителей механического типа основан на силе тяжести, инерции, центробежной силе, диффузии и захвате.

Пылеосадительные камеры

Первые установки - пылеосадительные камеры - появились еще в 19 веке, их работа основывалась на элементарной силе тяжести. Частицы пыли загрязненного воздуха, собранного в камере, будучи тяжелее воздуха, осаждались на дно, откуда потом и удалялись. Конструкции камер постоянно усложнялись, но они оставались громоздкими и при больших мощностях производства малоэффективными [18].

Сухое инерционное пылеулавливание

Инерционные пылеуловители работают на основе действия инерционных сил. Они предназначены для удаления достаточно крупных частиц пыли. Подаваемый в аппарат загрязненный газ, встречая препятствие

в виде перегородки, ударяется об нее и меняет свое направление. Частицы пыли, будучи тяжелее воздуха, теряют скорость и падают в пыленакопитель.

Циклоны

Самым распространенным аппаратом инерционного типа является циклон. Циклоны составляют более 90% от всех используемых уловителей. Качество воздуха на всей планете зависит от работы этих пылеуловителей. Принцип работы циклона основан на центробежной силе, силе инерции и силе тяжести. Циклон состоит из цилиндрической и конической части. На цилиндрической части установлен прямоугольный патрубок, который направляет поток запыленного воздуха внутрь цилиндра. Отверстие в нижней части конуса является выходным отверстием для пыли, которая собирается в пылеприемнике. В верхней части цилиндра располагается выхлопная труба для выхода очищенного газа [19].

Способы подводки загрязненного газа

Существуют два способа подведения запыленных газов в циклон. Тангенциальный – под углом к корпусу и спиральный. Циклоны со спиральным подводом являются более эффективными. Кроме того, по направленности газового потока различают правые циклоны (поток идет по часовой стрелке) и левые (против часовой стрелки).

Движение газов

Поступая в цилиндр со скоростью 15-20 м/сек, загрязненные газы начинают под воздействием центробежной силы сложное поступательно-вращательное движение. Частицы пыли отбрасываются к стенкам цилиндра и под воздействием силы тяжести, будучи тяжелее воздуха, скользят вниз и попадают в пылеприемник. Поток воздуха, очищенный от крупных частиц, из-за возникшего низкого давления поднимается вверх и уходит из циклона в атмосферу или к потребителю.

Некоторые частицы, не попавшие на стенки, могут продолжить движение по кривым линиям потока и устремиться вверх в выхлопную трубу. Очень мелкие частицы, обладающие малой инерцией, плохо улавливаются в циклонах. С трудом захватываются легкие и пушистые частички отходов легкой и текстильной промышленности, отходы литейного производства [20].

Пылеудаление

Уловленная пыль, попадающая в бункер, удаляется с помощью пылевых затворов. Главное требование, предъявляемое к затвору, - это его герметичность. Разгерметизация пылевого затвора приводит к подсосыванию воздуха и, соответственно, к снижению степени очистки и к нарушению всего технологического процесса пылеудаления.

Мокрое пылеулавливание

В процессе эксплуатации циклонов выяснилось, что в некоторых случаях пылинки, коснувшись стенок, прилипают и не могут оторваться. Для устранения этих недостатков были созданы аппараты мокрого пылеулавливания, где в процессе пылеочистки задействована жидкость - вода или пена.

Принцип мокрого пылеулавливания основан на контакте запыленного газового потока с водой. Поступая в цилиндр в виде брызг или тумана, вода захватывает частицы пыли и уносит их с собой в виде шлама. А очищенный поток газа уходит по выхлопной трубе вверх [21].

Скрубберы

Самые распространенные аппараты мокрого пылеулавливания - это скрубберы. В зависимости от конструкции различают насадочные скрубберы, полые скрубберы, скрубберы Вентури, мокропрутковые скрубберы. Под действием центробежной силы частицы отбрасываются к стенке, орошаемой водой, захватываются ею и уносятся в виде шлама в выпускную воронку.

Эффективность очистки газов повышается при применении мокропрутковых скрубберов. В них загрязненные газы проходят двойную очистку. На входное отверстие патрубка с запыленными газами устанавливается прутковая металлическая решетка, посредством орошения которой достигается прилипание крупных частиц. Газы, освободившиеся от крупных пылинок, устремляются в цилиндр, где проходят второй этап очистки по обычному типу.

Часто скрубберы используются для предварительной очистки перед аппаратами других модификаций.

Мокрые пылеуловители имеют ряд достоинств: конкурентоспособная стоимость, возможность улавливать частицы до 1 мкм, высокая эффективность. Но их самый существенный недостаток - продукт выделяется в виде шлама и должен подвергаться дополнительной очистке, что ведет к удорожанию всей системы мокрого пылеулавливания.

Фильтрация

Третьим методом механического пылеулавливания является фильтрация. Запыленный газовый поток пропускается через фильтрующий материал. Фильтрация применяется для очистки воздуха от золы, сажи, частиц металлов и их оксидов, ангидридов, а также от древесной, абразивной, асбоцементной пыли. Фильтры делятся на тканевые, волокнистые, пористые и зернистые.

В тканевых фильтрах используются и нетканые материалы, такие как фетр и войлок. Для фильтрации нейтральных и щелочных газов применяют

хлопчатобумажные ткани. Волокнистые фильтры имеют в своей основе натуральные или синтетические волокна, шлаковату, металлическую или полимерную стружку, фильтровальную бумагу, картон. Распространение получили фильтры из синтетического материала и стекловолокна, так как их отличает прочность и термостойкость.

2. Физический метод

К аппаратам, основанным на физическом методе, относятся электрофильтры. Электростатическая очистка газов может происходить как в горизонтальных, так и вертикальных электрофильтрах. Загрязняющие частицы размером до 0,1 мкм электризуются и выделяются из газа под воздействием электрического поля, которое создается специальными электродами и на которые они и осаждаются. Удаление пыли - механическое. Различают сухие и мокрые электрофильтры. Сухие предназначены для удаления сухой пыли. Мокрые электрофильтры служат для очистки газов от паров кислот: серной, соляной, азотной.

3. Физико-химический метод

Физико-химические методы используются в основном для очистки газов от вредных химических соединений путем абсорбции, адсорбции, катализации и других реакций.

Неконтролируемые потери фосфора из почвы приводят к ее истощению.

В дождевой воде и снеге содержится 0,006 мг/л фосфора. Поскольку 70 % земной поверхности покрыто водой, то ~70 % фосфора теряется в результате ветровой эрозии. Потери фосфора с возделываемых земель в результате перколяции и смыва составляют 26 - 36 кг/км².

Деградация окружающей среды особенно проявляется в местах концентрации промышленных предприятий, а сами промышленные регионы превращаются в очаговые зоны глубоких изменений в литосфере и биосфере. Как отмечено, в пятикилометровой зоне влияния предприятий, выпускающих фосфор и фосфорные удобрения, концентрация фтора достигает иногда 100 - 200 мг/м³. Под воздействием таких выбросов снижается фотосинтез, наблюдается угнетение растительности и др. По качественному составу и вредности выбросов предприятия фосфорного производства относятся к промышленным производствам, имеющим выбросы в атмосферу газов или аспирационного воздуха, содержащие канцерогенные и ядовитые вещества [22-23].

Известно, что электротермическое производство элементарного фосфора характеризуется образованием значительного количества газообразных вредных веществ в атмосфере и неорганизованных газовыделений, составляющих 20 - 25 % от их общего количества. Источники

неорганизованных выбросов очень разнообразны: хранилища фосфора, открытые склады сырья, шламонакопители, отвалы и т.п. Загрязняющие компоненты те же, что и в выбросах, предусмотренных технологией. Значительно образование вредных твердых и жидких отходов и промежуточных продуктов, занимающих промплощадки и т.д. Технологические условия получения термической фосфорной кислоты также характеризуется выделением вредных испарений, сточных вод, пастообразных и твердых отходов. Все это служит источником техногенного загрязнения окружающей среды.

Газообразные выбросы фосфорного производства содержат такие вредные компоненты, как фосфин, фосфор, пентаоксид фосфора, фтор и его соединения, мышьяк, серу и ее соединения. Известно, что существующие способы газоочистки на фосфорных предприятиях не обеспечивают снижение вредных выбросов ниже предельно допустимой концентрации. Улавливание и утилизация газообразных отходов - важнейшая проблема в производстве фосфора.

Перспективна предварительная термохимическая подготовка фосфоритов окатыванием с последующим обжигом. В настоящее время строится первая очередь фабрики окатышей фосфоритов на Каратауском химическом заводе. По проекту обжиг будет проводиться на конвейерной машине ОКМ-520. Эта обжиговая машина характеризуется значительными габаритами, наличием открытых участков и громоздкой системой пылеулавливания. Газовые выбросы после обжига окатышей также содержат значительное количество фосфина, фтора и его соединений, мышьяк, серу и др. Проблема улавливания и утилизации газовых выбросов после обжига окатышей требует безотлагательного решения. Это возможно в результате разработки новых технологий с получением фтор-, серосодержащих соединений, а также направленных на обезвреживание соединений мышьяка, фтора, фосфора [24-25].

В настоящее время отсутствуют систематизированные статистические данные по вредным отходам и выбросам электротермического и других производств фосфорной промышленности. Однако электротермический процесс, протекающий на неподготовленном сырье, занимает наибольшую часть материального потока фосфорной подотрасли, и ему принадлежит основная доля "вклада" (до 90 %) в техногенное загрязнение ноосферы. Эффективное решение экологических проблем фосфорного производства заключается в выявлении причин загрязнения среды, их анализе, создании новых безотходных технологий и аппаратов, отвечающих требованиям экологии.

Основные отходы, образующиеся при изготовлении удобрений из фосфатного сырья – это соединения фтора и аммиака. Они выделяются из сушильных, выпарных аппаратов и реакторов, со стоками от промывки газов и оборудования, с твёрдыми отходами (фосфогипсом) и удобрениями. Наиболее токсичными являются фтороводород и фторид кремния. Используемая газоочистная аппаратура позволяет улавливать большую часть фтористых соединений. Они потом перерабатываются во фториды и кремнефториды различных металлов и аммония для последующего применения в ядерной энергетике, цветной металлургии, стекольной промышленности, органическом синтезе.

Остаточные количества фтора улавливаются с помощью щелочной абсорбции, сорбции на ионообменных фильтрах, конденсации парогазовой смеси в сочетании с другими способами. Для ряда производств фосфорной кислоты и комплексных удобрений разработаны технологические схемы с циркуляцией газов в замкнутом контуре с попутным извлечением и использованием ценных компонентов и теплоты [26].

1.4. Абсорбционные методы очистки отходящих газов от примесей.

Абсорбция представляет собой процесс растворения газообразного компонента в жидком растворителе [27]. Абсорбционные системы разделяют на водные и неводные. Во втором случае применяют обычно малолетучие органические жидкости. Жидкость используют для абсорбции только один раз или же проводят ее регенерацию, выделяя загрязнитель в чистом виде. Схемы с однократным использованием поглотителя применяют в тех случаях, когда абсорбция приводит непосредственно к получению готового продукта или полупродукта. В качестве примеров можно назвать:

- получение минеральных кислот (абсорбция SO_3 в производстве серной кислоты, абсорбция оксидов азота в производстве азотной кислоты);
- получение солей (абсорбция оксидов азота щелочными растворами с получением нитрит-нитратных щелоков, абсорбция водными растворами извести или известняка с получением сульфата кальция) [27];
- других веществ (абсорбция NH_3 водой для получения аммиачной воды и др.).

Схемы с многократным использованием поглотителя (циклические процессы) распространены шире. Их применяют для улавливания углеводородов, очистки от SO_2 дымовых газов ТЭС, очистки вентгазов от сероводорода железно-содовым методом с получением элементарной серы, моноэтаноламиновой очистки газов от CO_2 в азотной промышленности.

В зависимости от способа создания поверхности соприкосновения фаз различают поверхностные, барботажные и распыливающие абсорбционные аппараты.

В первой группе аппаратов поверхностью контакта между фазами является зеркало жидкости или поверхность текучей пленки жидкости. Сюда же относят насадочные абсорбенты, в которых жидкость стекает по поверхности загруженной в них насадки из тел различной формы.

Во второй группе абсорбентов поверхность контакта увеличивается благодаря распределению потоков газа в жидкость в виде пузырьков и струй. Барботаж осуществляют путем пропускания газа через заполненный жидкостью аппарат либо в аппаратах колонного типа с тарелками различной формы.

В третьей группе поверхность контакта создается путем распыления жидкости в массу газа. Поверхность контакта и эффективность процесса в целом определяется дисперсностью распыленной жидкости [28].

Наибольшее распространение получили насадочные (поверхностные) и барботажные тарельчатые абсорберы. Для эффективного применения водных абсорбционных сред удаляемый компонент должен хорошо растворяться в абсорбционной среде и часто химически взаимодействовать с водой, как, например, при очистке газов от HCl , HF , NH_3 , NO_2 . Для абсорбции газов с меньшей растворимостью (SO_2 , Cl_2 , H_2S) используют щелочные растворы на основе NaOH или $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Добавки химических реагентов во многих случаях увеличивают эффективность абсорбции благодаря протеканию химических реакций в пленке. Для очистки газов от углеводородов этот метод на практике используют значительно реже, что обусловлено, прежде всего, высокой стоимостью абсорбентов. Общими недостатками абсорбционных методов является образование жидких стоков и громоздкость аппаратного оформления.

1.5. Принципы и технологии газоочистки в зависимости от характера загрязнений

Основными компонентами отходящих газов при получении фосфорсодержащих соединений и минеральных удобрений являются пыль, фторсодержащие газы и аммиак [29].

Аппаратурное оформление пылеулавливающих устройств в производствах фосфорсодержащих соединений и минеральных удобрений зависит от состава и количества выделившихся газов. Большое значение для надежной и эффективной работы систем имеет

выбор конструкции основного аппарата, так как особенностью рассматриваемых производств является возможность зарастания элементов и отверстий аппаратов очистки газов налипающей пылью или кристаллизующимися солями. Выбор типа аппарата затруднен также из-за больших объемов газовых потоков и необходимости тщательной коррозионной защиты оборудования. Важным требованием к организации систем пылегазоочистки является утилизация уловленных компонентов и абсорбционных растворов.

Сушильные барабаны применяют для сушки кварцита и кокса, а также фосфорита (при неполной технологической схеме подготовки сырья). Основным видом топлива в сушильных барабанах является природный газ. Температура газа в топке 1200—1400 °С, на входе в барабан 780, а на выходе 260 °С. Для фосфорита и кокса используют дымососы Д-13,5, Д-15,3; для кварцита Д-12.

Схема очистки дымовых газов сушильных барабанов от пыли состоит из двух параллельных систем. Очистка от кварцевой пыли осуществляется групповыми циклонами (две группы по шесть циклонов ЦН-15 диаметром 650 мм), а от фосфоритной и коксовой пыли — двумя последовательно установленными групповыми и батарейными циклонами БЦВ, Р250/1Х42

Ниже приведены основные характеристики пылегазовых выбросов сушильных барабанов перед системой очистки:

Фосфорит

Расход газа, тыс.м³/ч 19-20

Запыленность, г/м³ 20- 28

Таблица 7.3. Характеристика работы пылеулавливающего устройства сушильных барабанов

Показатели	Циклоны		Электро фильтр		1 У-пные <i>app<ч>и gy</i>	
	про ект.	факт.	про ект	факт.	про ект.	факт
Расход газа, тыс. м ³ /ч	74.2	47	79	56	79	61
Температура очищаемого газа,	170	110	150	109	30	44

°С						
Скорость газа в аппарате, м/с	4.1	3,28	1.1	0.85	2,5	1.8
Запыленность, г/м ⁻¹ :						
на входе	143	298	13,0	37.5	0,26	2.8
на выходе	14.3	37,5	0,26	2,8	0,13	0.80
Гидравлическое сопротивление, гПа	58	25	20	10	-	
Пылеунос, кг/ч	—	-•	—		3.1	30
Степень очистки, %:						
в аппарате		85.9		91.8		77.2
общая				99,72		

Эффективность системы пылеулавливания в значительной степени зависит от технического состояния аппаратов и правильности их эксплуатации. При улавливании фосфоритной пыли степень очистки достигает 92—93%, а при улавливании коксовой пыли не превышает 80%, что соответствует расчетным нормам для группы циклонов. Однако следует отметить ненадежность работы мультициклонов, конструктивные элементы которых выходят из строя в результате абразивного износа. При плохом состоянии аппаратов очистки и самих систем степень очистки составляет только 50%. Все это свидетельствует о необходимости усовершенствования существующих схем очистки [29-30].

Например, более высокая степень очистки достигается при применении в системах очистки газов после сушильных барабанов одиночных конических циклонов типа СК-ЦН-34. Так, замена существующей двухступенчатой системы очистки газов от коксовой пыли на одиночный циклон СК-ЦН-34 диаметром 2400 мм позволила увеличить степень очистки газов с 80 до 92%.

Показатель	Показатель		Показатель	Показатель	
	Из мельниц	Из щелевой печи (зоны обжига)		Из мельниц	Из щелевой печи (зоны обжига)
Плотность, г/см ³ .	3,1	2,68	Угол скольжения, град . .	30,3	28,0
Насыпная плотность, г/см ³	1,0	1,05	Коэффициент трения.	0,426	0,453
	1,3	1,32			

Угол естественного откоса, град	45, 6	43,0	Сила когезии, г/см ²	0.121	0.135
			Порозность, %	83,4	85,0

По одной из схем подготовки сырья для получения фосфора фосфорит подвергают термической обработке в шахтной щелевой печи. При этом поток газа-теплоносителя фильтруется через слой фосфорита, загрязняясь продуктами разложения сырья. Пыль, уносимая из зоны обжига щелевой печи, содержит 45% частиц (рупнее 50 мкм и 17% мельче 10 мкм. Содержание основных компонентов в пыли (P_2O_5 — 20,95%, CaO — 35%, SiO_2 — 26,0%) свидетельствует о том, что она выносится в основном из зоны, подогрева. Пылеобразование в шахтной щелевой печи есть функция истирания и термического разложения сырья, поэтому пылеунос возрастает с увеличением температуры обжига и производительности печи [31].

Газопылевые выбросы зоны обжига шахтной печи содержат оксиды фосфора (до 1,5 мг/м) и

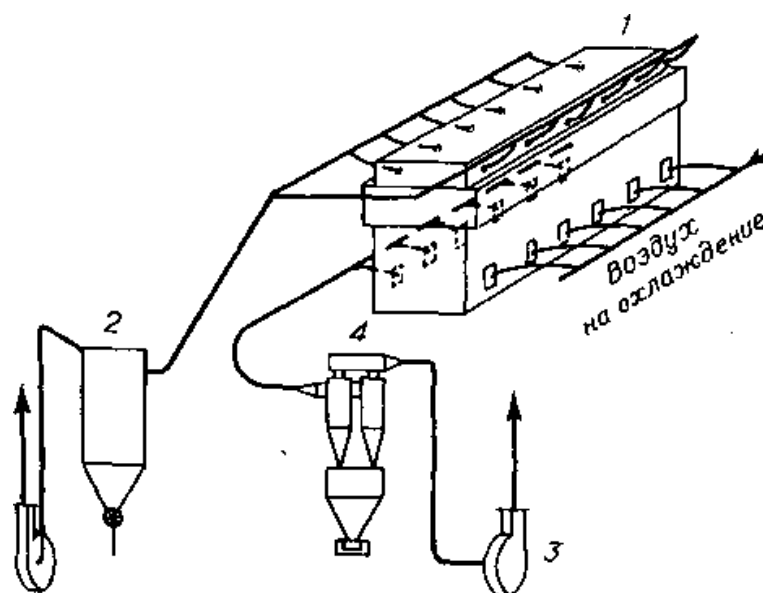


Рис. 7.3. Схема очистки газов шахтной щелевой печи:

1-щелевая печь; 2 батарейный циклон; 3 вентиляторы; 4 групповой циклон

фторсодержащие газы (0,8—1,0 мг/м³), а выбросы зоны охлаждения этой печи — только пыль (120—180 мг/м³). При производительности по загрузке сырья 60 т/ч расход газов от зоны обжига составляет 80 тыс. м³/ч, а от зоны охлаждения — 170 тыс. м³/ч. Очистка газов от пыли из зоны обжига осуществляется в батарейном циклоне БПР-35 А,

а из зоны охлаждения в групповом циклоне из шести элементов ЦН-15 диаметром 800 мм (рис. 7.3).

Эффективность батарейных циклонов в значительной степени зависит от скорости и отчасти от температуры газа, так как скорость осаждения частиц пропорциональна динамической вязкости газа. Из-за этого степень улавливания пыли батарейными циклонами не всегда достигает проектной и составляет 60—67%.

Невысокое значение краевого угла смачивания пыли фосфорита позволяет рекомендовать для очистки газов мокрые пылеуловители. Так, очистку отходящих газов от шахтной щелевой печи можно вести в скоростном полом скруббере [32-33]. Аппарат диаметром 2600 мм и высотой 21400 мм рассчитан на расход газа 100 тыс. м³/ч, гидравлическое сопротивление 1280 Па. Эффективность улавливания пыли фосфорита (плотность 2,68 г/м³) при начальной запыленности 180—300 мг/м³ составляет 87%.

Очистка газов при агломерации фосфатного сырья

Одним из способов окускования мелких фракций фосфатного сырья является агломерация — спекание в слое при высокой температуре в агломашинах. Расход отходящих от одной агломашины технологических газов составляет около 1,35 млн. м³/ч. Эти газы содержат в среднем, мг/м³: SO₂ — 1500, SO₃ — 20, P₂O₅ 30, HF — 50, SiF₃ — 15, пыль — 2300. При этом большая часть фтористых соединений и SO₂ находятся в газообразной форме, а SO₃, P₂O₅ и 15—30% фтористых соединений — в виде аэрозолей.

Из-за отсутствия опыта по очистке таких больших объемов газов, содержащих токсичные компоненты с различными физикохимическими свойствами, были запроектированы и построены опытно-промышленные установки с двухступенчатой очисткой газов [33]. Первая ступень — сухая очистка в батарейных циклонах ЦН-15, вторая — мокрая очистка в полых скоростных форсуночных абсорберах (скрубберах) со встроенными жалюзийными каплеуловителями. Между ступенями установлены эксгаустеры, т. е. циклоны работают при разрежении, а абсорберы — под давлением. Каждая агломашина имеет свою автономную систему очистки.

Батарейные циклоны скомпонованы в четыре группы по 12 ап-

паратов диаметром 1600 мм. Мокрая ступень очистки включает два параллельно работающих полых аппарата диаметром 5500 мм и высотой 27 000 мм с тремя ярусами орошения, оснащенными 30 эвольвентными форсунками диаметром 25 мм. Жалюзийный каплеуловитель имеет один ярус промывки, состоящий из 60 чвольвентных форсунок диаметром 20 мм. Циркуляция абсорбционного раствора (2,5—3,0% соды) осуществляется двумя группами насосов. Циркуляционной емкостью служит нижняя (конусная) часть абсорбера. Отработанный раствор частично выводится из цикла в гранбассейн.

Система очистки обеспечивает следующую эффективность улавливания токсичных компонентов, %: SO_2 — 85, SO_3 — 50, P_2O_5 — 50, HF - 90, SiF_4 — 52. Общая эффективность пылеулавливания — 95—97%. Низкая эффективность улавливания SO_3 , P_2O_5 и SiF_4 обусловлена их аэрозольным состоянием. Поскольку входные концентрации этих компонентов невысокие, достигнутую эффективность можно считать удовлетворительной, особенно, если учесть достаточно низкую энерго- и металлоемкость системы, обусловленные высокой удельной производительностью скоростного полого скруббера (скорость газа в сечении аппарата 7 м/с) и низкого гидравлического сопротивления (800 Па).

Следует отметить несовершенство решения сухой ступени очистки. Батарейные циклоны ЦН-15 не обеспечивают проектную концентрацию пыли в газах (200 мг/м³), поступающих на мокрую ступень очистки. Фактическая концентрация пыли достигает 600—800 мг/м³, т. е. степень очистки в сухой ступени 65—74%. Высокая остаточная запыленность газов приводит к образованию отложений в циркуляционной схеме и по газовому тракту, вследствие чего нарушается нормальная работа эксгаустеров, насосов и полых скрубберов, в частности из-за образования отложений на жалюзи каплеуловителя [34-35].

Для улучшения работы всей системы пылегазоочистки необходимо установить дополнительную ступень сухой очистки или заменить циклоны ЦН-15 на более эффективные, а жалюзийный каплеуловители — на более эффективные центробежные. Для повышения надежности системы циркуляции конусные емкости следует заменить выносными баками, а циркуляционные насосы - шламовыми.

Оборудование для очистки газовых смесей от аэрозолей

Все применяемые на химических заводах системы газоочистки технически и технологически основываются на одном из пяти основных способов улавливания или осаждения содержащихся в воздушном потоке твердых частиц, к ним относятся устройства гравитационного типа, «мокрые» и «сухие» инерционные системы, контактные пылеуловители, электрические средства осаждения пыли и различные фильтры.

Приступая к выбору системы очистки воздуха, выбрасываемого в окружающую среду различными типами химических производств, кроме всех перечисленных выше факторов, особое внимание следует уделить размеру улавливаемых частиц, а также температуре, объемному расходу и агрессивности пылегазового потока [36].

В арсенал современных средств промышленного пылеудаления, перечисленных с указанием минимального размера улавливаемых частиц и предельного значения температуры потока газа, входят:

Камеры гравитационного осаждения	Жалюзийные пылеуловители	Циклоны	Рукавные фильтры	Центробежные фильтры	Пенные аппараты	Электрические фильтры	Скрубберы Вентури
100 мкм, температура неограничена	25 мкм, 400-500 °С	10 мкм, 400 °С	1 мкм, 100-250 °С	2 мкм, без ограничений	5 мкм, температура неограничена	0,5 мкм, 425°С	менее 5 мкм, температура неограничена

Сравнительный анализ систем сухой и мокрой очистки пылегазовых взвесей

Особенности функционирования технологического оборудования, а также температура и состав отходящих газов процессов химического производства, ограничивают возможности применения многих из перечисленных систем пылеудаления. Наиболее универсальными и выносливыми из них, способными выдержать самые сложные условия эксплуатации, оказались мокрые и сухие пылеуловители – классические скрубберы и циклоны.

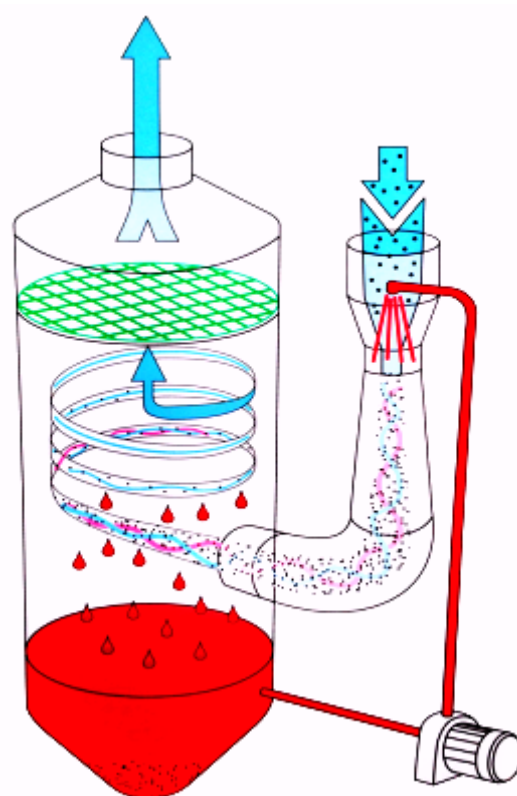
Представители сухой технологии очистки – циклоны, выгодно отличаются от скрубберов тем, что могут длительное время работать без какого-либо технического обслуживания. В то время как установка скруббера повлечет за собой необходимость монтажа системы откачки и утилизации шлама. Однако сухая очистка газа также не лишена недостатков. Циклоны имеют существенные ограничения по скорости потока и пропускной способности [37].

В процессе конструирования и изготовления установок очистки выбросов для процессов со значительным или переменным объемным расходом потока, разработчикам приходится решать проблему повышения мощности циклонных установок за счет увеличения их размеров. Но с увеличением габаритов циклона снижается эффективность пылеулавливания, и резко возрастают затраты на реализацию проекта значительной строительной высоты. Данная проблема частично решается за счет групповой компоновки циклонов. Либо сборки более компактного комплекса - батарейного мультициклона.

Неоспоримые преимущества систем мокрой очистки газов в химической промышленности

Мокрый способ удаления содержащихся в газовых потоках аэрозолей является одной из наиболее эффективных технологий пылеулавливания. Применение скрубберов рекомендовано во всех случаях, когда очищаемый газ можно увлажнять и охлаждать, а в цехе имеется возможность отвода и утилизации образующихся стоков. Кроме того, для предупреждения выноса брызг с выхода скруббера следует побеспокоиться о финишной очистке газов от влаги [38].

Но, несмотря на некоторые эксплуатационные сложности, при использовании на предприятиях химической отрасли мокрое пылеулавливание оказывается значительно более эффективным, чем сухое. Скрубберы компактнее и дешевле циклонов. Суммарные капитальные затраты по изготовлению, монтажу и вводу в эксплуатацию скруббера в 1,1-1,2 раза ниже, чем итоговая стоимость сухого циклона равноценной производительности.



1.6. Общая характеристика азотно-фосфорно-калийных удобрение

НРК или азофоска — высокоэффективное сложное удобрение, содержащее такие основные питательные элементы для растений, как азот, фосфор и калий.

Существуют дозировки НРК 16:16:16, НРК 19-9-19, НРК 22:11:11, рекомендуемые для разных типов почв. НРК 16:16:16 — классическая дозировка, используемая на почвах, в которых нет недостатка в микроэлементах, НРК 19-9-19 — в этой дозировке фосфор включен в меньшем количестве, применяется для почв, богатых подвижным фосфором. НРК 22:11:11 — имеет большое количество фосфора и азота, благодаря чему можно восстановить плодородие многих "мертвых" почв.

НРК безопасное удобрение, но при неправильном хранении перестает быть таким. Пыль от НРК взрывоопасна, поэтому нельзя допускать ее скопления [38].

Азот идёт на постройку растительных белков, хлорофилла и витаминов, входит в состав клеток растений, монооксид азота участвует в защитной реакции при проникновении патогенных микроорганизмов в растительные ткани. Азот крайне важен в период активного роста зелёной массы растения, его достаточное количество стимулирует развитие новых

листьев и стеблей. Из почвы растения потребляют азот, главным образом, в виде аммиака и азотнокислых солей, которые образуются там из органических остатков растений и животных в процессе жизнедеятельности гнилостных бактерий, актиномицетов, плесневых грибов.

Фосфор — важный компонент нуклеотида АТФ (аденозинтрифосфат), служащего универсальным источником энергии в клетках живых организмов. Также, как и азот, фосфор участвует в постройке многих белков. Фосфор необходим для правильного формирования корневой системы, посредством чего повышается засухоустойчивость растений. Цветение и плодоношение тоже не обходятся без участия этого элемента. Оптимально сбалансированное питание по фосфору повышает сопротивляемость растений заболеваниям. Усвоение фосфора из почвы происходит в форме фосфорной кислоты и ангидрида фосфора. Как правило, вывод фосфора из почвы превышает обратное поступление его неорганических соединений, поэтому нельзя забывать восполнять недостаток фосфора с помощью различных удобрений [39]. При защелачивании почвы фосфор переходит в нерастворимое состояние, неподходящее для питания растений, поэтому контроль кислотности почвы также важен.

Калий — неизменный компонент клеток всех растений, в которых он содержится, главным образом, в виде ионов K^+ . Ионы калия участвуют в процессах синтеза органических веществ и углеводов и их транспортировки из листьев в другие органы растения, а также обеспечивают азотный обмен веществ, предотвращая накопление в клетках избытка аммиака. Калий поддерживает необходимый растению водный режим, благодаря своей способности увеличивать эффективность поглощения и удержания воды растительными клетками, что способствует общей морозо- или засухоустойчивости растений, повышенному осмотическому давлению в клетках, лежкости и спелости плодов. Калий также повышает устойчивость растений к болезням. В почве содержится в виде карбоната (поташ), который под воздействием воды диссоциирует до ионов калия, которые в виде раствора доступны растению.

Введение человеком понятия **НРК** выражает, насколько важна тройка вышеперечисленных элементов на всех стадиях роста растений. Кроме того, они находятся в тесной взаимосвязи друг с другом, поэтому важно соблюдение необходимого баланса между ними, меняющегося, помимо прочего, на протяжении жизни растений, в зависимости от переживаемой стадии роста.

Массовое соотношение азота, фосфора и калия, как раз и выражается понятием **НПК**. Кто-то определяет это соотношение как процентное. Например, рекомендуемые дозировки азота, фосфора и калия для разных видов растений в разные периоды жизни выглядят в формуле **НПК** примерно так: 60-100-150. Это значит, что данному растению будет нужно 60 мг чистого азота на 1 л питательного раствора, 100 мг фосфора и 150 мг калия на каком-то конкретном этапе роста. На упаковках с удобрениями же могут встречаться другие цифры: 2-4-3. Это в большинстве случаев уже процентное отношение трёх элементов к массе или литражу удобрения, т. е. если **НПК** удобрения 2-4-3, то в 100 г (мл) будет содержаться указанный процент азота, фосфора или калия, за исключениями случаев, когда единица измерения, в которой выражено **НПК**, указывается на упаковке отдельно. Если в случае с рекомендуемыми дозировками питательных растворов цифры указаны для чистых азота, калия и фосфора, то в случае с удобрениями существуют такие нюансы, как коэффициент пересчёта для фосфора и калия, потому что в удобрениях указывается процент не чистого К или Р, а их оксидов — K_2O и P_2O_5 . Коэффициент определяется процентным содержанием фосфора или калия в соответствующем оксиде: 0,436 — для фосфора (в оксиде P_2O_5 46,3% составляет доля фосфора и 56,4% - доля кислорода), 0,83 — для калия ($K_2O=83\%K+17\%O$). Чтобы посчитать количество чистых фосфора и азота в удобрении с **НПК** 2-4-3, надо в случае с фосфором 4 помножить на 0,436, а в случае с калием 3 помножить на 0,83:

$$P=4*0,436=1,744 \qquad K=3*0,83=2,49$$

Если удобрения представлены в виде раствора, то можно допустить вольность и приравнять 1мл к 1 г, тогда получится, что в 1 мл заданного раствора содержится 17,44 мг фосфора и 24,9 мг калия, а азота будет 20 мг (2% от 1 г), поскольку он указан в чистом виде. Исходя из рекомендуемых дозировок и разного значения **НПК** для разных удобрений и добавок, можно подобрать требуемое в каждом конкретном случае сочетание, отмеряя столько миллилитров того или иного удобрения, сколько надо добавить на литр раствора, чтобы растение получало необходимое питание по жизненно важным элементам. Подобные вычисления будут верны и при расчётах для других элементов, не менее важных для растений, таких, как магний, сера, кальций и другие.

В помощь садоводам и агрономам на просторах интернета есть специальные **НПК**-калькуляторы, призванные облегчить и ускорить расчёты.

Глава 2 МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Методы исследований фосфоритовых руд.

Определение общего содержания фосфора ($P_2O_{5общ}$). Весь фосфор, входящий в состав суперфосфата, в том числе из неразложившегося апатита или фосфорита, переводят в раствор при помощи соляной кислоты.

Ход анализа. 1 г удобрения, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, переносят в стакан или коническую колбу вместимостью 250–300 мл смачивают 5–10 мл воды и добавляют 50 мл 20%-ной соляной кислоты. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают сначала медленно, а затем доводят до кипения и медленно кипятят 30 мин, время от времени перемешивая стеклянной палочкой. После кипячения раствор охлаждают под тягой, разбавляют водой вдвое и переносят вместе с осадком в мерную колбу вместимостью 200 мл, тщательно обмывая стенки водой. После охлаждения до комнатной температуры объем раствора доводят до метки, перемешивают и фильтруют, отбрасывая первые порции фильтрата. Полученный раствор используют для определения общего фосфора[40].

Определение усвояемых форм фосфора ($P_2O_{5усв}$). Ход анализа. 1 г удобрения взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в мерную колбу вместимостью 200 мл, добавляют 80 мл 0,2М раствора трилона Б, предварительно подогретого до 90–95°C, и встряхивают на механическом встряхивателе в течение 15 мин. Охлажденный раствор доводят водой до метки, перемешивают, фильтруют, отбрасывая первые порции фильтрата. Фильтрат используют для определения усвояемого фосфора[32].

Определение водорастворимых форм фосфора ($P_2O_{5водр}$). Водорастворимыми формами P_2O_5 в двойном суперфосфате являются свободная фосфорная кислота и однозамещенные фосфаты кальция и магния.

Ход анализа. 1 г удобрения взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в мерную колбу вместимостью 200 мл, приливают 100 мл дистиллированной воды. Колбу закрывают пробкой и в течение 30 мин встряхивают в аппарате для встряхивания. Затем раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и фильтруют, первые порции фильтрата отбрасывают. Фильтрат используют для определения водорастворимых форм фосфора (см. п. 2.2.4.).

Фотоколориметрический метод определения P_2O_5 . Фотоколориметрический метод основан на том, что ортофосфаты образуют с солями ванадия и молибдена соединения состава $P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot 22MoO_3 \cdot nH_2O$,

окрашенное в желтый цвет. Причем интенсивность окраски изменяется в зависимости от содержания фосфора. Оптическую плотность полученного соединения на фотоколориметре КФК-2МП измеряют с синим светофильтром (длина волны $\lambda = 450$ нм). Порядок измерения оптической плотности на фотоколориметре марки КФК-2МП описан в приложении 1.

На основании измеренного значения оптической плотности по калибровочному графику определяют количество P_2O_5 в аликвотной части раствора [23].

Ход анализа. В мерные колбы вместимостью 100 мл помещают точно отмеренную аликвоту фильтрата, полученного согласно пп. 2.2.1.–2.2.3., которая содержит P_2O_5 в пределах построенной градуировочной прямой. Объем раствора в каждой колбе доводят приблизительно до 25 мл водой, добавляют 25 мл молибденованадиевого реактива, доливают водой до метки и перемешивают. Через 15 мин измеряют оптическую плотность полученных растворов относительно раствора сравнения (вода).

Содержание P_2O_5 в % вычисляют по формуле

$$C_{P_2O_5} = (A \cdot V \cdot 100) / (V_1 \cdot m \cdot 1000),$$

где A – количество P_2O_5 , найденное по градуировочному графику, мг; V – общий объем раствора, мл; V_1 – объем анализируемого раствора (объем аликвоты), мл; m – масса навески удобрения, г.

Построение калибровочного графика. В пять мерных колб вместимостью 100 мл вводят поочередно 1, 2, 3, 4, 5 мл раствора калия фосфорнокислого однозамещенного, содержащего 1 мг P_2O_5 в 1 мл. Затем приливают воду приблизительно до объема 25 мл. После этого приливают 25 мл молибденованадиевого реактива. Растворы доводят водой до метки при комнатной температуре и перемешивают. Через 15 мин (но не более чем через 60 мин) измеряют оптическую плотность окрашенных рабочих растворов относительно раствора сравнения (вода) и строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию P_2O_5 в 100 мл раствора в мг, а на оси ординат – соответствующие им величины оптической плотности.

Пламеннофотометрический метод определения калия (в пересчете на K_2O). Определение калия в смешанных удобрениях с соотношением $N:P:K=1:1:1$ [41].

Калий определяют из водной вытяжки, поскольку он присутствует в удобрениях в водорастворимой форме. Для возбуждения спектра применяют как воздушно-ацетиленовое пламя, так и смесь светильный газ-воздух. В работе можно использовать пламенный фотометр любой марки.

Реактивы: Хлорид калия.

Соляная кислота, 5 н. раствор.

Простой суперфосфат.

Аммиачная селитра.

Карбонат кальция.

Раствор солевого фона. Готовят порошкообразную смесь, состоящую из 60 г простого суперфосфата, 34,38 г аммиачной селитры и 3,12 г карбоната кальция. Навеску смеси, равную 1 г, взятую на аналитических весах с точностью до 0,001 г, помещают в стакан емкостью 600-800 мл, приливают 350-400 мл дистиллированной воды и кипятят 15 мин. Раствор слегка охлаждают и фильтруют в мерную колбу емкостью 1 л. Объем фильтрата доводят до метки дистиллированной водой [42].

Стандартный раствор хлорида калия, соответствующий концентрации калия 1 мг/мл. Небольшое количество хлорида калия высушивают в сушильном шкафу 1 ч при 105-110 °С.

Навеску высушенного хлорида калия, равную 1,9100г, взятую на аналитических весах с точностью до 0,001 г, помещают в мерную колбу емкостью 1 л и доливают до метки дистиллированную воду. Раствор тщательно перемешивают и переносят в полиэтиленовую бутылку.

Построение калибровочного графика. В пять мерных колб емкостью 200 мл отбирают 4,8,12,16 и 20 мл стандартного раствора хлорида калия, добавляют по 10 мл 5 н. раствора соляной кислоты и доводят объемы растворов до меток раствором солевого фона. Полученные растворы содержат калия 20,40,60,80 и 100 мкг/мл. Мерные эталонные растворы фотометрируют дважды на пламенном фотометре в направлении от меньшей концентрации к большей, а затем наоборот. Значение отсчета для каждого раствора составляет среднее арифметическое двух измерений. По данным фотометрирования строят калибровочный график в координатах отсчет-концентрация калия (в мкг/мл).

Ход определения. Навеску тщательно измельченной пробы, равную 0,2 г, взятую с точностью до 0,0002 г, растворяют в дистиллированной воде. Раствор нагревают до кипения, фильтруют в мерную колбу емкостью 200 мл, добавляют 10 мл 5 н. раствора соляной кислоты доводят до метки дистиллированной водой. В мерную колбу емкостью 200 мл отбирают 100 мл полученного раствора, разбавляют водой до метки и фотометрируют на пламенном фотометре.

Расчет. Содержание K_2O (х) в процентах вычисляют по формуле:

$$K_2O = (a * 1,2 * 200 * 200 * 100) / g * 100 * 10^6$$

где a - содержание калия, найденное по калибровочному графику, мкг/мл;

1,2 – коэффициент пересчета с К на K_2O ;

g – навеска образца, г.

Определение массовой доли диоксида кремния (гравиметрический метод). Метод основан на разложении пробы растворением в горячей воде, двойном обезвоживании кремниевой кислоты в соляно-кислой среде, выделении и прокаливании осадка, отгонке четырехфтористого кремния путем обработки фтористоводородной кислотой.

Анализ проводится следующим образом. 0,8-1,0 г порошка силиката натрия взвешивают в стаканчике для взвешивания и осторожно высыплют в фарфоровую чашку. Стаканчик для взвешивания тотчас же взвешивают и по разности масс вычисляют массу навески. Навеску в чашке обрабатывают 75-100 см³ горячей воды, помещают на плитку, прикрывают часовым стеклом и осторожно кипятят, помешивая в течение 15-30 мин до растворения препарата[42].

При определении диоксида кремния в силикате с низким силикатным модулем пробу можно растворять в фарфоровой чашке на кипящей водяной бане. Затем через носик чашки в раствор при частом перемешивании стеклянной палочкой вводят из капельницы 25 см³ соляной кислоты, при этом чашка должна быть накрыта часовым стеклом. Не снимая стекла, чашку с содержимым помещают на кипящую баню на 10-15 мин, после чего часовое стекло снимают и обмывают его и края чашки водой. Полученный раствор общим объемом около 150 см³ вместе с выделившимся осадком геля кремниевой кислоты выпаривают почти досуха на кипящей водяной бане или под лампой инфракрасного излучения. Образовавшийся твердый осадок осторожно растирают до порошкообразного состояния пестикообразной стеклянной палочкой, которая должна находиться в чашке. Нагревание на водяной бане или под лампой инфракрасного излучения продолжают до полного исчезновения запаха хлористого водорода. Полноту удаления хлористого водорода проверяют также с помощью палочки, смоченной раствором аммиака. Для более полного обезвоживания кремниевой кислоты чашку держат на водяной бане еще 2 ч.

Высушенный и охлажденный осадок смачивают 3-4 см³ соляной кислоты и, прикрыв чашку часовым стеклом, выдерживают 15-20 мин, после чего в нее приливают 70-75 см³ горячей воды. Раствор вместе с осадком перемешивают стеклянной палочкой, дают осадку в чашке отстояться (не более 10 мин), а затем жидкость декантируют на фильтр «белая лента». Осадок промывают 3-4 раза декантацией небольшими порциями горячей воды, перенося его на фильтр, и затем на фильтре 8-10 раз теплым разбавленным (1:99) раствором соляной кислоты [43].

Кремниевую кислоту выделяют вторично, выпаривая полученный фильтрат вместе с промывными водами в той же фарфоровой чашке на кипящей водяной бане досуха и повторяя при этом все предыдущие операции, за исключением промывания декантацией.

Оба фильтра с осадком кремниевой кислоты подсушивают до слегка влажного состояния, осторожно заворачивают внутрь края фильтров, закрывая этим осадок, и плотно укладывают конусом вверх в предварительно прокаленный и взвешенный платиновый тигель.

Содержимое тигля озоляют и прокаливают в лабораторной электропечи при температуре 1000-1100 °С до постоянной массы[43].

Прокаленный осадок обрабатывают несколькими каплями разбавленной (1:1) серной кислоты и 5-7 см³ фтористо-водородной кислоты. Полученную смесь выпаривают досуха на электроплитке. Затем сухой остаток солей прокаливают при постепенном повышении температуры до 1000-1100 °С в муфельной печи и течение 15-20 мин. После охлаждения в эксикаторе тигель с остатком взвешивают. Затем массовую долю диоксида кремния (X₁) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100 \cdot 100}{m(100 - x)}$$

где m₁ - масса тигля с осадком диоксида кремния, г;

m₂ - масса тигля с остатком после обработки фтористо-водородной кислотой, г;

m - масса навески силиката натрия, г;

x - массовая доля потерь при прокаливании (п. 3.4), %.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое, равное 0,3 %. Суммарная относительная погрешность анализа ±0,45 % при доверительной вероятности P = 0,95.

Определение общего кальция и магния. Комплексометрический метод определения суммы кальция и магния основан на реакции их взаимодействия с двузамещенной натриевой солью этилендиамин-тетрауксусной кислоты (ЭДТА). ЭДТА образует с солями щелочноземельных металлов хорошо растворимые в воде бесцветные внутрикомплексные соединения.

Кальций и магний определяют комплексометрическим методом; в присутствии хром темно-синего. Железо и алюминий, мешающие определению, маскируют триэтанолламином[32].

Точность метода составляет 2 отн. % при содержании CaO и MgO 1—5% и 0,5-0,8 отн. % при содержании 2050% определяемых компонентов

Реактивы. Соляная кислота, плотностью 1,19 г/см³, 20%-ный раствор.

Уксусная кислота ледяная, 1 н. раствор. Разбавляют 60 мл ледяной уксусной кислоты водой до 1 л.

Едкий натрий 1 н. раствор.

Едкое калий, 2 н. раствор.

Цинк металлический.

Хлорид или нитрат калия.

Хлорид аммония.

Аммиак 25%-ный раствор.

Хлорид железа, 5%-ный раствор. Растворяют 5 г FeCl₃·6H₂O в воде и разбавляют водой до 100 мл.

Индикаторная бумага универсальная, Рифан, Конго. Метиловый красный, 0,1%-ный раствор в 60%-ном спирте.

Аммиачный буферный раствор, pH = 10,5. Растворяют 67 г NH₄Cl в 200 мл воды в мерной колбе емкостью 1 л, к раствору добавляют 570 мл 25%-ного раствора аммиака, объем раствора доводят до метки водой и перемешивают. *Ацетатный буферный раствор*, pH = 4,6. Смешивают 500 мл 1 н. раствора NaOH с 1 л 1 н. раствора CH₃COOH,

Триэтаноламин или гидрохлорид триэтанолamina, 25%-ный раствор.

Если раствор триэтанолamina сильно окрашен, проводят его очистку. Для этого вмешивают триэтаноламин с этиловым спиртом в соотношении 1 : 1 и нейтрализуют раствор соляной кислотой плотностью 1,19 г/см³ до кислой реакции по индикаторной бумаге Конго. После охлаждения отфильтровывают гидрохлорид триэтанолamina и промывают на воронке Бюхнера этиловым спиртом. Полученные белые кристаллы высушивают на воздухе.

Флуорексон, сухая смесь индикатора с KCl или KNO₃ в соотношении 1 : 100, растертая в ступке [33].

Кислотный хром темно-синий.. Растворяют 0,5 г индикатора в 2 мл аммиачного буферного раствора и доводят объем раствора до 100 мл водой.

ЭДТА (комплексон III), 0,05 н. раствор. Растворяют 930 г ЭДТА в 500—700 мл дистиллированной воды в мерной колбе емкостью 1 л, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают. Если раствор мутный, его фильтруют. Титр раствора ЭДТА устанавливают по хлориду цинка. Для этого 1,5 - 1,6 г металлического цинка помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, закрывают колбу воронкой и осторожно, небольшими порциями, приливают 10 мл 20%-ного раствора соляной кислоты, слегка подогревая колбу. В коническую колбу емкостью 250 мл переносят пипеткой 20 мл раствора ЭДТА, 6—8 капель хром темно-синего и при интенсивном

помешивании медленно титруют раствором хлорида цинка до перехода окраски раствора из синей в малиновую. Поправку к титру раствора ЭДТА вычисляют по формуле:

$$K = (a \cdot b) / 20 \cdot 1,6342$$

где a — объем 0,05 н. раствора $ZnCl_2$, израсходованного на титрование 20 мл раствора ЭДТА, мл;

g — навеска цинка, г;

1,6342 — расчетная навеска металлического цинка, требуемая для приготовления 1 л точно 0,05 н. раствора, г.

Ход определения. В стакан емкостью 250 мл отбирают 50 мл раствора, приготовленного для определения общего содержания фосфатов (см. методики фосфора), добавляют 5%-ный раствор хлорида железа в зависимости от содержания фосфора (5% P_2O_5 — 2 мл, 5-10% — 5-8 мл, 10-20% — 8-12 мл, 20-50% — 12-15 мл) и нейтрализуют 1 н. раствором едкого натра до $pH = 2-3$ по индикаторной бумаге. Добавляют 20 мл ацетатного буферного раствора для создания $pH = 4,6$. Разбавляют горячей водой до объема 170 мл и выдерживают на кипящей водяной бане 15 мин. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу емкостью 250 мл, разбавляют до метки водой, перемешивают и фильтруют через фильтр белая лента, отбрасывая первые порции фильтрата [43].

Определение кальция. В коническую колбу емкостью 250 мл отбирают 25-50 мл фильтрата, добавляют 5 мл раствора триэтаноламина, 50 мл воды, 10 мл 2 н. раствора едкого кали, перемешивают. Добавляют на кончике шпателя флуорексон и титруют на черном фоне 0,05 н. раствором ЭДТА до перехода от флуоресцирующего салатно-зеленоватого до оранжевого оттенка. После добавления каждой капли ЭДТА раствор тщательно перемешивают.

Определение суммы кальция и магния. Отбирают 25-50 мл фильтрата, прибавляют 5 мл триэтаноламина, 50 мл воды, 10 мл аммиачного буферного раствора, 7 капель хром темно-синего и титруют 0,05 н. раствором ЭДТА до перехода малиновой окраски в синюю.

Расчет. Содержание $CaO(x_2)$ и $MgO(x_2)$ в процентах вычисляют по формулам:

$$CaO = (a \cdot 0,0014 \cdot 250 \cdot 100) / g \cdot V \cdot 50$$

$$MgO = (a-b) \cdot 0,001 \cdot 250 \cdot 250 \cdot 100 / g \cdot V \cdot 50$$

где a - объем точно 0,05 н. раствора ЭДТА, израсходованного на титрование кальция, мл;

0,0014 — титр точно 0,05 н. раствора ЭДТА по CaO , г/мл;

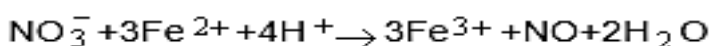
g - навеска анализируемого вещества, г;

V — объем раствора, взятого для анализа, мл;

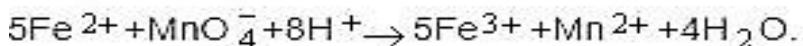
b — объем точно 0,05 н. раствора ЭДТА, израсходованного на титрование суммы кальция и магния, мл;

0,001 — титр точно 0,05 н. раствора ЭДТА по MgO, г/мл.

Метод определения массовой доли азота в удобрениях, содержащих азот в нитратной форме. Метод основан на восстановлении нитратного азота раствором сернокислого железа (II) в кислой среде в присутствии молибденовокислого аммония в качестве катализатора



с последующим оттитровыванием избытка сернокислого железа (II) раствором марганцовокислого калия.



Метод не применим в присутствии посторонних окислителей и восстановителей.

Реактивы: Силикагель, железо (II) сернокислое 7-водное, калий марганцовокислый, кислота серная, натрий хлористый, аммоний молибденовокислый 4-водный, оксид углерода (IV), натрий углекислый, натрий щавелевокислый, вода дистиллированная, натрий серноватистоокислый.

Приготовление раствора молибденовокислого аммония
Навеску молибденовокислого аммония массой 30 г (результат взвешивания записывают с точностью до первого десятичного знака) растворяют в 500 см³ дистиллированной воды при температуре 50 °С, раствор охлаждают, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Приготовление раствора сернокислого железа (II) молярной концентрации 0,2 моль/дм³

Навеску сернокислого железа (II) массой 55,6 г (результат взвешивания записывают с точностью до второго десятичного знака) переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, добавляют 8 г кристаллического хлористого натрия и 100 см³ дистиллированной воды, тщательно перемешивают, затем добавляют 50 см³ концентрированной серной кислоты и 500 см³ дистиллированной воды. После растворения соли объем раствора доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Приготовление смеси солей. Навеску двууглекислого натрия массой 300 г (результат взвешивания записывают с точностью до первого десятичного знака) помещают в фарфоровую чашку, добавляют при перемешивании 80 мл дистиллированной воды и 10 мл концентрированной серной кислоты. После растворения соли раствор выпаривают и сушат при температуре 100 °С, периодически перемешивая во избежание образования сплошной спекшейся массы. Оксид углерода (IV) очищают при пропускании через поглотитель, заполненный силикагелем.

Проведение анализа.

Навеску удобрения массой 2 г (результат взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака) помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, приливают 450 см³ дистиллированной воды, закрывают колбу пробкой и перемешивают в течение 10-30 мин (в зависимости от растворимости удобрения) на механическом встряхивателе или вручную, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и фильтруют раствор через сухой фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата.

20 см³ полученного раствора отбирают пипеткой в коническую колбу вместимостью 500 см³, добавляют пипеткой 20 или 25 см³ раствора сернокислого железа (II), 5 см³ раствора молибденовокислого аммония и 5 см³ концентрированной серной кислоты. Затем либо вносят в раствор смесь солей отдельными порциями массой по 10 г (результат взвешивания записывают с точностью до первого десятичного знака), следя за тем, чтобы в течение 10 мин не прекращалось выделение углекислого газа, либо пропускают через раствор углекислый газ в течение того же времени; колбу с раствором закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Через 10 мин в колбу приливают 20 см³ концентрированной серной кислоты, добавляют 1 г кислого углекислого натрия (результат взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака) и вновь закрывают колбу пробкой с газоотводной трубкой.

После прекращения выделения углекислого газа раствор нагревают до кипения и кипятят в течение 5 мин до появления светло-желтой окраски раствора. Колбу с раствором быстро охлаждают струей холодной воды, ополаскивают газоотводную трубку дистиллированной водой, добавляя промывную воду к основному раствору, доводят объем анализируемого раствора до 350 см³ и титруют избыток сернокислого железа (II) раствором марганцовокислого калия до появления розовой окраски раствора, не

исчезающей в течение 10 с. Одновременно проводят контрольный опыт в тех же условиях и с тем же количеством реактивов, но без анализируемого продукта.

Обработка результатов.

Массовую долю нитратного азота в пересчете на азот, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot K \cdot 0,1 \cdot 4,67 \cdot 500 \cdot 100}{m \cdot V_2 \cdot 1000}, \quad (1)$$

где V - объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование избытка сернокислого железа (II) при проведении контрольного опыта, см^3 ; V_1 - объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование избытка раствора сернокислого железа (II) в анализируемом растворе, см^3 ; K - коэффициент поправки для молярной концентрации раствора марганцовокислого калия; $0,1$ - заданная молярная концентрация раствора марганцовокислого калия, моль/дм³; $4,67$ - молярная масса эквивалента азота, г/моль; m - масса навески, г; V_2 - объем раствора пробы, взятый для анализа, см^3

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 0,3% при доверительной вероятности 0,95 (для массовых долей азота 14,5-17,0%).

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

3.1. Исследование физико-химических свойств фосфоритовой пыли.

Определение размера частиц пылевой фракции фосфорита:

1. до кальцинации-100гр
2. после кальцинации-100 гр пробы.

При пропускание пылевой фракции через вибрационную машину AS-200, при 36 амплитуде 2 минуты, потом при 50 амплитудой 3 минуты можно увидет что оно распределяется по размеру :

63 μm = 35,3 гр

45 μm = 45,8 гр

В последнюю 168,9 гр

Из пробы после кальцинации сортировался на:

63 μm = 41,6 гр

45 μm =56,4 гр

В последнюю 152 гр.

Определение скорости осаждение частиц:

Для определение скорости осаждение частиц пылевой фракции из проб до кальцинации и после кальцинации берем 4 разных соотношения. 95:5, 90:10, 85:15, 75:25 Ж : Т. После перемешивание твердых частиц с жидким, в одинаковых 50 мл ровых пробирках одновременно засикаем время. Здесь также определяется и самое оптимальное соотношение частиц с водой. Ж-вода Т-пыль фосфорита.

Полученные значения вы можете увидеть со следующим таблице.

До кальцинации.

№	Ж:Т	Т, МИН																	
		0		1		2		5		10		20		40		60		120	
		мутность	h																
1	95:5	16	16	16	12	16	3	16	2	16	1,8	16	1,8	16	1,8	16	1,8	16	1,8
2	90:10	14,5	14,5	14,5	11	14,5	6	14,5	3,5	14,5	2,5	14,5	2,5	14,5	2,5	14,5	2,5	14,5	2,5
3	85:15	14	14	14	12	14	9	14	5,8	14	3,7	14	3,7	14	3,7	14	3,7	14	3,7
4	75:25	14	14	14	13,2	14	12,2	14	10,7	14	8,5	14	8,5	14	8,5	14	8,5	14	8,5

После кальцинации

№	Ж:Т	Т, МИН																	
		0		1		2		5		10		20		40		60		120	
		мутн ость	h																
1	95:5	15,5	15,5	15,5	5	15,5	5	15,5	2,5	15,5	2	15,5	2	15,5	2	15,5	2	15,5	2
2	90:10	14	14	14	11	14	7,75	14	5	14	4	14	4	14	4	14	4	14	4
3	85:15	15	15	15	14	15	12,7	15	10,5	15	8,3	15	6,5	15	6,5	15	6,5	15	6,5
4	75:25	14	14	14	13,5	14	13	14	12,5	14	11,8	14	9,5	14	9,5	14	9,5	14	9,5

При определении скорости осаждения частиц по результатам видно, что фосфоритовый пыли после кальцинации быстрее осаждаются, чем фосфориты до кальцинации.

Вязкость (внутреннее трение) — одно из явлений переноса, свойство текучих и твёрдых тел оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой. В результате **работа**, затрачиваемая на это перемещение, рассеивается в виде тепла [46-48].

Механизм внутреннего трения в жидкостях и газах заключается в том, что хаотически движущиеся молекулы переносят импульс из одного слоя в другой, что приводит к выравниванию скоростей — это описывается введением силы трения. Вязкость твёрдых тел обладает рядом специфических особенностей и рассматривается обычно отдельно.

Определения вязкости фосфоритного пыли

До обжига						После обжига					
№	Ж : Т	τ_1	τ_2	τ_3	▲ τ	№	Ж : Т	τ_1	τ_2	τ_3	▲ τ
1.	95:5	43,27	43,28	43,20	43,25	1.	95:5	42,28	42,59	42,58	42,48
2.	90:10	41,61	41,98	42,1	41,9	2.	90:10	42,22	42,29	42,04	42,18
3.	85:15	41,01	40,97	40,83	40,93	3.	85:15	41,57	41,40	41,20	41,39
4.	75:25	-	-	-		4.	75:25	41,76	39,56	39,54	40,28

№	Пыл. фракция	KCl	CO(NH ₂) ₂	NH ₄ NO ₃	(NH ₄) ₂ SO ₄
1	100	31.5	40.86	-	-
2	100	31.5	-	53.7	-
3	100	31.5	-	-	88.68
4	75	31.5	20.43	-	-
5	75	31.5	-	26.85	-
6	75	31.5	-	-	44.34

Определения CaO в фосфоритной пыли.

Реактивы:

HNO₃ (конц.), KOH – 20% ный раствор, 0,05Н раствор Трилона Б, 25 % раствор триэтаноламина ТЭА, индикатор флуорексон.

Ход работы:

Берем 2-3 гр пробы из фосфорита и положем его в коническую колбу которую промываем стенки с минимальным количеством воды. Наливаем на него концентрированный раствор азотной кислоты и кипятим. После этого жидкость охлаждается и фильтруется. От фильтрата берем 2 мл и наливаем в 250 мл ровую колбу и наливаем 100 мл дист. Воды. На эту коническую колбу наливаем 3-4 мл 25% ной ТЭА и 10% ной KOH. До появления зеленого окраска наливаем индикатор флюорексан, и эту жидкость титровали с 0,05 Н ТрБ до появления фиолетовой окраски. Расчет проводится со следующей формулой

$$\text{CaO} = (V_a - V_b) \cdot 250 \cdot 0.0014 / (G \cdot A_a) = 5.1$$

3.2. Исследование процесса очистки выбросных газов лабораторных условиях

Абсорбционные процессы являются основными процессами при санитарной очистке выпускаемых в атмосферу отходящих газов от вредных примесей (например, очистка топочных газов от SO₂; очистка газов от фтористых соединений, выделяющихся в производстве минеральных удобрений, и т.д.). Таким образом, интенсификация процесса абсорбции

напрямую влияет на повышение качества очистки выбрасываемых в атмосферу газов, и, соответственно, способствует улучшению экологии в целом.

В настоящее время для проведения массообменных процессов в газожидкостных системах предложены различные типы насадок: нерегулярные, регулярные, а также подвижные виды насадок (в псевдооживленном слое). Предлагается для проведения газожидкостных массообменных процессов использовать высокоэффективную насадку, состоящую из множества вертикально подвешенных круглозвенных цепей. Данная насадка занимает промежуточное положение между известными типами насадок: регулярными и подвижными. Ее элементы (звенья цепи) находятся в состоянии ограниченной подвижности, а цепи при этом расположены в объеме слоя регулярно [49]. Для обеспечения большей подвижности данной насадки можно применять механические или электромагнитные устройства, передающие колебательные движения насадке, что повысит ее массообменные качества. При абсорбционной очистке отходящих газов одной из главных характеристик массообменной насадки является ее гидравлическое сопротивление. Чем меньше

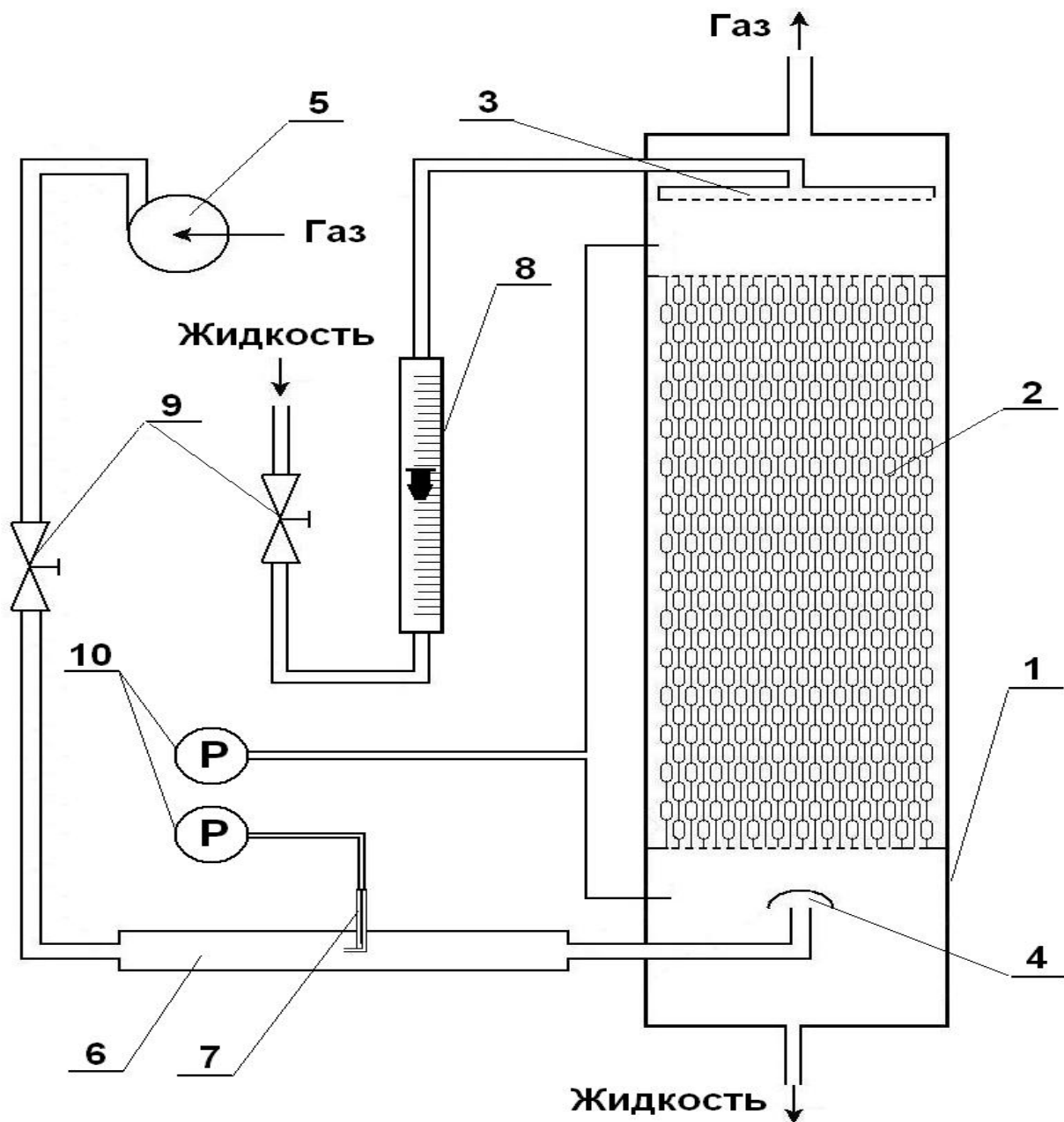


Рис. 3.1. Лабораторная установка процесса очистки выбросных газов.

гидравлическое сопротивление насадки, тем более продуктивно и с меньшими энергозатратами происходит очистка газов от вредных примесей.

Измерение гидравлического сопротивления цепной насадки проводилось на лабораторной установке, представленной на рис. 3.1.

Лабораторная установка состояла из колонны 1, выполненной из органического стекла, с внутренним диаметром 0,15 м и высотой 2,4 м, пакета насадки из круглозвенных цепей 2, распределителя жидкости 3,

распределителя газа 4, воздуходувки 5, измерительной трубы 6, трубки Пито 7 для измерения расхода газа, ротаметра 8 для измерения расхода жидкости, вентиля 9 и микроманометров 10. Высота слоя цепной насадки составляла 1,35 м. Круглозвенные цепи выполнены из проволоки диаметром 2 мм с размером звена 0,015x0,007 м.

Испытания проводились для двух модификаций цепной насадки, которые друг от друга различались расстоянием между осями цепей. В насадке модификации 1 расстояние между осями ближайших цепей составляло $L=0,0064$ м (плотная упаковка), а в случае модификации 2 – $L=0,008$ м (упаковка с увеличенным свободным объемом) [52].

На этой же установке (рис. 3.1) для сравнения проводились исследования гидродинамики в системе вода-воздух на широко используемых в настоящее время насадках – керамических кольцах Рашига размером 25x25x3 и рулонированной сетке из проволоки диаметром 0,4 мм с шагом 4 мм. Высота слоя колец Рашига составляла в разных экспериментах 1,35 м и 0,57 м, а рулонированной сетки – 1,35 м.

Результаты гидравлических испытаний представлены на рис. 3.2, где линия 1 соответствует кольцам Рашига и плотности орошения $9,79 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; 2 – цепная насадка (модификация 1, плотность орошения $9,79 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$); 3 – цепная насадка (модификация 2, $9,79 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$); 4 - рулонированная сетка, ($9,79 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$); 5 – кольца Палля с эквивалентным диаметром 0,0253 м ($10 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$); 6 – седла Инталокс с эквивалентным диаметром 0,025 м (10

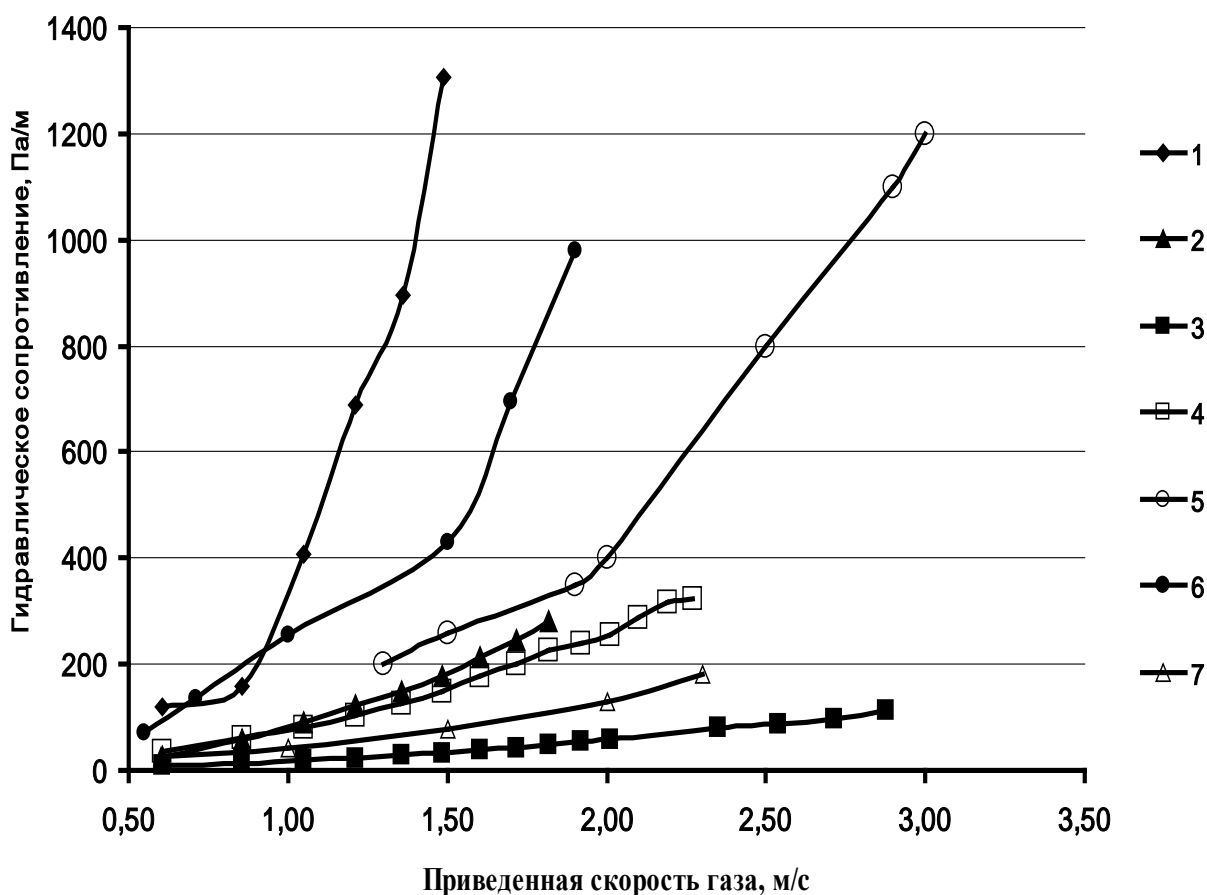


Рис. 3.2. Гидравлическое сопротивление различных орошаемых насадок

$\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$), 7 – структурированная насадка Mellapak фирмы Sulzer Chemtech (Швейцария) с эквивалентным диаметром 0,0094 м (плотность орошения $10 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$).

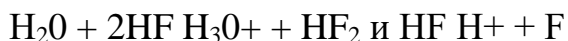
Сравнение гидравлических сопротивлений различных видов насадок (рис. 2) показывает, что гидравлическое сопротивление предложенной цепной насадки значительно ниже сопротивления традиционных насадок и соизмеримо с наиболее эффективными современными насадками [53-55].

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования цепей в качестве насадки для проведения массообменных процессов с целью очистки газов, выбрасываемых в атмосферу, от вредных примесей.

3.3. Описание принципиальной технологической схемы очистки выбросных газов в производстве фосфорных удобрений

При переработке фосфатного сырья в удобрения происходит выделение газообразных фтористых соединений. Количество и состав газовой фазы зависят от технологии обработки фосфатного сырья. Отходящие газы содержат фтористые соединения в виде HF и SiF₄.

Фторид водорода HF кипит при температуре 19,9°C, хорошо растворяется в воде, при этом происходит его диссоциация:



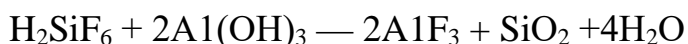
При нормальных условиях тетрафторид кремния SiF₄ — газ, хорошо растворимый в воде. Реакция протекает с образованием кремнефтористоводородной кислоты: $3\text{SiF}_4 + (\text{л} + 2)\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Вода является хорошим абсорбентом этих газов. Поэтому основной способ очистки газов при производстве минеральных удобрений — абсорбция. Введение в раствор добавок (солей, щелочей и т.д.) способствует уменьшению парциального давления этих газов над растворами и способствует более глубокой очистке [56-57].

В результате водной абсорбции образуется 10 - 12% ная кремнефтористоводородная кислота, которая является вторичным сырьем и может быть утилизирована для производства ряда продуктов народнохозяйственного назначения.

В промышленном масштабе реализованы процессы переработки отходящих газов во фторид алюминия и криолит. Эти вещества используются при производстве алюминия. Другой путь утилизации - переработка на плавиковую кислоту и фтористые соли.

Получение фторида алюминия основано на реакции

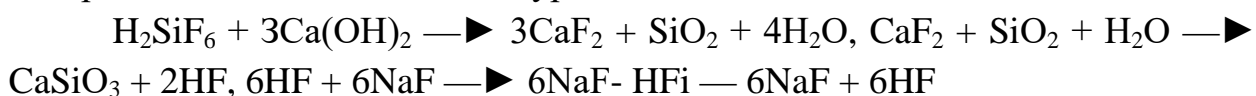


Кремнефтористоводородную кислоту также нейтрализуют раствором гидроксида алюминия и содой. Получаются растворы фторидов алюминия и натрия, которые при взаимодействии образуют криолит. Происходят реакции: $\text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow 2\text{AlF}_3 + \text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SiF}_6 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 6\text{NaF} + \text{SiO}_2 + 3\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $2\text{AlF}_3 + 6\text{NaF} \rightarrow 2\text{Na}_3\text{AlF}_6$

Наибольшее значение получили методы переработки кремнефтористоводородной кислоты в плавиковую кислоту или в безводный фторид водорода. Эти вещества являются востребованным сырьем для производства различных фторидов, используемых в качестве катализаторов

(HF — сырье для получения фторидов урана, безводный фторид водорода — основной реагент при производстве фторорганических соединений).

Большинство методов основано на первоначальном получении фтористых солей с последующим разложением их серной кислотой. Технико-экономический анализ показал, что наиболее выгодным является процесс нейтрализации H_2SiF_6 согласно уравнениям:



Бифторид натрия, содержащийся в растворе, утилизируют путем превращения его в криолит.

Наиболее простой путь получения фторида кальция из кремнефтористоводородной кислоты — нейтрализация ее известняком.

Этот способ используется в промышленном масштабе фирмой «Bauer/Kalichemie» (Германия). Кислоту нейтрализуют суспензией известняка в системе последовательно установленных реакторов. Осадок CaF_2 отделяют от раствора, сушат и складировуют. Продукт содержит примеси SiO_2 в количестве 2,5 — 3,5 % и некоторые другие примеси, присутствующие в известняке. Полученный продукт можно использовать для производства HF. Основные преимущества процесса — возможность применения низкоконтрированной H_2SiF_6 , невысокие капитальные затраты. Продукт может длительное время храниться на складе, не создавая дополнительных загрязнений [56].

При переработке фосфатного сырья на всех стадиях технологического процесса происходит выделение газообразных фтористых соединений. Концентрация фтористых соединений отходящих газов в различных процессах колеблется от 0,1 — 3,0 г/м³. В составе отходящих газов фтор присутствует в виде: HF, HFO_4 , SiF_4 , H_2SiF_4 . В процессах гранулирования, сушки и обработки фосфатного сырья отходящие газы содержат пыль, которая улавливается вместе с фтористыми соединениями.

Фторсодержащие газы выделяются при электролитическом производстве алюминия и при переработке природных фосфатов в фосфорные удобрения. Они содержат фторид водорода (HF) и тетрафторид кремния SiF_4 .

Объем выбрасываемых фторсодержащих газов составляет 300 — 1000 тыс. м³/ч. Газы в значительной степени загрязнены различными веществами, что затрудняет их переработку [57].

Для абсорбции фтористых газов в наших условиях можно использовать воду, водные растворы щелочей, солей и некоторых суспензий (Na_2CO_3 , NH_4OH , NH_4F , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaCl , K_2SO_4 и др.).

Необходимо отметить, что при абсорбции фтористых газов известковым молоком получается загрязненный фтористый кальций. Была сделана попытка осуществить улавливание фтористого водорода 2 – 3%-м содовым раствором. При этом в абсорбере образуется осадок фторида натрия. Однако из-за интенсивного забивания аппаратуры способ не нашел промышленного применения [60].

3.4. Рентгенографические и ИК-спектроскопические исследования одинарных фосфорных удобрений

Рентгенографические и ИК-спектроскопические методы анализа применялись с целью определения солевого состава азотно-фосфорно-калиевых удобрений.

Идентификацию образцов проводили на основе дифрактограмм, которого снимали на аппарате XRD-6100 (Shimadzu, Japan), управляемом компьютером. Применяли CuK_α -излучение (β -фильтр, Ni, 1.54178 режим тока и напряжения трубки 30 mA, 30 kV) и постоянную скорость вращения детектора 4 град/мин с шагом 0,02 град. ($\omega/2\theta$ -сцепление), а угол сканирования изменялся от 4 до 80°.

Для определения химического и минералогического состава фосфатного сырья нами были проведены рентгенографический, ИК- спектроскопический и дифференциально-термический анализы[61].

Рентгенофазовый анализ полученную NPK удобрения (рис.2.1.1), проводили на дифрактометре ДРОН – 5, на отфильтрованном медном излучении, при напряжении 25 kV, силе тока 8 mA, скорость движения счетчика 2 град./мин. Отношение дифракционных полос проводили на основе сравнительного анализа значений межплоскостных расстояний и интенсивности полос для апатита, фторкарбонатапатита, кальцита, α – кварца, гипса. Это позволило установить, что дифракционные полосы 3,43; 3,16; 2,79; 2,71; 1,936; 1,877; 1,837; 1,780 Å принадлежат к фторкарбонатапатиту, межплоскостные расстояния 3,03; 2,29; 1,908 Å характеризуют присутствие в фосфоритах кальцита. Дифракционная полоса 3,32 Å по всей видимости принадлежит кварцу.

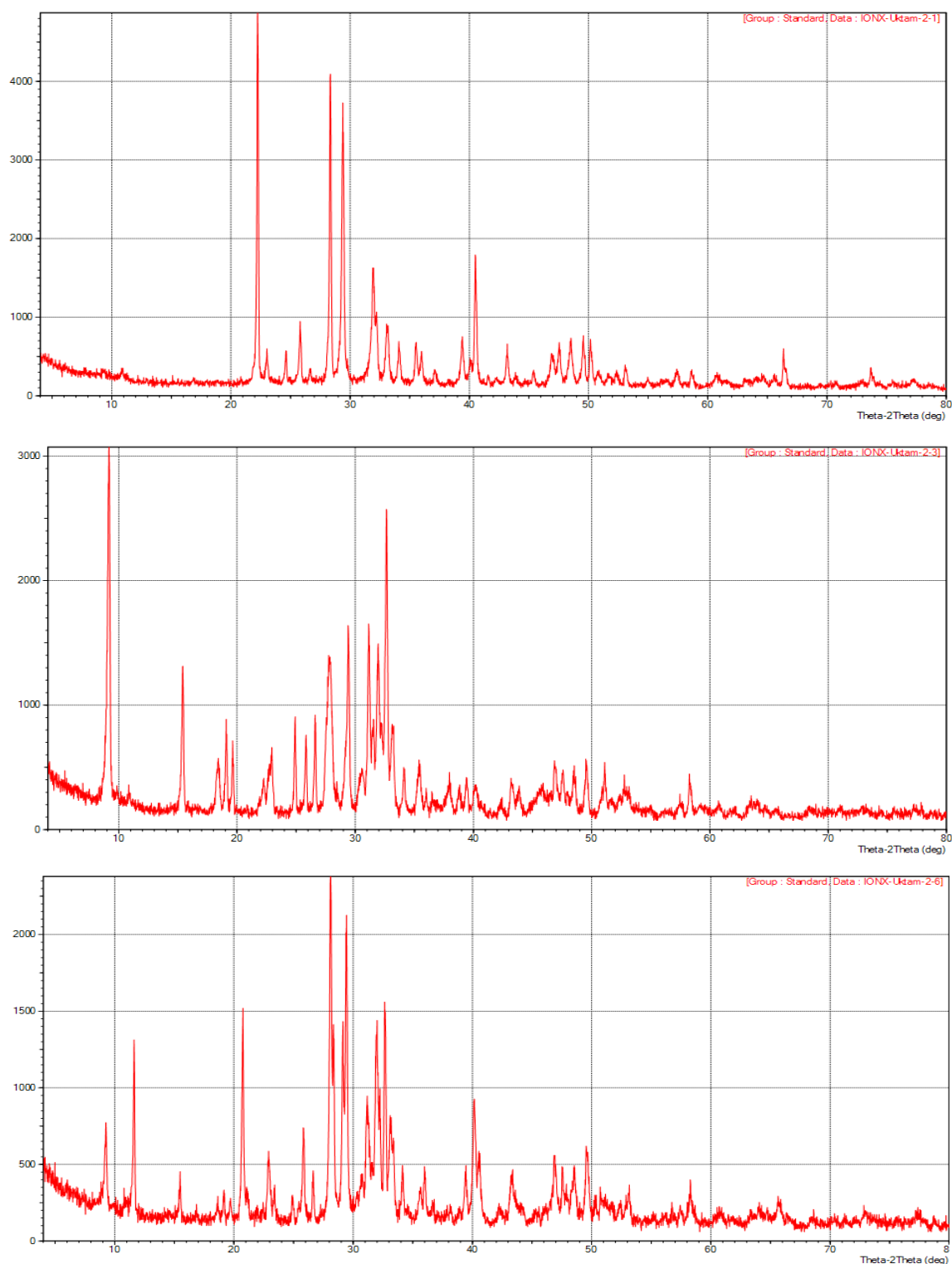


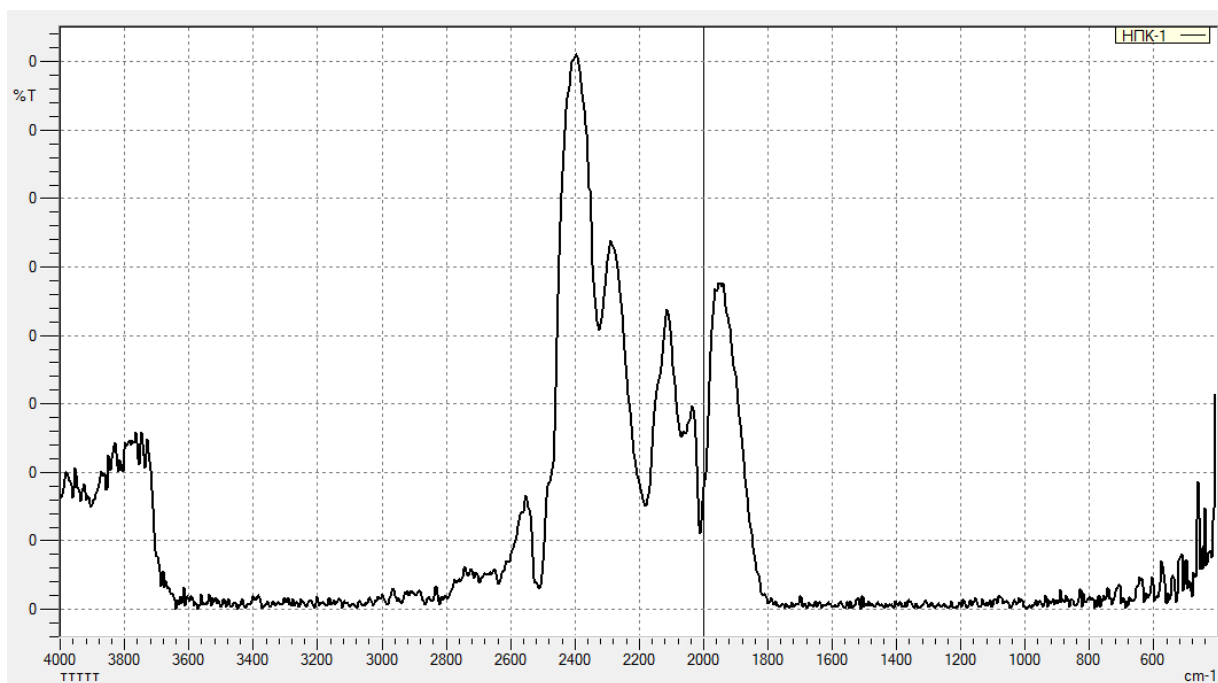
Рис. Результаты рентгенограммы NPK удобрений

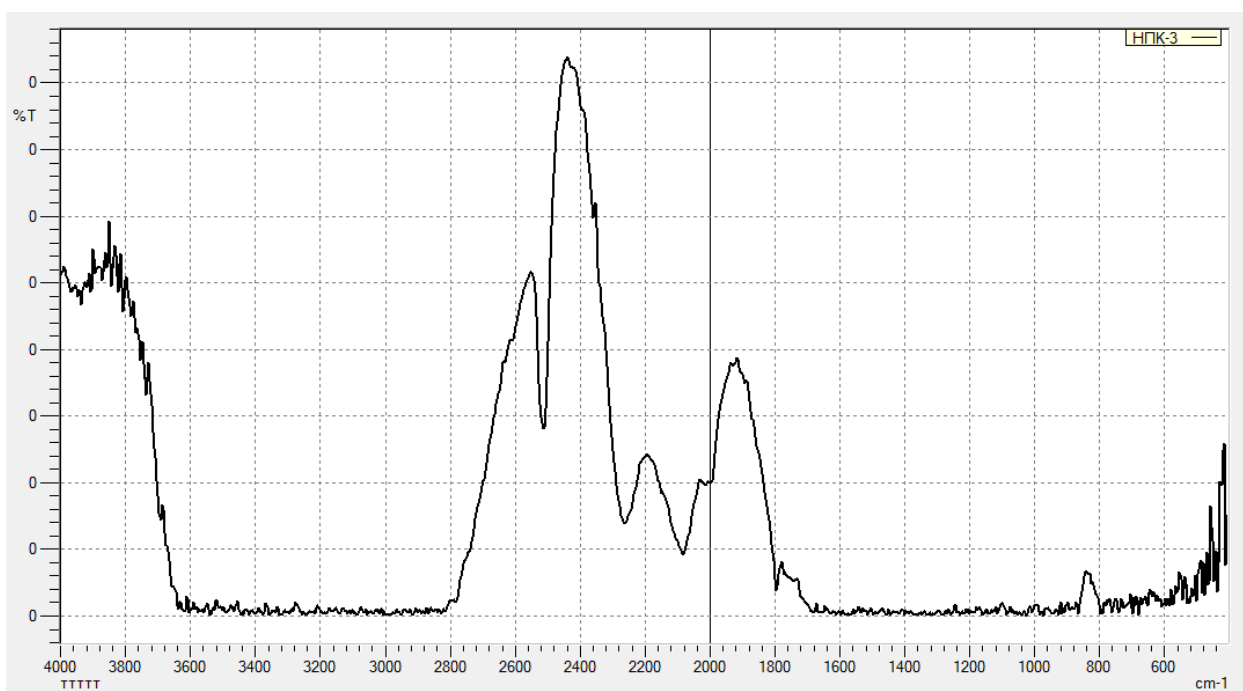
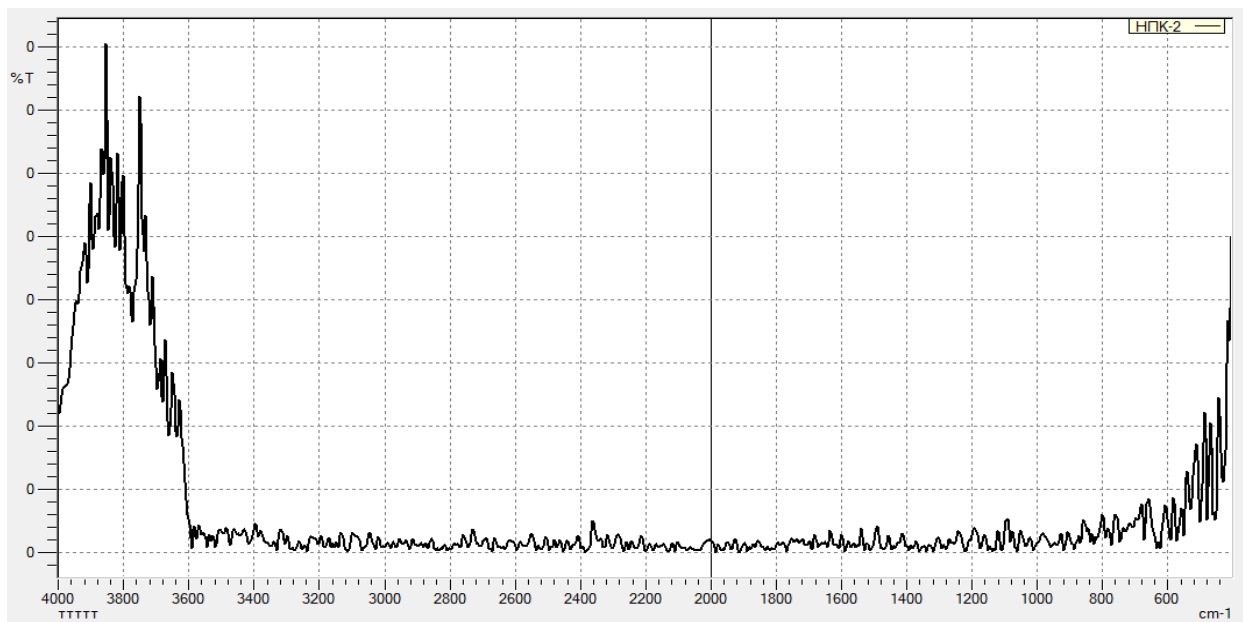
Идентификацию минералогического исходного фосфатного сырья также определяли методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20 в области частот $400-4000\text{ см}^{-1}$ (рис. 2.1.2.). Образцы готовили прессованием с KBr.

В ИК- спектрах фосфорита проявляются явные полосы поглощения, соответствующие антисимметричным валентным и деформационным колебаниям иона PO_4^{3-} . Понижение симметрии правильного тетраэдра PO_4^{3-} до C_2 приводит к расщеплению трижды вырожденного колебания на три в области частот $566\text{-}600\text{ см}^{-1}$ и $1026\text{-}1066\text{ см}^{-1}$.

В спектрах фосфорита частоты колебаний 880 ; 1430 см^{-1} относятся к кальциту. О замещении иона PO_4^{3-} в молекуле фторапатита на CO_3^{2-} группу, вероятно, можно судить по смещению максимумов полосы колебания PO_4^{3-} в высокочастотную область за счет наложения карбонатной полосы поглощения в составе фосфатного минерала. Слабо и средней интенсивности частоты 2500 и 3320 см^{-1} принадлежат колебаниям кристаллизационной, а также физически адсорбированной на поверхности зерен минералов воды[62].

Результаты ИК спектра в НПК удобрениях:





ГЛАВА 4. Охрана окружающей среды.

С точки зрения охраны окружающей среды и сокращения объемов поступающих в атмосферу вредных веществ и токсичных соединений, качественная очистка отходящих газов предприятий химической промышленности имеет первостепенное значение. Учитывая специфику процессов производства и выпускаемой продукции, именно заводы, комбинаты и фабрики химической отрасли являются лидерами печальной статистики по тоннажу выбросов в воздух планеты следующих веществ:

- Мышьяка, ртути, сурьмы и их соединений.
- Цианидов и цианатов.
- Производных фенола.
- Галогенорганических соединений.
- Растворителей на органической основе.
- Бицидов и фармацевтических компонентов.
- Смоляных отходов перегонки нефти.
- Асбеста, производных теллура, кадмия и селена.
- Циклических углеводов.
- Солей металлов и других соединений.

Принципы и технологии газоочистки в зависимости от характера загрязнений

Чтобы правильно спланировать и реализовать технические мероприятия по очистке газов в химической промышленности, необходимо детально исследовать источник загрязнения, проанализировать физический и химический состав отходов, а также максимально возможную интенсивность пылегазового потока и другие параметры исследуемого процесса. Различные источники загрязнений отходящего воздуха мелкими частицами и взвесями принято различать по следующим признакам:

- По типу оборудования и характеру выбросов (несистематические, технологические или постоянные вентиляционные).
- Режиму работы (непрерывные, периодические или залповые выбросы).
- Степени централизации. В общие трубы выводятся воздушные потоки от различного оборудования, децентрализованные обслуживают только одну, конкретную установку.
- Расположению источника выбросов по отношению к ветровым потокам (высокое или низкое).
- Степени измельчения и размеру частиц, их влажности.
- По интенсивности и способу вывода отходящих газов в атмосферу.

- В зависимости от температуры выбросов.

В случае если отходящая воздушная среда при работе технологического оборудования не содержит твердых частиц, очистка газов в промышленности выполняется с использованием средств адсорбции или абсорбции, катализаторов, ионообменников, мембранных систем и других технических средств.

Но для большинства процессов химического производства характерен выброс побочных продуктов в виде взвеси твердых или жидких частиц.

В связи с этим, на предприятиях химической отрасли для освобождения газовых потоков от содержащихся в них взвесей мелкодисперсных частиц широко используются наиболее совершенные и эффективные средства пылеудаления. Некоторые из механических систем очистки способны не только осаждать твердую и жидкую фазу потока, но и снижать до приемлемых значений температуру выбрасываемой в атмосферу газовой смеси

Оборудование цехов подготовки сырья работает под давлением, близким к атмосферному, либо под некоторым разрежением. Вредные вещества проникают в помещение в результате турбулентной и молекулярной диффузии. Количество выделяющихся вредных веществ непостоянно и зависит от технологического режима, состояния оборудования, метеорологических условий в помещении цеха и других факторов.

Назначение аспирационных систем — создание благоприятных* условий труда в цехе и недопущение превышения содержания поступающих загрязнений выше ПДК. Достигается это локализацией газового или пылевого выброса на месте его образования путем создания надежного укрытия, транспортировкой уловленного продукта по системе воздухопроводов, очисткой аспирационного воздуха от вредных компонентов и выбросом его в атмосферу.

Ниже приводятся ПДК в воздухе рабочей зоны вредных веществ, содержащихся в газопылевых выбросах цехов подготовки сырья [11]:

ПДК, мг/м³;

Фосфорит	6,0	P_2O_5	1,0
Кварцит	2,0	PH_3	0,1
Кокс	6,0	HF	0,05

При подготовке сырья используют два вида аспирационных систем: обслуживающие единичный объект (грохот, дробилку, гранулятор) и группу объектов. Учитывая опыт металлургической промышленности [26, 46, 88], можно отметить, что последние более перспективны.

Примером такой схемы в фосфорной промышленности может служить аспирационная система шихтовального отделения, выполненная с вертикальным коллектором. Система обслуживает два фосфоритных, один кварцитный и один коксовый грохот, дозатор фосфорита, четыре шихтовых и один пылевой конвейер. Очистка воздуха от пыли осуществляется двухрядным рукавным фильтром РФГ-УМС-10. Запыленность воздуха на входе в фильтр составляет 1,2—1,6 г/м³. Дисперсный состав пыли шихтовального отделения на входе в рукавный фильтр:

6, мкм	5	5	10	10-	20	20-30	30	-40	40-	50	50
ДО, % (масс.)	8,0	10,4	23,4	16,2	12,3	10,7	19,0				

Таким образом, в аспирационных газах преобладает крупнодисперсная пыль, и при хорошей сборке и надлежащей эксплуатации фильтры могут обеспечить степень очистки выше 99,5% [21]. Критически же степень очистки в рукавном фильтре не превышает j —98,5%, а запыленность на выходе из фильтра составляет 50 мг/м³. Причинами этого могут быть неудовлетворительная сборка отдельных узлов, недостаточная герметизация фильтров (подсос вторичного воздуха достигает 30%), а также плохое состояние фильтровальной ткани.

Наряду с этим фильтры имеют и ряд конструктивных недостатков, что особенно заметно при эксплуатации большого числа фильтров. Из-за сравнительно сложного и недостаточно надежного в эксплуатации механизма встряхивания и обратной продувки, сложности сборки и замены рукавов наблюдается частая поломка рукавных фильтров. Из-за этого нередко эффективность очистки газов от пыли составляет 50—60% или же рукавный фильтр простаивает.

В настоящее время на предприятиях рукавные фильтры заменяют высокоэффективными циклонами, которые, как известно, намного проще и надежнее в эксплуатации. Установка циклона СК-ЦН-34 при условной скорости газа в сечении аппарата 2,1 м/с и гидравлическом сопротивлении около 28 гПа обеспечивает эффективность очистки газа от фосфоритной пыли — 97,5%.

Примером неудачного решения аспирации может служить схема, принятая в помещении вагоноопрокидывания по тракту перемещения и переработки сырья. Пыль улавливается групповыми циклонами ЦН-15, затем выгружается на конвейеры сырья и транспортируется вместе с сырьем в сушильные барабаны, после чего осаждается в батарейных циклонах и мультициклонах. По всему тракту подачи сырья создается запыленность, значительно превышающая ПДК для рабочей зоны, и неоправданно увеличивается нагрузка по пыли на пылеуловители после сушильных барабанов.

Правильнее было бы объединить аспирационные системы в групповые [100] с выводом из процесса всей уловленной пыли и дальнейшей утилизацией ее путем окомкования, гранулирования или брикетирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведённых исследований в работе решены актуальные научно-технические задачи по созданию технологии стабилизированной АС на основе плава нитрата аммония и фосфоритов Центральных Кызылкумов.

Основными научными и практическими результатами, полученными при выполнении работы, являются следующие:

1. Исследованием процесса взаимодействия плава АС с различными видами фосфоритов Центральных Кызылкумов в интервале массовых соотношений АС : ФС = 100: (2 - 48) при температуре 175-180⁰С показана принципиальная возможность получения АФУ. Установлена зависимость изменения усвояемой формы Р₂О₅ от количества введенного в плав АС фосфатного сырья. Чем больше количество фосфатного сырья вводится в плав АС, тем меньше степень декарбонизации фосфорита в полученных АФУ и содержание усвояемых форм Р₂О₅.

Изучением кинетики декарбонизации и активации высококарбонизированной фосфоритовой муки в плаве АС показано, что высокая степень декарбонизации фосфатного сырья и наибольшее относительное содержание усвояемых форм Р₂О₅ и СаО в АФУ получают после 20-минутного взаимодействия исходных реагентов.

На основании результатов проведенных исследований найдены оптимальные условия ведения процесса. В зависимости от вида высококарбонизированного фосфорита Кызылкума и соотношения АС : ФС содержание питательных компонентов в АФУ меняется (вес., %): N 24,75-28,47; Р₂О₅_{общ.} 2,96-5,17; Р₂О₅_{усв.} по трилону Б 1,68-3,80; Р₂О₅_{усв.} по лим. к-те 1,96-4,56; СаО_{общ.} 8,17-13,12; СаО_{усв.} 5,42-9,02; СаО_{водн.} 1,34-2,42. Относительное содержание усвояемой формы Р₂О₅ по трилону Б и лимонной кислоте составляет 48,66 – 80,68 и 57,58 – 94,88% соответственно.

2. Изучены реологические свойства нитрофосфатных плавов (плотность, вязкость) при различных соотношениях АС : ФС в интервале температур 160-185⁰С. Увеличение количества добавки фосфатного сырья в плаве АС приводит к возрастанию плотности и вязкости при всех видах использованных фосфоритов и изученных температур. Зависимости изменения плотности и вязкости нитрофосфатных плавов от температуры и вида фосфатных добавок с различным содержанием Р₂О₅ в удобрениях изображены в виде объемных номограмм. Показано, что нитрофосфатные плавы обладают достаточно высокой текучестью, которая даёт возможность перекачивать их из одного аппарата в другой и гранулировать в существующей грануляционной башне методом приллирования без особых технологических трудностей.

3. Установлено, что при использовании в качестве фосфатной добавки рядовой фосфоритовой муки, пылевидной фракции, минерализованной массы, мытого сушеного концентрата, в количествах равных соответственно 3,52-5,04; 3,52-5,17; 2,96-4,48; 3,45-5,04% P_2O_5 прочность гранул АФУ с диаметром 2-3 мм находится в пределах 7,33-7,80; 7,17-7,74; 8,38-8,73 и 8,12-8,41 МПа. При этом прочность гранул полученных АФУ по сравнению с прочностью чистой АС увеличивается в 4,5-5,5 раза.

Добавление в плав АС фосфоритовой муки в количестве 5,04% в пересчете на P_2O_5 способствует снижению пористости её гранул от 9,15 до 7,08%.

Проведенное электронно-микроскопическое исследование влияния фосфоритовой добавки на микроструктуру гранулы АФУ свидетельствует о том, что она уменьшает размеры кристаллов нитрата аммония, являясь центрами кристаллизации. Фосфатная добавка оседает в поры и микротрещины, заполняя их, в результате чего образуется более совершенная поверхность и внутренняя структура гранул АФУ. Этот факт также объясняет причины увеличения прочности гранул и уменьшение их пористости при добавке фосфорита.

Гигроскопическая точка АФУ, полученных при оптимальных условиях, составляет 53,5-54,5% относительной влажности воздуха, что на 7,5-8,5% ниже, чем гигроскопическая точка чистой АС. Слеживаемость АФУ, содержащих 3,0-5,04% P_2O_5 , составляет 1,71-1,87 кг/см², что в 2,5-2,7 раза меньше слеживаемости АС.

4. Проведены термические исследования образцов АФУ. Выявлено, что для чистой АС температура превращения IV→III составляет 44,8°C, а добавка фосфатного сырья в количестве 1,05-5,04% P_2O_5 приводит к повышению температуры данного превращения от 53,7 до 56,6°C. Введение фосфатной добавки понижает температуру плавления и кристаллизации АС. Повышение температуры перехода IV→III и снижение температуры обратного перехода способствуют сохранению высокой прочности и уменьшению слёживаемости гранул АФУ при транспортировке и хранении в жарких климатических условиях.

Изучены буферные действия фосфатной добавки на рН плава аммиачной селитры. Показано, что при нагревании АС фосфатные добавки благоприятно оказывают буферное действие и стабилизируют величину её рН. Значит, фосфатная добавка способствует повышению термостойкости АС.

Проведением дериватографических исследований АФУ определены температуры начала их разложения и энергии активации процесса. Показано,

что температуры начала терморазложения АС в составе АФУ по сравнению с чистой АС в зависимости от количества фосфоритовой добавки увеличиваются от 29 до 39⁰С. Значение энергии активации разложения АФУ, содержащих от 1 до 5% Р₂О₅, колеблются в пределах 46,6-51,6 ккал/моль, что на 4,7-9,7 ккал/моль больше, чем энергия активации чистой АС. Этот факт также дополнительно подтверждает возрастание термостабильности фосфатизированной АС.

5. На основе результатов проведенных лабораторных исследований разработана принципиальная технологическая схема процесса получения АФУ на основе плава АС и фосфоритов Центральных Кызылкумов. Составлен материальный баланс производства одной тонны АФУ, получаемого из плава АС и низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов. Проведены опытно-промышленные испытания разработанной технологии с последующим внедрением её на ОАО «Навоiazот». С начала 2009 года по настоящее время произведено около 35 тыс. т АФУ.

Проведенные технико-экономические расчеты показали, что при организации указанного объёма производства АФУ ежегодно будет в технологию вовлечено около 50 тыс. т некондиционного Кызылкумского фосфорита. В технологии АФУ неусвояемая форма фосфора в фосфорите переходит в усвояемую форму без применения дефицитного кислотного реагента.

6. Впервые разработана технология получения АФУ путём взаимодействия концентрированных растворов АС (70-90%) с фосфоритами Центральных Кызылкумов при их различных весовых соотношениях и температуре 100⁰С. Найдены оптимальные условия ведения процесса. Показано, что с увеличением массовой доли фосфатного сырья в реакционной смеси заметно снижается относительное содержание усвояемых форм Р₂О₅ в продукте. Концентрация исходного раствора АС практически не оказывает влияния на относительное содержание усвояемых форм Р₂О₅. В АФУ, содержащем 3,0 и 5,0% Р₂О₅ относительные содержания Р₂О₅_{усв.} по трилону Б и лимонной кислоте колеблются в пределах 50,40 – 62,41; 54,69 – 67,94; 41,75 – 54,78; 76,21 – 90,0; 82,63 – 91,93 и 51,13 – 63,69% соответственно для фосфоритовой муки, пылевидной фракции и минерализованной массы.

Изучением реологических свойств нитрофосфатных пульп в интервале температур 80-120⁰С доказано, что они обладают хорошей текучестью. Прочность гранул АФУ, полученных на основе концентрированного раствора АС, по сравнению с прочностью гранул продукта на основе ее плава на 1-1,5 МПа меньше. Это объясняется тем, что грануляция

концентрированной пульпы в процессе сушки была осуществлена путем ее перемешивания, при этом происходило неравномерное уплотнение массы. Гигроскопическая точка, слеживаемость АФУ, полученного из раствора АС, практически были такими же, как и удобрений на основе плава.

Предложена принципиальная технологическая схема процесса получения АФУ на основе концентрированного раствора АС. Составлен материальный баланс производства нового продукта.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Курбаниязов Р.К., Реймов А.М., Дадаходжаев А.Т., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Азотнофосфорные удобрения, получаемые введением в плаву аммиачной селитры фосфатного сырья Центральных Кызылкумов // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2007. - т.84. - №5. - С. 242–248.

2. Курбаниязов Р.К., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Азотнофосфорные удобрения, получаемые введением в плаву аммиачной селитры термоконцентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов // Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана: Сб. мат. Респ. научн.-техн. конф. 2-3 октября 2007. – Ташкент, 2007. – С. 278-282.

3. Намазов Ш.С., Курбаниязов Р.К., Реймов А.М., Беглов Б.М. Прочность гранул аммиачной селитры с добавками фосфоритов Центральных Кызылкумов // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2008. - т.85. - №2. - С. 65-70.

4. Намазов Ш.С., Курбаниязов Р.К., Реймов А.М., Беглов Б.М. Реологические свойства плава аммиачной селитры с добавками фосфоритов Центральных Кызылкумов // Химическая технология. Контроль и управление. – Ташкент, 2008. - №2. - С. 5-8.

5. Курбаниязов Р.К. Азотнофосфорные удобрения на основе аммиачной селитры и мытого сушеного концентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов // Узб. хим. ж. – Ташкент, 2008. - №3. - С. 70-73.

6. Курбаниязов Р.К., Реймов А.М. Азотнофосфорные удобрения на основе аммиачной селитры и фосфоритов Центральных Кызылкумов // XIV Межд. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»: Тез. докл. 8–11 апреля 2008. – Москва: МГУ, 2008. – С. 404.

7. Курбаниязов Р.К., Намазов Ш.С., Реймов А.М. Прочность гранул азотно-фосфорных удобрений, полученных на основе расплава аммиачной селитры и мытого сушеного концентрата // Достижения и перспективы комплексной химической переработки топливно-минерального сырья Узбекистана: Сб. мат. Респ. научн.-техн. конф. 7-8 октября 2008. – Ташкент, 2008. - С. 193-196.

8. Курбаниязов Р.К., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Азотнофосфорные удобрения, получаемые взаимодействием концентрированных растворов нитрата аммония с рядовой фосфоритовой мукой Центральных Кызылкумов // Химическая технология. Контроль и управление. – Ташкент, 2008. - №3. - С. 5-8.

9. Курбаниязов Р.К., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Кинетика декарбонизации фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов при её взаимодействии с плавом аммиачной селитры // Химическая технология. Контроль и управление. – Ташкент, 2008. - №5. - С. 5-8.

10. Курбаниязов Р.К., Реймов А.М. Влияние фосфатной добавки на прочность гранул аммиачной селитры // Физиологически активные соединения на основе растительных ресурсов и технология неорганических веществ: Сб. мат. Респ. науч.-техн. конф. – Нукус, 2008. – С. 113-114.

11. Курбаниязов Р.К., Реймов А.М. Получение азотнофосфорных удобрений взаимодействием концентрированных растворов аммиачной селитры с рядовой фосфоритовой мукой Центральных Кызылкумов // Высокотехнологичные разработки - производству, посвященной 17-ой годовщине независимости Республики Узбекистан и Году Молодежи: Сб. тез. докл. науч.–практ. конф. молодых ученых. 3-4 сентября 2008. – Ташкент, 2008. – С. 37-38.

12. Курбаниязов Р.К., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Кинетика активаций рядовой фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов расплавом аммиачной селитры при 180°C // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2008. - т85. - №8. - С. 382-387.

13. Курбаниязов Р.К., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Азотнофосфорные удобрения, получаемые взаимодействием концентрированных растворов нитрата аммония с минерализованной массой фосфоритов Центральных Кызылкумов // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2009. - т.86. - №2. - С. 65-70.

14. Курбаниязов Р.К., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Азотнофосфорные удобрения, получаемые взаимодействием концентрированных растворов нитрата аммония с пылевидной фракцией фосфоритов Центральных Кызылкумов // Узб. хим. ж. – Ташкент, 2009. - №3. - С. 57-61.

15. Курбаниязов Р.К., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Реологические свойства пульп из концентрированных растворов аммиачной селитры и минерализованной массы фосфоритов Центральных Кызылкумов // Химия и химическая технология. – Ташкент, 2009. - №3. - С. 6-9.

16. Курбаниязов Р.К., Реймов А.М., Намазов Ш.С. Реологические свойства аммонийнитрокальцийфосфатных пульп // Ноанъанавий кимёвий технологиялар ва экологик муаммалар: Мат. V - Респ. науч.–практ конф. – Фергана, 2009. – С. 93-94.

17. Курбаниязов Р.К., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Реологические свойства пульп из концентрированных растворов аммиачной

селитры и фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2010. - т.87. - №1. - С. 1-5.

18. Курбаниязов Р.К., Реймов А.М., Намазов Ш.С. Фосфорсодержащая аммиачная селитра из Кызылкумских фосфоритов // Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития. Мат. Межд. научн.-техн. конф. 12-14 мая 2010. – Навои, 2010. – С. 324-325.

19. Курбаниязов Р.К. Изучение физико-химических свойств азотно-фосфорных удобрений // Высокотехнологичные разработки – производству, посвященной Году гармонично развитого поколения. Сб. тез. докл. науч.-практ. конф. молодых ученых. 16-17 июня 2010. – Ташкент, 2010. – С. 34-36.

20. Дохолова А.Н., Кармышов В.Ф., Сидорина Л.В. Производство и применение фосфатов аммония. - М.: Химия, 1986. - 256 с.

21. House J.E., Kemper K.A. Kinetic parameters and mechanisms of decomposition for some ammonium salts // Thermochim. Acta.-1988.- V.126.-p.407-410.

22. Жданов Ю.Ф., Ревзина Н.Я., Уточкина Н.С. Давление паров воды и аммиака над моноаммонийфосфатом и продуктами его дегидратации // Хим. пром. -1976.-№ 4. -С.282-284.

23. Akiyama T., Hikichi M., Matsuzaki R. Измерение давления разложения гидрофосфата аммония с помощью манометра Бурдона // J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem.-1986.- № 4.-P.617-618.

24. Vogel L. Ergebnisse kalorimetrischer messungen an einigen alkalinitraten und-hydrogenphosphaten // Wiss. Z.M.-Luther-Univ. Halle-Wittenberg. Math.-naturwiss. R.-1982.-b.31, № 3.-p.93-94.

25. М.В. Андреев, А.А. Бродский, С.Д. Эвенчик «Технология фосфорных и комплексных удобрений» Москва «Химия»;

26. Сатаров Г.С., Косяков В.Н., Кист А.А., Дмитриев Г.М., Скерджев Ю.М., Латышев В.Е. и др. «Утилизация отходов образующих при получении экологически чистых удобрений из фосфоритов Кызылкумов», Ташкент, 1997г, стр. 10

27. Кист А.А., Сатаров Г.С., Косяков В.Н. и др. «Разработка технологии и получение опытной партии экологически чистых удобрений из фосфоритов Кызылкумов», 1999г. стр.9

28. Т.И. Нурмуродов, И.Н. Турсунова, У.М. Мардонов, Р.М. Шукуруллаева, А.У. Эркаев, Б.Р. Раимжонов «Использование диоксида азота в переработке фосфоритов Центрального Кызылкума». Материалы третьей международной конференции «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр». Москва-Бишкек. 2004г. с.158-160.

29. Егорова М.Б., Артюхов А.П. Уравнения для расчета равновесного давления паров аммиака и воды над системой $\text{NH}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ // Тр. Научн.-исслед. ин-та удобрений и инсектофунгицидов.-1985.-вып. № 248.-С.220-225.
30. Дохолова А.Н., Кармышов В.Ф., Сидорина Л.В. Производство и применение аммофоса.-М: Химия, 1977.-240 с.
31. Расчеты по технологии неорганических веществ / М.Е. Позин, Б.А. Копылев, Г.В. Бельченко, Л.Я. Терещенко.-М.-Л.: Химия, 1986.-640 с.
32. Портнова Н.Л., Кленицкий А.И., Кононов А.В. Реакции, протекающие при аммонизации экстракционной фосфорной кислоты. -М., 1979.-9 с- Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 19.11.79, № 3275/79.
33. Кононов А.В., Трутнева Н.В., Ленева З.Л., Евдокимова Л.М. Количество и состав твердой фазы, образующейся при аммонизации экстракционной фосфорной кислоты из рядовых руд бассейна Каратау в интервале изменения рН 1,3-2,5 // Хим. пром.-1983.-№ 7.-С.417-419.
34. Бруцкус Е.Б., Лицова А.И., Портнова Н.Л. Состав осадков, образующихся при аммонизации фосфорной кислоты, содержащей железо и алюминий // Тр. Научн.-исследов. ин-та удобрений и инсектофунгицидов.-1973.-вып. № 221.-С.35-45.
35. Марголис Ф.Г., Кармышов В.Ф., Глазова Т.В., Франчук Н.П., Портнова Н.Л. Изучение части изотермы в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-N}_2\text{O}_5\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{O-H}_2\text{O}$ при 55°C // Тр. научн.-исследов. ин-та удобрений и инсектофунгицидов.-1973.-вып. № 221.-С.46-55.
36. Лапина Л.М., Гришина И.А. Растворимость алюмоаммонийфосфатов в растворе фосфатов аммония // Тр. научн.-исследов. ин-та удобрений и инсектофунгицидов.-1973.-вып. № 221.-С.56-62.
37. Лапина Л.М., Гришина И.А., Усачева Н.И., Портнова Н.Л. О характере соединений, образующихся при нейтрализации аммиаком фосфорной кислоты, содержащей алюминий и железо //Журн. прикл. химии - 1972.- Т.45,№1.-С.6-11.
38. Андо Дзюмпэй, Акияма Такаси. Получение кристаллических фосфатов железа и аммония в процессе введения аммиака в растворы фосфорной кислоты // J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec-1965.- Т.68, № 6.- P.1056-1061, A57.
39. Akiyama Takashi, Hashimoto Masakatsu, Muraoka Hisayoshi, Ando Junpei. Нерастворимые в воде соединения, образующиеся при аммонолизе фосфорной кислоты, полученной мокрым способом // J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec-1971.- т.74, № 9.-P.1774-1779, A103—A104
40. Akiyama Takashi. Вязкость шлама, полученного при насыщении

аммиаком экстракционной фосфорной кислоты // J. Sci. Soil and Manure, Japan. -1973.- т.44, № 3.-Р.107-114.

41. Масленников Б.М., Конюхова Е.Б., Подлеская А.В., Линева З.Л., Соклаков А.И. Исследование фазового состава аммофоса из фосфоритов.-М., 1975. -19 с- Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 26.05.75, №548-75.

42. Dillard E.F., Frazier A.W., Woodis T.C., Achorn F.P. Precipitated Impurities in 18-46-0 Fertilizers Prepared from Wet-process Phosphoric Acid // J. Agr. and Food Chem.-1982.-v.30, № 2.-Р.382-388.

43. Евдокимова Л.И., Кононов А.В., Трутнева Н.В., Портнова Н.Л. Качественный и количественный состав осадков, образующихся при взаимодействии экстракционной фосфорной кислоты с аммиаком.-М., 1983.-9 с.-Деп. в ВИНТИ 21.01.83, №380-83.

44. Мурашова С.К., Конюхова Е.Б., Кононов А.В. Исследование фазового состава водонерастворимой части пульпы азотно-фосфорного удобрения из фосфоритов Каратау // 7 Всес.совещ. по физ.-хим. анализу: Тез. докл - Фрунзе, 1988.-С.612-613.

45. Кудряшова Р.И., Харлампович Г.Д., Зуева З.И. Определение оптимальных условий сушки диаммонийфосфата // Хим. пром.-1969.-№ 2.-С.116-117.

46. Liteanu C, Margineanu F., Krobl P. Study on the thermal decomposition of solids in fluidized bed. I. Isothermal decomposition of diammonium hydrogen phosphate // J. Therm. Anal.-1970.-v.2, № 2.-Р.119-122.

47. Krobl P., Margineanu F., Liteanu C. Study on the thermal decomposition of solids in fluidized bed. II. Thermal decomposition with programmed temperature of diammonium hydrogen phosphate // J. Therm. Anal.-1970.- v.2, №3..p.267-276.

48. Margineanu F., Krobl P., Liteanu C. Study on the thermal decomposition of solids in fluidized bed. III. The influence of the humidity upon the thermal decomposition of diammonium hydrogen phosphate under isothermal conditions // J. Therm. Anal.-1972.-v.4, № 1.-Р.53-60.

49. Леонова Т.М., Тихонова Р.А. Значение моноаммонийфосфата в промышленности минеральных удобрений // Хим. пром. за рубежом. - 1980.-№ 4.-С.38-54.

50. Борисов В.М., Дохолова А.Н., Конюхова Е.Б., Буряк К.А., Беляков И.М. Промышленный способ получения гранулированного аммофоса // Хим. пром.-1973.-№ 6.-С.429-430.

51. The Gardinier monoammonium phosphate process // Phosphorus and Potassium.-1974.- № 69.-Р.39-40,42.

52. Storage and granulation of powder MAP // Phosphorus and Potassium.-1974.- № 70.-P.32-37.
53. Achorn F.P., Salladay D.G., Pipe-cross reactor eliminates the dryer // Farm Chem.-1979.-v.139, № 7.-P.34,36,38.
54. Ли М.Г., Тянь А.И., Аптукаев Н.С., Жданов Ю.Ф., Конюхова Е.Б., Белозеров Л.П., Шуваева Г.Н. Производство аммофоса на основе фосфоритов Каратау // Хим. пром.-1981.-№ 9.-С.536-538.
55. Кононов А.В., Бродский А.А., Гришаев И.Г., Кленицкий А.И., Черных В.Я., Челеби Г.А., Мельников Е.Б., Картошкин А.Д. Разработка аппаратурно-технологической схемы получения гранулированного аммофоса из кислых упаренных пульп // Хим. пром.-1983.-№ 12.-С.727-728.
56. Гришаев И.Г., Лыков М.В., Раков В.А. Выбор схемы переработки пульп фосфатов аммония // Хим. пром.-1984.-№ 6.-С.346-347.
57. Improved techniques for ammonium phosphates production // Phosphorus and Potassium.-1986.- № 144.-P.27-33.
58. Hicks G.C. Review of the production of monoammonium phosphate // Man. Fert. Process.-New York, Basel, 1987.-P.289-305.
59. Гришаев И.Г., Назирова Л.З., Федюшкин Б.Ф. Способы аммонизации в технологии минеральных удобрений // Обз. Инф. НИИТЭХИМ. Минерал, удобрения и серная кислота. -М.: НИИТЭХИМ, 1988.-36 с.
60. Леонова Т.М. Технология производства некоторых видов удобрений с использованием реакторов типа «труба» // Хим. пром. за рубежом. - 1989.-№Ц.-С.17-32.
61. Гришаев И.Г., Классен П.В., Жданов Ю.Ф. Выбор аппаратуры для гранулирования аммофоса // Хим. пром.-1989.-№ 2.-С.116-117.
62. Алексеева Л.И., Антонова Т.Г., Гирдасова Л.М., Казак В.Г., Кармышов В.Ф., Каштан Г.Е., Франчук Н.П., Шелехова Г.Л. Обесфторивание экстракционной фосфорной кислоты солями щелочных металлов. // Хим. пром.-1976.-№ 7.-С.515-517.
63. Гафарова А.Ф., Павлинов Р.В., Шевко З.Л., Шалагина Л.В. Получение аммофоса из обесфторенной экстракционной фосфорной кислоты при переработке рядовых высокомагнезиальных фосфоритов Каратау. - Чимкент, 1983.-4 с- Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 09.02.83, № 179. хп-Д83.
64. А.с. 92149 СССР. Способ получения фосфатов аммония из фосфорной кислоты / И.Л. Гофман (СССР).-№ 414879 от 24 марта 1950 // Открытия, Изобретения.-1951.-№ 10.-С.15.

65. А.с. 1002236 СССР. Способ получения обесфторенных фосфатов аммония / Л.П. Шляпинтох, Л.Н. Сыркин, Ю.М. Трофимов, А.М. Кержнер, Ю.М. Иванов, Р.Ю. Зинюк, Н.М. Каменская, В.Ф. Нещерет, В.В. Буксеев, А.В. Тюленев, И.К. Дегтярев, Ю.И. Романов (СССР).-№ 3366667/23-26; Заявл. 18.12.81. // Открытия, Изобретения.-1983.-№ 9.
66. А.с. 215483 ЧССР. Zpusob defluorace amonnych soli kyseliny fosforecne/ S. Jirakova, E. Skalicka, P. Skalisky (4ССР).-№ 840-81; Заявл. 05.02.81; Оpubл. 01.01.85 //РЖХим. 1985, 19Л51П.
67. А.с. 1629290 СССР. Способ обесфторивания аммофосных растворов / Н.А. Черногуб, Н.М. Толстопалова, И.М. Астрелин, Н.М. Манчук, С.А. Смыкова (СССР).-№ 4497007/26; Заявл. 24.10.88; Оpubл. 23.02.91 // Открытия, Изобретения.-1991 .-№ 7.
68. А.с. 172525 ЧССР. Zpusob vyroby fosforecnanu amonnych s nizkym obsahem fluoru / V. Lakota (4ССР).-№ 2469-73; Заявл. 6.04.73; Оpubл. 15.05.78 //РЖХим. 1979, 5Л144П.
69. ПО. А.с. 424849 СССР. Способ получения фосфатов аммония / Б.Н. Ласкорин, З.Ш. Голышко, Т.К. Целищев (СССР).- Заявл. 12.05.72; Оpubл. 10.10.74//РЖХим. 1975, 11Л204П.
70. Калыгин В.Г. «Промышленная экология»: учеб. пособие для вузов-2-е изд., стер.-М.:Academia, 2006.-431стр.
71. Филимонов А.Е. «Экологические аспекты производства»: Горный Вестник Узбекистана, 2009г., №3, стр.78.
72. Трочешников Н.С., Родионов А.И., Кельцев И.В., «Техника защиты окружающей среды» Учебное пособие для ВУЗов. – М.: Химия, 1981.
73. «Правила безопасности для производств, использующих неорганические кислоты и щелочи»: положениеутвержденнаяприказом государственной инспекции «саноатконтехназорат» от «16» июня 2009г. № 126
74. «Охрана труда в химической промышленности» Под редакцией д-ра техн. наук Г В. Макарова, М:Химия 1989, стр. 18-46.
75. Интернет сайты:
76. www.ngmk.uz.
77. www.agmk.uz.
78. www.allbest.ru.
79. www.referat.students.ru.
80. www.knowledge.ru.
81. www.chem21.ru.

