

**АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПУБЛИЧНАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ВИБЛИОТЕКА**

О.Г. ПАРФЕНОВ

**ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ УДОБРЕНИЯ
И ЭКОЛОГИЯ**

Аналитический обзор

**НОВОСИБИРСК
1990**

ББК Л322-642

Парфенов О. Г.

Фосфорсодержащие удобрения и экология: Аналит. обзор./АН СССР. Сиб. отд-ние. Ин-т химии и хим. технологии. ГПНТБ.

Новосибирск:Изд. ГПНТБ СО АН СССР, 1990.-102с.

Авт.: Парфенов О. Г., канд. физ.-мат. наук

В обзоре рассмотрены технологические и экологические аспекты производства фосфорсодержащих удобрений при переработке фосфатных руд малых месторождений, являющихся основным перспективным источником фосфора в СССР. Представлены различные, в том числе нетрадиционные, способы переработки фосфатов. Проведено сравнение традиционных технологий и гибкой малотоннажной технологии производства удобрений. Отмечены преимущества экологически чистых технологий на основе механохимии и плазмохимии, позволяющих получать удобрения с улучшенными характеристиками на месте их потребления, либо на месте добычи фосфатных руд.

Показаны возможности использования в производстве фосфорсодержащих удобрений гидролизного лигнина, низкосортных углей, а также отходов производств. Рассмотрены проблемы утилизации отходов производства удобрений.

Отв. редактор д-р биол. наук И. М. Гаджиев

© Государственная публичная научно-техническая библиотека Сибирского отделения Академии наук СССР (ГПНТБ СО АН СССР), 1990.

ВВЕДЕНИЕ

Производство минеральных удобрений в настоящее время – крупнейшая подотрасль химической промышленности. В 1986/87 г. производство удобрений (в пересчете на питательное вещество –N, P₂O₅, K₂O) в капиталистическом мире достигло 78 млн. т. В связи с дальнейшим ростом выпуск минеральных удобрений по натуральному объему займет второе место в мире после нефти и нефтепродуктов [1].

В СССР в 1985 г. произведено 33.2 млн. т. минеральных удобрений, что значительно больше, чем в любой другой отдельно взятой стране мира (США – 22.079, Франция – 4.515, ФРГ – 4.229 и Великобритания – 2.014 млн. т.) [2].

В свою очередь, первое место по выпуску среди различных видов удобрений занимают азотные удобрения, фосфорсодержащие – на втором. В 1986/87 г. доля фосфорсодержащих удобрений составила 22 млн. т. или 28% общего выпуска химических туков (в СССР около 10 млн. т). В международной торговле основным поставщиком фосфорсодержащих удобрений являются развитые капиталистические страны, на их долю приходится около 80% всего экспорта, в том числе около 60% на долю США. В 1985–86 гг. отмечалось значительное снижение (на 43%) экспорта фосфорсодержащих удобрений из США, что отразилось на всем объеме международной торговли ими [1]. Вероятно, такое положение связано с заметным падением цен на фосфорсодержащие удобрения, которые определяются расходами на сырье, инвестиционными затратами и в незначительной мере (4–5%) – затратами на электроэнергию и рабочую силу. В последующие годы объем экспорта был восстановлен.

Определяющими факторами в развитии производства фосфорсодержащих удобрений в СССР являются сырьевая база и реальная экологическая опасность несовершенных способов их производства и применения.

Относительно большой объем выпуска фосфорсодержащих удобрений в СССР обусловлен открытием и освоением таких крупнейших в мире залежей минерального сырья, как Хибинское месторождение апатито-нефелиновых руд на Кольском полуострове, Верхнекамское и Старобинское (в Белоруссии) месторождения калийных солей, месторождения фосфоритов в Южном Казахстане (бассейн Каратау). В различных регионах нашей страны — на северо-западе европейской части РСФСР, в Сибири, Украине, Узбекистане — разведан целый ряд месторождений горно-химического сырья, имеющих промышленное значение. Сюда не включается большое число малых месторождений, которые из-за отсутствия развитой транспортной сети и технологии их переработки на местах пока выпадают из народно-хозяйственного оборота. Необходимо изменить ситуацию, поскольку ощущается значительная нехватка фосфора в земледелии: как минимум в два раза его норма внесения меньше необходимого количества для достижения требуемой средней урожайности на уровне США и Канады.

В данном обзоре представлены различные варианты технологических решений по переработке низкокачественного сырья в удобрения с улучшенными свойствами и минимальным количеством вредных и балластных веществ. Последнее обстоятельство особенно важно с точки зрения экологической безопасности удобрений. В 1987 году суммарное количество вносимых на поля питательных веществ достигло в среднем 129 кг, в том числе фосфорных — 28 кг/га. Вместе с ними на поля вносилось не менее 250 кг различных соединений, в том числе около 120 кг балластных веществ. Часть из них представлена фтори-

дами, а в целом ряде случаев — солями, содержащими хлор, кадмий, стронций, мышьяк и другие компоненты. Значительное количество азотных удобрений поступало на поля в виде нитратов [2]. В свою очередь питательные вещества, являясь водорастворимыми соединениями, также могут быть источниками загрязнения окружающей среды, особенно водоемов. Причем в некоторых случаях их присутствие в водоемах и влияние на фауну может вызвать более пагубные последствия для природы, чем загрязнение вредными компонентами (см. раздел 8).

Традиционная технология производства фосфорсодержащих удобрений достаточно полно отражена в работах [3-7] и в данном обзоре затрагивается лишь в той мере (раздел 2), в какой это необходимо для сравнительного анализа их преимуществ, недостатков и отличий от нетрадиционной технологии. Обзор нетрадиционных методов переработки фосфатов (разделы 3 - 7) охватывает только наиболее перспективные с точки зрения автора методы вскрытия фосфатных руд из описанных в научной литературе.

Отдельно рассмотрены экологические проблемы производства и использования удобрений, т.к. в самом ближайшем будущем они станут определять перспективы развития химической промышленности по производству удобрений.

1. ДОСТИЖЕНИЯ И ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Несмотря на поставку сельскому хозяйству большого количества минеральных удобрений, производство зерна в нашей стране в 1987г. составило 211.3 млн.т (при численности населения свыше 280 млн. человек). Урожайность зерновых культур в целом по стране (18 ц с гектара) значительно ниже, чем во многих странах мира, низка и доля фосфора, вносимого на поля в СССР.

Таблица 1. Норма внесения P_2O_5 в 1980 году [2]

Страна	Норма внесения P_2O_5 (кг/га)
Япония	135
ФРГ	98
Финляндия	78
Великобритания	68
Франция	57
Канада	55
США	37
СССР	20

Из приведенной таблицы виден существенный разрыв между количеством фосфора, вносимого на поля в СССР и в других развитых странах в 1980 году [2]. В последующие годы положение существенно не изменилось.

К 2000 году численность населения нашей страны составит около 300 млн. человек. Для обеспечения населения всеми видами продовольствия потребуются увеличить производство зерна до 300 млн.т. При использовании 117 млн. га под

зерновые культуры средняя урожайность злаковых должна возрасти до 26 ц с гектара. Добиться таких показателей намечено с помощью интенсивных технологий, дальнейшей химизации сельского хозяйства, увеличения поставок минеральных удобрений, и, в первую очередь, фосфорных, производство которых предполагается увеличить в ближайшее время не менее, чем в два раза.

Вместе с тем существует целый ряд нерешенных проблем, к их числу относятся – ликвидация устойчивой диспропорции в производстве отдельных видов удобрений, повышение качества готовой продукции, резкое сокращение потерь полезных компонентов по всему циклу (от добычи руды до использования питательных веществ растениями), выбор наиболее рациональных схем обогащения и переработки различного по составу природного сырья, утилизация всех отходов производства и некоторые другие.

Следует отметить, что в последние годы опережающими темпами шло развитие производства азотных удобрений. В результате сложилось неблагоприятное соотношение производства азота и фосфора ($N:P_2O_5$) в поставляемых сельскому хозяйству удобрениях. Так, если в 1960 г. оно составляло 1:1.19, то в 1970 г. – 1:0.66, в 1980 г. – 1:0.63, а в 1983 г. – 1:0.57. Не увеличилась доля фосфора в удобрениях и к концу одиннадцатой пятилетки. Такое соотношение не только не позволяет обеспечить потребность сельского хозяйства в фосфоре, но и снижает эффективность использования самих азотных удобрений [2].

1.1. УДОБРЕНИЯ И ПЛОДОРОДИЕ ПОЧВ

Из 54 элементов периодической таблицы, встречающихся в природе в заметных количествах около

половины важны либо для животных, либо для растений, а чаще — для тех и других. Первостепенное значение имеют фосфор и азот [6].

Все процессы обмена веществ в растении связаны с образованием фосфорной кислоты. Химические реакции с участием фосфора составляют основу энергетики живой клетки [7]. При достаточном обеспечении растений фосфором значительно повышается урожай и его качество. У зерновых культур возрастает доля зерна в структуре урожая; в овощах, плодах и корнеплодах увеличивается содержание сахара, в клубнях картофеля — крахмала. Фосфор повышает зимостойкость растений, ускоряет их развитие и созревание — для некоторых зерновых культур — на 5 — 6 дней. Оптимальное фосфорное питание способствует развитию корневой системы: она сильнее ветвится и глубже проникает в почву.

Фосфор снижает отрицательное действие подвижных форм алюминия на кислых дерново-подзолистых почвах, фиксирует его в корневой системе, благодаря чему улучшается обмен веществ в растении. Он находится в самом тесном взаимодействии с азотом и белковыми соединениями, является их спутником, поэтому распределение фосфора в органах растения аналогично распределению азота.

В почве фосфор содержится в виде органических и минеральных соединений. Первые составляют 14 — 44% от общего количества соединений, а содержащийся в них фосфор становится доступен растениям только после минерализации органических веществ [7].

Минеральные фосфаты в почве находятся в виде солей кальция, железа и алюминия, причем соли Ca более растворимы и доступны растениям, чем соли Fe и Al. Пригодны для фосфорного питания растений соли ортофосфорной (H_2PO_4) и метафосфорной (HPO_3) кислот. Наиболее доступны

соли одновалентных катионов фосфорной кислоты ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$). Соли двухвалентных катионов ортофосфорной кислоты (например, CaHPO_4) нерастворимы в воде, но растворяются в слабых кислотах. Это дает основание считать их усвояемыми растениями, которые через корни выделяют слабые кислоты, вызывая местное подкисление почвы в прикорневой зоне.

Трикальцийфосфат ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), как правило, не усваивается растениями. Однако горох, гречиха, горчица могут усваивать фосфор и из трикальцийфосфата. Усваивая из почвы большое количество кальция и снижая тем самым его концентрацию в почве, они способствуют повышению растворимости трикальцийфосфата. Присутствие в почве углекислоты, связанной с дыханием растений, также переводит часть фосфора в усвояемую форму. Органические и минеральные кислоты, образующиеся при разложении растительных и животных останков, а также органических удобрений, являются источником анионов в почве, которые десорбируют обменносвязанные фосфаты почвы в раствор и делают их доступными для растений. Поступивший в корни растений фосфор очень быстро (в течение нескольких минут) включается в синтез сложных органических соединений.

Валовые запасы фосфатов в почвах являются одним из показателей, характеризующих уровень их плодородия. В двадцатисантиметровом слое почвы, в зависимости от ее типа, содержится от 2.3 до 4.4 т $\text{P}_2\text{O}_5/\text{га}$, и лишь незначительная часть фосфора переходит в усвояемую растениями форму [7]. При интенсивном земледелии восстанавливать запасы фосфора можно лишь регулярным внесением его в почву. В этом случае использование удобрений снижает себестоимость сельскохозяйственной продукции. В среднем за год одиннадцатой пятилетки в СССР 1 рубль затрат на применение минеральных удобрений принес продук-

ции на 2.55 руб. Одна тонна минеральных удобрений дает прибавку продукции, позволяющую удовлетворить годовую потребность, например, в хлебе 40 человек, молоке - 10, овощах - 70 человек [7]. Увеличение валовой сельскохозяйственной продукции в значительной мере будет определяться количеством удобрений и правильным их применением. По данным ФАО (Всемирной продовольственной и сельскохозяйственной организации ООН) коэффициент корреляции между стоимостью продукции в 39 странах мира и применением в них удобрений равен 0.83.

Согласно данным Института удобрений в США в 1986/87 сельскохозяйственном году производство фосфорных и калийных удобрений выросло соответственно на 1 и 10% по сравнению с предыдущим годом. Потребление в США за тот же период удобрений в целом выросло по сравнению с предыдущим годом: азотных - на 6%, фосфорных - на 2%, калийных - на 16% [1]. В 1986/87 году экспорт удобрений из США вырос примерно на 30% по сравнению с предыдущим годом. В частности, экспорт фосфорсодержащих удобрений (фосфорной кислоты, диаммофоса, моноаммонийфосфата и концентрированного суперфосфата) составил примерно 3.7 млн. т (в пересчете на питательное вещество). По оценкам специалистов в 1992 году вывоз из США фосфорсодержащих продуктов может превысить 4.5 млн. т [8]. По прогнозу Организации помощи промышленному развитию стран Азии, Латинской Америки и Африки потребление фосфорсодержащих удобрений в 2000 году в мире достигнет 76.6 млн. т, а по данным Международного института промышленного развития - 54 - 72 млн. т (в пересчете на питательное вещество) [3]. Заметная доля производства принадлежит странам социалистического содружества - 46% из 39 млн. т P_2O_5 , произведенного в 1985 году [8].

1.2. ЗАПАСЫ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ

Исходным сырьем для производства соединений фосфора являются природные фосфатные руды — апатиты (магматического происхождения) и фосфориты (осадочного происхождения). Мировые запасы фосфатных руд представлены преимущественно фосфоритами. Количество апатита не превышает 6% достоверных запасов фосфорсодержащего сырья, а доля его добычи составляет около 15% [4,5].

Известно 187 природных фосфорсодержащих минералов, но только минералы апатитовой группы, образующие достаточно мощные месторождения, входят в состав агрономических руд, т.е. руд, используемых для получения удобрений. Основными минералами при этом являются: фторапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, гидроксилapatит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, хлорапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, карбонатапатит и другие. Обычно часть кальция в фосфатных минералах замещена Sr, Ba, Mg, La, Mn, Fe и другими элементами.

Апатиты в небольших количествах входят в состав многих изверженных горных пород, но промышленно ценные, концентрированные месторождения встречаются редко. В настоящее время эксплуатируются месторождения комплексных апатитсодержащих руд: апатит-нефелиновых, апатит-магнетитовых [4,5].

К агрономическим рудам относятся и фосфориты — породы осадочного происхождения, образовавшиеся в результате осаждения фосфатов кальция из морской воды и содержащие, помимо фосфата кальция, зерна кварца, кальцита, каолин, пирит, полевые шпаты, гранит и др., а также органические вещества. Фосфат кальция входит в фосфориты обычно в виде очень мелких зерен фторапатита. Большое содержание оксидов железа и алюминия

затрудняет переработку фосфоритов на удобрения и ухудшает качество последних. Особенно вредны примеси железосодержащих минералов, легко разлагаемых кислотами.

Данные о мировых запасах фосфатного сырья, приводимые в ряде источников, значительно расходятся, вероятно, из-за различия в методиках расчетов. По данным работы [9] ориентировочные запасы фосфатного сырья в США составляют 14 млрд. т. P_2O_5 , Марокко - 19.2, СССР - 5.5, Тунис - 1.8, Алжир - 0.9, КНР и СРВ - 1.8, в других странах - 2.

Советский Союз располагает крупнейшим месторождением фторапатита в Хибинской тундре на Кольском полуострове. Мощность рудного тела, простирающегося здесь на большой площади, достигает 200 м. и более. Наиболее богатые апатитом разновидности породы содержат в среднем 74% апатита, 11% нефелина и 5.5% пироксенов.

Флотационным обогащением руда разделяется на апатитовый концентрат и нефелиновые хвосты, используемые после повторного обогащения в различных производствах (алюминиевом, стекольном и др.).

Объем производства апатитового концентрата с содержанием P_2O_5 до 40% на производственном объединении "Апатит" составляет около 19 млн. т. в год. Настоящее время Кольский апатитовый концентрат является не только основным сырьем для производства фосфорсодержащих удобрений в нашей стране, но и экспортируется за рубеж. В дальнейшем из-за ограниченности запасов возможно лишь незначительное увеличение добычи руды.

Промышленное значение имеет также Еноковдорское месторождение апатит-магнетитовых руд (Мурманская область), залежи апатитовых руд в Джамбульской, Иркутской (Белозименское), Кемеровской (Белкинское) и других областях, в Бу-

рятской АССР (Ошурковское), Якутской АССР (Селикдарское). В последнее время открыто месторождение апатитов в районе озера Ессей Красноярского края. Апатитоносные образования широко распространяются от озера к юго-востоку Таймырского полуострова до бассейна рек Котуй и Маймеча. Новый массив апатитоносных пород на юге Якутии открыт в бассейне реки Хани — зоне Байкало-Амурской магистрали. Ошурковское месторождение близ Улан-Удэ — одно из наиболее изученных. Оно простирается от Байкала до Тихого океана и насчитывает огромные запасы фосфатного сырья (более 1 млрд. т.). Флотацией руды, содержащей около 4% P_2O_5 , получен концентрат с содержанием 34.5–37.1% P_2O_5 при степени извлечения 79.3–86.3%.

Фосфориты составляют в отечественных фосфатных ресурсах 75–80%, поэтому их значение в общем балансе фосфатного сырья исключительно велико. В СССР насчитывается более 200 месторождений фосфоритов с общими выявленными запасами свыше 16 млрд. т. Однако большинство из них маломощные, а крупные месторождения состоят из бедных песчанистых, желваковых и ракушечных фосфоритов, содержащих 10–15%, а в лучшем случае — 15–25% P_2O_5 . Для рациональной их переработки требуется как предварительное обогащение и очистка от примесей, так и разработка новых специальных методов.

В Южном Казахстане, в горном хребте Каратау, расположены крупнейшие залежи пластовых фосфоритов, превосходящие по своим запасам и мощности пласты всех аналогичных месторождений. Эти залежи простираются параллельными полосами длиной 120 км, шириной до 25 км и мощностью от 15–20 до 60–70 м. Руда содержит 16–25% P_2O_5 , 5–19% CO_2 , 1.5–4% MgO , 15–35% SiO_2 и другие компоненты. В бассейне Каратау выявлено 45 месторождений. Важнейшие из них —

Чулак-Тау, Аксай, Джанатас, Кок-Джон и Кок-Су. По своим запасам (около 5 млрд. т) бассейн Каратау представляет собой вторую (после Хибин) сырьевую базу фосфатов в стране.

Третьей по значимости сырьевой базой является Актюбинская группа месторождений. Они представлены желваковыми фосфоритами с общим запасом не менее 1 млрд. т. Основные месторождения этой группы - Богдановское, Кандагачское, Новоукраинское - расположены вблизи железнодорожной магистрали.

Кроме Каратаусского и Актюбинского месторождений, другие разведанные месторождения расположены на Русской платформе. Месторождения в Брянской области состоят из песчаных фосфоритов, остальные - из желваковых глинистых и глауконитовых фосфоритов. Крупные залежи фосфоритов сосредоточены в Вятско-Камских месторождениях, суммарные запасы которых составляют около 1 млрд. т. Фосфоритная порода залегает пластом или прослоями под слоем глауконитового песка и глины на глубине от 2-3 до 40 м мощностью 0.3-0.9 м. Руда содержит 21-27% P_2O_5 и 4.5-11.5% R_2O_3 , легко поддается обогащению. Егорьевское месторождение, расположенное в Московской области, простирается на площади до 950 кв. км. Запасы его составляют примерно 700 млн. т. Другие месторождения Русской платформы, расположенные в Курской, Калужской, Тульской, Рязанской и других областях, менее мощные.

Ракушечные (оболовые) фосфориты находятся в относительно больших количествах в Эстонской ССР и Ленинградской области. Важнейшим из них является Кингисеппское в Ленинградской области (балансовые запасы около 200 млн. т). Добываемая руда содержит 6-10% P_2O_5 и сильно загрязнена кварцевым песком и другими примесями. Получаемый после обогащения концентрат содер-

жит от 20-22% до 30% P_2O_5 .

В таблице 2 приведены характеристики наиболее крупных месторождений фосфатных руд в СССР. Запасы фосфора указаны с учетом прогноза.

Таблица 2. Характеристики крупных месторождений фосфатов в СССР [3].

Месторождение и тип руды	Запасы P_2O_5 (млрд. т)	Содержание P_2O_5 (%)
Хибинская группа (апатито-нефелиновые)	0.780	14-19
Каратау (микрoзернистые)	0.740	22-30
Кингисеппское (ракушечниковые)	0.020	6.3-7.6
Тоолсеское (ракушечниковые)	0.050	9.5-11.0
Егорьевское (желваковые)	0.065	7.6-15.6
Вятско-Камское (желваковые)	0.325	10.0-17.5
Поллинское (желваковые)	0.014	5.8- 8.0
Актюбинское (желваковые)	0.500	5.3-14.0
Прочие месторождения	1.082	

За последние 15 лет обеспеченность сельского хозяйства Сибири фосфорными удобрениями несколько повысилась, но продолжает оставаться

явно недостаточной. Это отмечалось в решении координационного совета "Агропромышленное сырье" программы "Сибирь" (г.Новосибирск, 30 января 1986 г.). В 1982 году количество внесенных фосфорных удобрений составило не более 12 кг P_2O_5 на гектар пашни, а под зерновые вносилось и того меньше, в то время, как минимальное количество должно составлять, по крайней мере, 45 кг/га. Потребности сельского хозяйства Сибири в фосфоре на 2000 год оцениваются в 1.7-1.9 млн. т P_2O_5 . Учитывая неблагоприятный баланс фосфорных удобрений на перспективу в целом по стране, все производство фосфорных удобрений в Сибири должно быть ориентировано на собственное сырье. При этом указанная выше цифра потребностей в P_2O_5 отнюдь не является исчерпывающей, поскольку Сибирь должна будет поставлять фосфорные удобрения или сырье для их производства и Дальневосточному региону, где собственная фосфатная минеральная база пока отсутствует.

За истекшие 20-25 лет в Сибири были проведены значительные работы по поискам и разведке месторождений фосфоритов и апатитов. В результате был выявлен целый ряд месторождений фосфатного сырья, на некоторых из них проведены детальные разведочные работы (см. таблицу 3 [2]).

Всего на территории Сибири на 1.01.1984 г. было разведано 228 млн.т P_2O_5 , а прогнозные ресурсы составили 1228 млн. т P_2O_5 .

Опоискован целый ряд месторождений: Ессей, Ираас, Маган, Далбыха, Гули Маймеча-Котуйской апатитовой провинции на севере Красноярского края, бшие запасы которой превышают 500 млн.т P_2O_5 ; апатитовые месторождения Томтор на севере Якутии и Укдуска на юге Якутии (в зоне БАМ) с запасами пятиоксида фосфора около 30 млн. т; Ухагольское, Харанурское и Воксонское фосфори-

товые месторождения на территории Бурятии с общими ресурсами около 200 млн.т. P_2O_5 , а также некоторые другие.

Таблица 3. Фосфатные руды Сибири [2]

Месторождение	Запасы P_2O_5 (млн.т)	С о с т а в (%)			
		P_2O_5	MgO	Fe_2O_3	A
Апатитовые руды:					
Ошурковское (Бурятская АССР)	38	4.4	6.4	6.3	11
Селигдарское (Южная Якутия)	83.5	9.0	12.7	3.3	1
Белозименское (Иркутская обл.)	24.5	18.0	4.0	19.6	2
Кручининское (Забайкалье)	6.2				
Фосфоритные руды:					
Телекское	22.6	12	9.3	5.3	11
Обладжанское	1.8	25			
Сейбинское (Красноярский край)	1.06				

С целью увеличения сырьевой базы местных видов агропромышленного сырья открыто 7 месторождений болотных фосфатов в Новосибирской, Томской областях и Алтайском крае, из них детально разведано 4 месторождения с запасами 5.7 млн.т. Выявлено 117 месторождений торфа с

запасами 75 млн. т, 39 месторождений сапропеля с запасами 14 млн. т, переданы сельскому хозяйству для освоения 52 месторождения торфа и сапропеля.

Имеющаяся сырьевая база могла бы обеспечить потребности региона в фосфоре, но большинство выявленных месторождений находится в отдаленных и труднодоступных районах. Фосфатные руды в большинстве своем бедные и труднообогатимые, примеси в них присутствуют в виде различных минералов. Многие из этих минералов обладают не только различными поверхностными свойствами, но и разной растворимостью в кислотах. Сложный и нестабильный состав фосфатных руд Сибири, наличие большого количества полиминеральных сростков и невысокое содержание полезного компонента в природном сырье, являются одной из основных причин отсутствия в настоящее время технологически надежных и экономически целесообразных схем переработки их в товарный продукт. Как показали многочисленные исследования, использование традиционных технологических приемов для обогащения и переработки таких руд, как правило, не дает положительных результатов [2]. Эти факторы существенно сдерживают развитие фосфатной промышленности.

2. ТРАДИЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФАТОВ

Более 90% добываемых фосфатных руд перерабатывается в фосфорсодержащие удобрения. К ним относятся фосфоритная мука, простой и двойной суперфосфат, преципитат, термические обезфторенные фосфаты, термофосфаты, фосфатные сталеплавильные шлаки, полифосфаты кальция и др. [3]. Наиболее широкое применение во всем мире

получил суперфосфат.

Фосфорные удобрения делятся на водорастворимые и водонерастворимые. Последние разделяют на растворимые в лимоннокислом аммонии (цитратнорастворимые) и в слабом растворе лимонной кислоты (лимоннорастворимые).

Качество удобрений определяется содержанием в нем водо- и цитратнорастворимой форм фосфора (в пересчете не его пятиокись), усваиваемых растениями. (Цитрат аммония выделяется корневой системой удобрений). Так, простой суперфосфат содержит не менее 20%, а двойной - 42 ÷ 50% усвояемого P_2O_5 от общего веса удобрений [4].

Наряду с растворимыми применяют в качестве удобрений и водонерастворимые фосфаты: фосфоритную муку (размолотые природные руды), фосфатные металлургические шлаки, плавленные магnezальные фосфаты, термофосфаты и обесфторенные фосфаты.

Промышленностью выпускается суперфосфат аммонизированный, аммофос, нитроаммофос, полифосфат аммония и др. В меньших масштабах, чем удобрения, выпускаются кормовые фосфаты кальция - монокальцийфосфат, дикальцийфосфат (преципитат), трикальцийфосфат, используемые в качестве минеральной добавки в корм животных. Указанные продукты не должны содержать больших количеств вредных примесей - соединений фтора, мышьяка, свинца.

Задача переработки природных фосфатов на удобрения заключается в получении наиболее экономичным способом таких фосфатных соединений, из которых фосфор усваивается растениями. При этом важно, чтобы продукты переработки содержали возможно большее количество фосфора и возможно меньшее количество балластных, вредных компонентов, а также удовлетворяли дополнительным условиям, о которых пойдет речь в

следующих разделах.

Фосфорные удобрения производят обработкой сырья с получением готовых удобрений, либо с получением промежуточных продуктов — фосфорной кислоты или элементарного фосфора, используемых в свою очередь для получения удобрений.

Традиционная переработка природных фосфатов осуществляется в мире четырьмя основными способами (рис.1). Первый, самый простой способ — измельчение руды в фосфоритную муку.

Второй — электротермическое восстановление фосфатов углеродом в присутствии диоксида кремния, с извлечением элементарного фосфора и его последующей переработкой в фосфорную кислоту и ее соли. Этот способ позволяет перерабатывать менее качественное сырье, чем при кислотной переработке, и получать удобрения с меньшим количеством примесей.

Третий способ — наиболее распространенный и изученный — разложение фосфатов кислотами — серной, фосфорной, азотной. Для кислотного разложения пригодны природные фосфаты, не содержащие значительных примесей карбоната кальция, карбоната и силикатов магния, соединений железа и алюминия. Все эти примеси затрудняют переработку фосфатов и ухудшают качество удобрений. Особенно вредны примеси железосодержащих минералов, легко разлагаемых кислотами, таких, как глауконит, лимонит. У кислотного способа, в сравнении с электротермическим, есть два преимущества: мало количество вредных газовых выбросов в ходе переработки фосфатов и выше полнота извлечения фосфора в товарный продукт. Несмотря на то, что себестоимость единицы фосфора в удобрении при кислотном способе заметно ниже, чем при электротермическом, кислотное разложение в традиционном варианте непригодно для переработки сырья малых месторождений как минимум по двум причинам:

а) высокая чувствительность процесса к качеству сырья, б) многостадийность технологического процесса и его сложность.

Четвертый способ — термическая обработка фосфатов, например: щелочное разложение при сплавлении и спекании с солями щелочных и щелочноземельных металлов, гидротермическая переработка в присутствии водяного пара. В промышленном масштабе четвертый способ не нашел в СССР широкого применения из-за дефицита соды для щелочного разложения фосфатов, а также из-за относительно низкого качества получаемого удобрения в ходе гидротермической переработки фосфатов.

Природные фосфаты наряду с фосфором содержат и другие ценные компоненты, например, — фтор. Флоридский, алжирский, марокканский фосфориты содержат до 0.018% U_3O_8 ; хибинский апатитовый концентрат — около 1% La_2O_3 и 2.7% SrO . При кислотной переработке фосфатов указанные примеси могут быть частично утилизированы. При термической переработке фосфатов или при получении из них элементного фосфора эти компоненты пока не извлекаются (за исключением фтора) и остаются в основном или побочном продуктах производства.

2.1. ПРОИЗВОДСТВО ФОСФОРИТНОЙ МУКИ

Фосфоритная мука является дешевым, но малоэффективным удобрением, так как содержит фосфор в форме, трудноизвлекаемой растениями. При взаимодействии с почвенными растворами пятиокись фосфора из фосфоритной муки постепенно переходит в усвояемые растениями формы.

Длительность (в течение ряда лет) действия фосфоритной муки определена как достоинство

ФОСФАТНАЯ РУДА

Крупное дробление и сушка

SiO_2 , кокс

SiO_2 , щелочь

Измельчение

Приготовление
шикты

H_2SO_4

Измельчение

Спекание
(сплавление)

Обогащение

Агломерация

Кислотное
разложение

Термофосфаты

Фосфоритная
мука

Электротерми-
ческая воз-
гонка фосфора

Суперфосфат

Экстракционная



Рис. 1 Традиционные способы переработки фосфатных руд.

этого фосфорного удобрения [3]. При производстве фосфоритной муки предварительно полученный первичный концентрат подвергают среднему дроблению, сушке, мелкому дроблению, размолу и складированию. Большим недостатком негранулированной фосфоритной муки является ее пыление при транспортировке и внесении (до 30% потери). Кроме того при использовании фосфоритной муки в качестве удобрения почвы засоряются балластными и вредными веществами, содержащимися в руде.

Фосфоритную муку используют также для получения двойного суперфосфата и как нейтрализующую добавку к простому суперфосфату, поэтому для ее производства пригодны только природные фосфаты, которые способны растворяться в кислых почвенных растворах и в слабой фосфорной кислоте. В основном это породы, содержащие фторкарбонатапатит. Апатитовый концентрат в указанных целях не применяют - фторапатит магматического происхождения практически нерастворим в слабокислых растворах [4].

2.2. ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФАТОВ

При электротермическом способе переработки фосфатов получают элементный фосфор восстановлением сырья коксом. На выходе из электропечей пары фосфора конденсируются, образуя жидкий фосфор. Путем окисления (сжигания) жидкого фосфора или его паров получают пентоксид фосфора, а при гидратации последнего - фосфорную кислоту. Полученная таким способом кислота называется термической фосфорной кислотой (ТФК). Более экономичным, а потому и более распространенным, является производство фосфорной кислоты экстракцией ее из фосфатов серной или

другими кислотами. В этом случае продукт носит название экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК).

Преимущество электротермической переработки фосфатов – в возможности получить концентрированную фосфорную кислоту высокой степени чистоты при использовании практически любых фосфатов. Например, при кислотном способе переработки высококачественных фосфатов ЭФК получается сравнительно невысокой концентрации и сильно загрязнена примесями. По данным работы [10], переработка фосфоритов Каратау кислотными методами дает почти на 30% меньше P_2O_5 .

Перечень продуктов термической переработки фосфатов включает более 100 наименований, основными из них являются соли фосфорной кислоты, применяющиеся в производстве моющих средств, в пищевой и фармацевтической промышленности, металлообработке, стекловарении, электронике, при водоподготовке и т.д. (см. таблицу 4)

Таблица 4. Основные продукты термической переработки фосфатных руд [10].

Производство (%)	СССР	США
Детергенты	34.0	54.0
Химреактивы для металлообработки	1.9	18.0
Пищевые фосфаты	1.5	12.0
Кормовые фосфаты	43.0	-
Удобрения	11.6	-
Химикаты и реагенты	8.0	12.0

Только за пять лет (1980-1985гг.) производство желтого фосфора в СССР увеличилось на 40%. В США увеличение производства существенно меньше прежде всего потому, что структура потребления фосфорсодержащих продуктов (см. таблицу 4) отличается от нашей: ресурсы ЭФК высокого качества там заметно выше и она применяется в тех случаях, в которых у нас применяется ТФК. Наиболее крупным потребителем фосфора в США является производство моющих средств, в основном триполифосфата натрия (ТПФ). В СССР максимальный объем ТФК идет на производство динатрийфосфата и монокальцийфосфата для кормовых добавок; несмотря на это, по существующим оценкам, потребность животноводства в кормовых фосфатах удовлетворяется лишь наполовину.

Производство моющих средств более тесно связано с проблемами сельского хозяйства, чем это может показаться на первый взгляд, т.к. применение 1 т ТПФ в качестве моющего средства позволяет сэкономить 0.33 т растительных жиров за счет сокращения производства мыла.

Пищевые фосфаты применяются в хлебопекарной промышленности, в кондитерском, мясомолочном и других производствах. Помимо пирофосфатов натрия и аммония в пищевой промышленности используют пирофосфаты калия, кальция и другие соли.

В металлообработке фосфаты металлов (железа, марганца, цинка) применяются для фосфатирования стальных поверхностей с целью их коррозионной защиты. Пятисернистый фосфор является сырьем для получения присадок к смазочным маслам; трихлорид фосфора, оксихлорид и пентахлорид являются промежуточными продуктами в органических синтезах. Пентаоксид фосфора используется для производства осушающих агентов, специальных стекол, катализаторов. В последние

годы значительно расширилась номенклатура фосфатов реактивной классификации, которые используются при синтезе люминофоров, материалов для электроники, волоконной оптики и т.д. [10].

Из-за относительно высокой стоимости ТФК, которая определяется большим расходом электроэнергии, ее почти не применяют для производства удобрений. Следует отметить, что производство ТФК на традиционной технологической базе столь же экологически опасно, как и производство алюминия эквивалентной мощности. Возникают проблемы, связанные с удалением твердых и жидких отходов, выделением фтора, СО, смолистых компонентов, фосфенов и паров фосфорной кислоты. Однако традиционный электротермический способ получения элементного фосфора и на его базе ТФК вот уже несколько десятилетий остается единственным в мировой практике.

При электротермической переработке фосфоритов фосфат кальция восстанавливается углеродом (коксом) в присутствии кремнезема до фосфора. Этот процесс требует затрат большого количества энергии: в зависимости от качества исходного сырья на 1 т желтого фосфора расходуется от 12000 до 16000 кВт.час электроэнергии, т.е. производство фосфора относится к числу особо энергоемких производств, к тому же требуется дорогостоящий и дефицитный доменный кокс. Восстановительные процессы проходят в агрессивных средах, в присутствии токсичных и взрывоопасных продуктов. Отсюда трудности, связанные с выбором оборудования и аппаратурным оформлением процесса.

Восстановление фосфата кальция до фосфора осуществляется в трехфазных электрических печах мощностью до 80 МВ·А и производительностью до 5 т/час чистого фосфора. Диаметр ванны печи около 10 м, высота — 6.6 м, самоспекающиеся электроды имеют диаметр 1.4 — 1.7 м. Печь ра-

ботаает при небольшом избыточном давлении, чтобы предупредить загорание фосфора при попадании кислорода воздуха. Тщательная герметизация печи предотвращает попадание токсичных газов в окружающее пространство. В качестве инертного газа для поддержания избыточного давления используется азот.

Отходящий из печи газ поступает в электрофильтры, где отделяется уносимая из печи пыль, затем газ при температуре 250 - 300°C поступает в конденсаторы фосфора - вертикальные стальные орошаемые водой башни, в которых за счет теплообмена с водой температура газа понижается до 17°C. Здесь удается сконденсировать до 99.95% содержащегося в газе элементарного фосфора. Однако его общий выход составляет всего 85-86% от исходного количества в сырье, ибо часть теряется со шлаком (шлаки используют для производства цементов, шлаковой пемзы, минеральной ваты, облицовочных плиток и др.), другая часть теряется с феррофосфором, котельной пылью, шламом и сточными водами.

Достаточно наглядно иллюстрирует экологическую опасность и сложность производства ТФК таблица 5.

Энергозатраты на получение 1 т. фосфора составляют 14200-15000 кВт.час. При сжигании 1 т. фосфора выделяется 6555 кВт.час и при гидратации пентоксида фосфора - 843 кВт.час. Печной газ, выходящий с последней ступени конденсации, обладает теплотворной способностью 2500 ккал/куб.м. и в настоящее время почти весь сжигается в факелак, вызывая тепловое и химическое загрязнение окружающей среды.

Современное состояние водоснабжения фосфорных заводов характеризуется потреблением значительных количеств воды на технические нужды.

Таблица 5. Материальный баланс производства
1 т элементарного фосфора [4].

Исходные продукты	Кол-во, т
Фосфатная руда	13.3
Кремнезем	0.5
Кокс	2.8
Электродная масса	0.07
Вода оборотная	540 куб.м.
Пар	3.0 куб.м.
Сжатый воздух	150 куб.м.
Азот	500 куб.м.
Конечные продукты	Кол-во, т
Шлак	9.6
Феррофосфор	0.15
Газ печной	2700 куб.м.
(60-85% CO, 3-17% CO ₂ , 6-10% N ₂ , примеси H ₂ S, P, PH ₃)	
Пыль	0.2
Шлам	0.15

В процессе производства вода загрязняется многочисленными примесями, среди которых наиболее токсичными являются желтый фосфор, фтористые соединения, цианистые и сернистые соли, фенолы, фосфин.

Таким образом, электротермический способ пе-

переработки фосфатов позволяет получать фосфор, далее ТФК, являющуюся полупродуктом в производстве суспензионных жидких удобрений – перспективных комплексных удобрений (см. раздел 4.4). К тому же красный фосфор, получаемый термической переработкой желтого фосфора, является сверхконцентрированным медленнодействующим удобрением, в котором содержание фосфора в пересчете на P_2O_5 достигает 229% (см. раздел 3.5., [31,32]). Наконец, взаимодействием аммиака с парами пятиоксида фосфора можно получить удобрения, содержащие около 17% N и 80% P_2O_5 , т.е. практически безбалластное:



Необходимо подчеркнуть, что электротермическое производство фосфора пока является более опасным для окружающей среды, чем кислотное, что стимулирует поиски экологически безопасных вариантов переработки фосфатов. Так, в работе [11] экспериментально подтвержден модифицированный, более экономичный способ получения элементного фосфора: стадия нагрева и плавления сырья осуществляется за счет сжигания топлива, а электроэнергия подается лишь на восстановление.

Исследована возможность интенсификации восстановления элементного фосфора из бедных фосфатных руд бассейна Каратау введением доступных модифицирующих добавок. Установлено, что добавки нефелина, соды и сульфата натрия снижают температуру плавления и сокращают почти вдвое время восстановления фосфора [12]. Изучена кинетика разложения фторапатита [13] путем взаимодействия фторапатита и углерода в присутствии кремния в альтернативном электротермическом процессе восстановления фосфора без подвода электроэнергии. Отмечено, что с

ростом стоимости электроэнергии этот способ приобретает преимущества перед электротермическим.

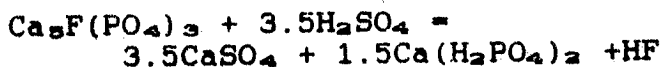
В упомянутых выше работах отражено основное направление исследований в электротермии фосфора – снижение себестоимости продукта за счет сокращения расходов на дорогостоящую электроэнергию путем ее частичной замены на тепловую, а в перспективе – к полному отказу от использования электроэнергии [14]. В то же время поиск путей сокращения количества твердых, жидких и газообразных выбросов и переход к экологически более чистой технологии пока не нашел должного места в исследованиях.

2.3. МЕТОДЫ КИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ В УДОБРЕНИЯ

Из всех фосфорсодержащих удобрений наиболее широкое применение во всем мире получил суперфосфат (простой и двойной), получаемый кислотной переработкой фосфатов. При использовании кислотного способа переработки фосфатов себестоимость единицы питательного вещества получаемых удобрений в 3 – 5 раз меньше, чем при электротермическом способе. В процессе кислотной переработки, в зависимости от применяемой кислоты и метода обработки, получают либо водно-, либо цитратнорастворимые формы фосфора. Существует тенденция к сокращению затрат на производство, транспортировку, хранение и внесение удобрений в почву, что при крупнотоннажном производстве удобрений должно давать немалый народнохозяйственный эффект.

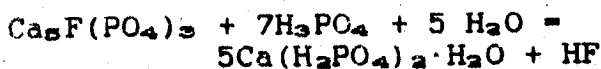
При кислотной переработке фосфатов наиболее распространенным является сернокислотный способ [3,4]. Разложением фосфатов серной кисло-

той получают простой суперфосфат.



Несмотря на свою простоту, этот метод в последние годы становится все менее популярным в связи с ориентацией потребителей преимущественно на двойной суперфосфат, содержащий больше питательных веществ (46–50% P_2O_5 , вместо 20% в простом суперфосфате) и на комплексные удобрения, применение которых снижает приведенные затраты на их внесение в почву.

Двойной суперфосфат – концентрированное водорастворимое удобрение – получают разложением молотого природного фосфата фосфорной кислотой (ЭФК).



Выделяющийся HF взаимодействует с диоксидом кремния с образованием тетрафторида кремния и кремнефтористоводородной кислоты:



Природные фосфаты, содержащие большие количества кислотнорастворимых соединений магния, алюминия и, особенно, железа считаются мало-пригодными для сернокислотной обработки, поскольку они образуют трудноусвояемые растениями соединения фосфора и увеличивают тем самым потери питательных веществ. В некоторых случаях удается понизить скорость нежелательного раст-

ворения примесей железа и алюминия их предварительным прокаливанием при 850-1050 С.

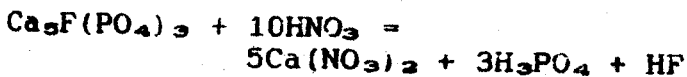
Следует отметить, что стоимость сырья в общих затратах на производство ЭФК составляет 70-80%, а ее себестоимость в пересчете на 1т P_2O_5 колеблется от 110 до 160 рублей.

Более перспективным является использование азотной кислоты, ресурсы которой при получении из воздуха безграничны. Возможность получения и использования азотной кислоты на месте добычи фосфатов может позволить значительно сократить транспортные расходы и упростить технологический процесс. Кроме того использование азотной кислоты позволяет получить комплексное удобрение, т.к. азот в нитратной форме сам является питательной компонентой.

В процессе разложения фосфатов получают азотнокислотную вытяжку - раствор нитрата кальция и фосфорной кислоты. При дальнейшей переработке этой вытяжки можно получить как односторонние азотные и фосфорные удобрения, так и сложные удобрения с различным соотношением между питательными компонентами [5].

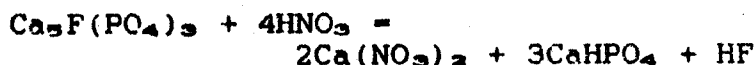
Условия разложения фосфатов азотной кислотой оказывают существенное влияние на состав продуктов разложения и последующие операции их переработки.

При использовании 2-х молей HNO_3 на 1 моль CaO в фосфатном сырье образуются нитрат кальция и фосфорная кислота:



Реакция протекает с достаточно большой скоростью и с исчерпывающей полнотой разложения сырья. При меньшем количестве азотной кислоты (0.8 моля HNO_3 на 1 моль CaO фосфата), низкой ее концентрации и высокой температуре образу

ется дикальцийфосфат (преципитат) и нитрат кальция [5]:



Как и при сернокислотном разложении выделяющийся в процессе фторводород реагирует с диоксидом кремния с образованием кремнефтористоводородной кислоты.

Содержащиеся в фосфатном сырье карбонаты кальция и магнезия, оксиды железа, алюминия и соединения редкоземельных элементов, образуют при взаимодействии с азотной кислотой соответствующие нитраты, а полуторные оксиды железа и алюминия в реакциях с фосфорной кислотой в азотнокислотной вытяжке образуют фосфаты. Эти фосфаты нерастворимы в воде и плохо усваиваются растениями, что ведет к потере фосфора для питания растений. Даже длительное прокалывание не устраняет полностью отрицательного влияния примесей на качество продукта.

Обычно азотнокислотное разложение природных фосфатов ведут при температуре 45–50°C в течение 1.5–2 часов. Требуемая температура поддерживается за счет теплового эффекта реакции. Степень извлечения P_2O_5 в раствор мало зависит от концентрации кислоты. Обычно в раствор переходит до 90% P_2O_5 , MgO , CaO и редкоземельных элементов, до 95% фтора и до 70% железа [4]. Более селективного извлечения фосфора по отношению к металлам удается добиться путем применения слабой азотной кислоты: 1–6% [17].

Следует отметить, что азотнокислотное разложение фосфатов сопряжено с большими трудностями при отделении азотнокислотной вытяжки от шлама. В процессе разложения образуется суспензия, которая плохо фильтруется и отстаива-

ется.

На следующей стадии азотнокислотная вытяжка нейтрализуется аммиаком. При избыточном количестве кальция ($\text{CaO:P}_2\text{O}_5 > 0.79$) появляются неусваиваемые растениями фосфаты кальция, что ведет к потерям питательных веществ. Для сравнения, в чистом фторапатите это соотношение равно 1.32, а присутствие в породе карбонатов кальция еще более увеличивают его. Следовательной является обязательной стадией перед нейтрализацией является удаление части кальция. В традиционной технологии удаление ведут несколькими способами. Один из них заключается в охлаждении азотнокислого раствора фосфатов до $(10-15^\circ\text{C})$ в течение 4-6 часов и последующего выделения кристаллизовавшегося четырехводного нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на центрифуге. Количество водорастворимого P_2O_5 при этом растет с увеличением доли выделенного кальция.

Азотнокислотный способ производства фосфорсодержащих удобрений все шире внедряется последнее время в крупнотоннажное производство несмотря на то, что он сложнее сернокислотного. Утилизация нитрата кальция (кальциевой селитры) как удобрения делает этот процесс более дешевым и менее отходным, чем сернокислотный, в котором выделяется большое количество фосфогипса.

Существуют, однако, более глубокие причины, по которым азотнокислотный метод вскрытия фосфатных руд представляет особый интерес. Не исключено, что в недалеком будущем агрохимия станет "милосерднее" к природе и возьмет на вооружение приемы и методы повышения урожайности растений по своей сути близкие к естественным. Известно, например, что за год в среднерусской полосе на 1 га вместе с грозвыми дождями выпадает до 15 кг HNO_3 [15]. Азотная

кислота, быстро проникая в почву и подпочвенные горизонты, растворяет практически все минералы, слагающие литосферу. Происходит перераспределение химических элементов в поверхностном почвенном слое. И такие питательные элементы, как калий и фосфор, становятся доступными растениям. В этой связи использование слабой азотной кислоты в качестве мелиоранта представляется перспективным, поскольку оно в меньшей степени, чем при внесении традиционных фосфорсодержащих удобрений, должно нарушать слагавшийся миллионами лет экологический баланс.

3. НЕТРАДИЦИОННАЯ ПЛАЗМЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФАТОВ

Значительная часть отечественного фосфатного сырья непригодна для традиционного кислотного разложения либо по относительному содержанию примесей, либо из-за удаленности от основных транспортных артерий, что делает нерентабельным его крупнотоннажную переработку. Электротермический метод предъявляет менее жесткие требования к составу сырья, но обладает рядом недостатков, отмеченных выше, и требует значительного расхода дорогостоящего и дефицитного восстановителя — кокса. Для предприятий, ориентированных на переработку фосфатного сырья в энергонасыщенных, но удаленных от источников органического топлива и промышленных центров районах (к ним относятся южные районы Красноярского края и Хакасская автономная область), вполне подходящими наряду с другими могут быть плазменные технологии, которые характеризуются высокой интенсивностью тепловых потоков, малыми габаритами аппаратуры и малой инерционностью процессов.

В плазме удается осуществлять физико-химические процессы при высокой температуре, которую практически невозможно достичь другим традиционным способом. Извлечение фосфора из руды при этом идет качественно иным способом. Например, при температуре более 2700°C диссоциация фосфатного сырья с выделением фосфора в газовую фазу характеризуется такой высокой скоростью, что весь процесс длится доли секунды и его удается осуществлять в непрерывном гетерогенном потоке в относительно небольших по размерам плазмохимических установках. При высоких температурах также в практически одностадийном процессе можно проводить синтез фосфатов щелочных металлов, причем в этом случае затраты электроэнергии снижаются за счет использования химической энергии реакции. Наконец, только в плазме можно получать в одностадийном процессе сверхконцентрированное азотно-фосфорное удобрение — пентанитрид фосфора.

Рассмотрим более подробно варианты плазменной технологии переработки фосфатов.

3.1. ПЛАЗМЕННАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ

Концепция переработки природных фосфатов путем диссоциации фосфатного сырья в потоке низкотемпературной плазмы рассмотрена в работах [16-18]. Суть предлагаемого метода сводится к следующему. Дисперсная фосфатная руда (50-100 мкм) в присутствии паров воды в потоке нагретого до температуры 1900-2000°C воздуха разлагается до трикальцийфосфата и фторида водорода. Содержание кварцита в сырье при этом должно быть не менее 3% по отношению к весу фторанатита. Затем гетерогенный поток охлаждает-

ют, твердые продукты (трикальцийфосфат и оксиды металлов) отделяют от газовой фазы, подают на вторую стадию, а газовая фаза — воздух с примесью фторида водорода и других компонентов — поступает на очистку. Твердые продукты смешиваются в массовом соотношении 1:1 с высокотемпературным (6000°C) потоком воздуха, нагретым во втором плазменном источнике. При суммарной температуре установившегося гетерогенного потока около 2700–2800°C происходит выделение оксидов фосфора в газовую фазу, откуда они путем охлаждения и реакции с другими компонентами выводятся в виде солей фосфорной кислоты [16]. Поскольку сопоставление численных расчетов плазмохимического разложения фосфатного сырья и результатов лабораторного эксперимента показало их удовлетворительное согласие [17], остановимся в дальнейшем подробнее на расчетных данных процесса.

Представленный в работе [16] модельный расчет дает следующие основные технологические параметры работы плазмохимического реактора мощностью 10 МВт: диаметр реактора 0.48 м, длина 1 м, расход фосфатов 2.3 т/час, расход плазмообразующего воздуха 1777 м³/час, температура продуктов на выходе из реактора 2800°C, потери тепла в стенки реактора 13%, исходный диаметр частиц руды 80 мкм, степень извлечения P₂O₅ из сырья 94%, количество образующихся шлаков — 1.334 т/час, мольное отношение CaO:P₂O₅ в газовой фазе равно 0.3, удельные энергозатраты в пересчете на массу сырья 4340 кВт·час/т. При содержании P₂O₅ в сырье 25% эти энергозатраты соответствуют 18500 кВт·час/т P₂O₅. Если принять средние энергозатраты на производство 1 т чистого фосфора в традиционном электротермическом способе (с использованием дополнительно 1.5 т кокса и 2.8 т кварцита) равными 15000 кВт·час, что в пе-

решете на 1 т P_2O_5 составляет 6550 кВт·час, то энергозатраты в плазмохимическом способе на извлечение питательного компонента из фосфорита в 2.8 раза превышают затраты в электротермическом способе. В работе [16] не приводятся детально экономические показатели процесса плазмохимического диссоциативного извлечения фосфора из сырья. Однако, несмотря на большие энергозатраты, плазмохимический способ представляется интересным как более простой и экологически чистый, а также не расходующий дополнительно органическое сырье.

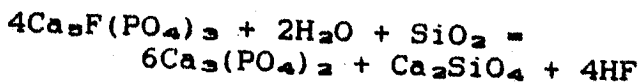
3.2. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ОБЕСФТОРИВАНИЕ ФОСФАТОВ

Снизить энергозатраты на выделение питательных компонентов из фосфатов в плазмохимическом процессе можно, если ограничиться первой стадией процесса, описанного в предыдущем разделе, т.е. обезфториванием с получением трикальцийфосфата (ТКФ) в усвояемой растениями форме.

В традиционной технологии обезфторивание фосфатов осуществляется в футерованных огнеупорными материалами вращающихся печах и в циклонных энерготехнологических агрегатах. Так, например, работающие в химической промышленности энерготехнологические циклонные установки по производству плавленных кормовых обезфторенных фосфатов используют фосфоритную муку Каратау (27.5% P_2O_5) с единичной мощностью 7-8 т/час [19]. Рудотермические фосфорные печи мощностью 48-72 МВ·А могут также применяться для обезфторивания фосфатов с производительностью по плаву 35-60 т/час.

Обезфторивание идет с достаточной полнотой

и скоростью по реакции :



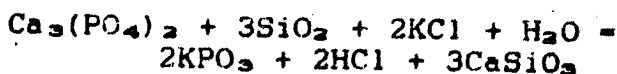
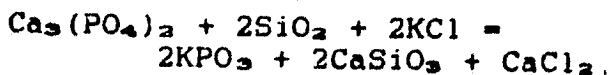
Фтористый водород выделяется в газовую фазу и поступает в систему очистки. Образующийся ТКФ можно использовать в качестве эффективного удобрения [20].

Исследованиями установлено, что при нагреве шихты на 50–100°C выше ее температуры плавления, скорость выделения фтора существенно больше, чем при спекании. По этой причине предложено проводить обесфторивание в расплаве, а для интенсификации процесса, сокращения размеров реактора, повышения степени обесфторивания и содержания лимоннорастворимой формы фосфора до 95–99% – сочетать нагрев руды природным газом и плазмотроном. В этом случае коэффициент использования энергии повышается до 60–80%, вместо 15–25% в плавильных циклонах, и в несколько раз снижается расход природного газа. При конденсации водяных паров и абсорбции HF в абсорбционной колонне образуется попутно плавиковая кислота [21].

Дальнейшее развитие этого метода, вероятно, связано с полным переходом на плазменный нагрев. Термодинамические расчеты для плазменного обесфторивания показали, что более полно этот процесс протекает в системах, содержащих как кварцит, так и воду (мольное соотношение фторapatит:кварцит:вода, = 1:1:5). В этих условиях при температуре 1900°C достигается 95% обесфторивание, энергозатраты близки к минимальным – 6МДж/кг фторapatита (1670 кВт·час/т), а отходящие газы наиболее полно очищаются от фтористого водорода [18].

3.3. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Плазмохимическая технология переработки руды позволяет получить концентрированные фосфорсодержащие удобрения в одностадийном процессе без выделения элементарного фосфора. Этот процесс — плазмохимический синтез фосфатов щелочных металлов теоретически требует значительно меньших энергозатрат. Термодинамические расчеты показали, что энергозатраты на переработку 1 кг фосруды в метафосфат калия по уравнениям реакции



почти в десять раз меньше (0.25 — 0.41 кВт·час) чем при плазменной диссоциации руды.

Экспериментально было найдено, что удельные затраты (за вычетом теплопотерь) заметно выше расчетных и составляют 5.1 кВт·час/кг KPO_3 или в пересчете — 3.1 кВт·час/кг P_2O_5 , что, однако меньше, чем при использовании электротермического способа (6.55 кВт·час/кг P_2O_5). Основным продуктом на выходе — полифосфат калия (молярное соотношение $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5=1$) с содержанием нерастворимого осадка до 3%. Соляная кислота, образующаяся в качестве побочного продукта, (концентрации 30–35%) может быть использована в других технологических процессах [23].

Таким образом, экспериментально продемонстрирована практическая перспектива предлагаемого способа для производства удобрений с удов-

летворительными экономическими показателями. К его недостаткам следует отнести невысокую степень извлечения P_2O_5 - до 70% от общего содержания, в том числе около 40% P_2O_5 выходит из плазмохимического реактора в газовой фазе (в дальнейшем образует относительно чистый продукт) и около 30% - в виде водорастворимых фосфатов, содержащихся в шлаке. Кроме того, высокая температура процесса - $4700^{\circ}C$ обуславливает большие конвективные и излучательные теплотери.

Несмотря на отмеченные недостатки, плазмохимический способ может найти применение для получения фосфорно-калийных удобрений из фосфатных руд Красноярского края и сильвинитных руд Непского месторождения с балансовыми запасами 453.5 млн. т K_2O , а также для других малых месторождений руд. Преимущества малотоннажной плазмохимии в данном случае над традиционной технологией - высокая производительность при малых капитальных затратах, малостадийность и простота технологического оформления процесса - могут проявиться в полной мере. Для сравнения отметим, что в традиционной технологии KPO_3 получают из водного раствора хлорида калия и ортофосфорной кислоты при $350 - 450^{\circ}C$ с образованием KH_2PO_4 как промежуточного продукта.

При плазмохимическом одностадийном синтезе фосфорсодержащих удобрений в качестве щелочного реагента, связывающего фосфор в усвояемую растениями форму, можно использовать и непосредственно тот самый кальций, который содержится в исходной руде. При этом продукт представляет собой удобрение, в котором более половины фосфора связано в виде полифосфатных анионов, с хорошими агрохимическими свойствами. Эксперименты в плазме на модельных смесях показали, что достаточно полное взаимодействие

реагентов (94–99%) при температуре 400 – 1700°C происходит за время около 1 мсек с образованием конденсированных фосфатов [24 – 26].

В других исследованиях [27], проведенных на лабораторной (мощность 30 кВт) и опытной (200 кВт) установках, было показано, что в технологическом режиме без закалки (резкого охлаждения с целью подавить обратные реакции) продуктов диссоциации природных фосфатов основным продуктом являются конденсированные фосфаты кальция – плазмофос. Найдено, что около 85% фтора удаляется из руды при 700°C, а остальной фтор – при более высокой температуре. Лимоннорастворимая доля фосфора в продукте составляет около 70%. Эти данные чрезвычайно важны, так как они получены в опытах с реальной рудой, а не с модельной смесью.

3.4. СИНТЕЗ НИТРИДА ФОСФОРА

В будущем, вероятно, может оказаться перспективным плазмохимический способ получения высокконцентрированных азотно-фосфорных удобрений на базе нитрида фосфора с мольным соотношением N:P = 0.9–1.7. Опыты с бактериальной переработкой нитрида фосфора показали возможность перевода содержащихся в нем азота и фосфора в усваиваемые растениями формы. Это открывает пути к применению нитрида фосфора в качестве безбалластного концентрированного медленнодействующего удобрения. Хорошие удобрения представляют собой и аммонийные соли фосфорных кислот, которые образуются при гидролизе нитрида фосфора водяным паром при 180–220°C.

Термодинамические расчеты показали [28, 29], что при высоких температурах в азот-

ной среде из паров фосфора синтезируется мо-
нонитрид фосфора -PN , а наиболее устойчив при
нормальных условиях — пентанитрид фосфора —
 P_3N_5 , который при нагревании выше 1000°C раз-
лагается на мононитрид и азот. Оптимальны для
синтеза PN температура 2970°C , давление 1 атм
и соотношение $\text{N:P} = 1:1$. В этом случае содер-
жание PN в газовой фазе достигает 26%, до 30%
фосфора остается в газовой фазе, полная сте-
пень использования фосфора не превышает 27%.
Увеличивая соотношение N:P , можно добиться бо-
лее полной переработки фосфора, однако концен-
трация нитрида фосфора в выходящем из реактора
газе при этом снижается. Понижение температуры
($T < 1700^\circ\text{C}$) приводит к образованию пентанитри-
да фосфора по реакции:



Температура конденсации мононитрида равна
 1177°C . Ниже 800°C практически весь мононит-
рид переходит в пентанитрид. Расчеты показыва-
ют, что минимальные энергозатраты плазмохими-
ческого синтеза нитрида фосфора $3.26 \text{ кВт}\cdot\text{час/кг}$
 P_3N_5 (или в пересчете на каждый компонент
 $- 2.64 \text{ кВт}\cdot\text{час/кг P}_2\text{O}_5$ и $7 \text{ кВт}\cdot\text{час/кг N}$) — до-
стигаются при температуре синтеза 2200°C и со-
отношении $\text{N:P}=2:1$ (давление 1 атм). Однако в
эксперименте пока получены гораздо худшие ре-
зультаты: объемные концентрации мононитрида на
выходе из реактора не превышают 1.7%, а энер-
гозатраты более, чем на порядок, выше расчет-
ных. По-видимому, целевой синтез пентанитрида
фосфора в плазме пока экономически невыгоден
для агрохимических целей. В то же время, стоит
рассмотреть возможность его получения в качес-
тве побочного продукта в другом плазмохимичес-
ком технологическом процессе, например, в про-
изводстве элементного фосфора, без дополни-
тельных энергетических затрат.

3.5. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА

Красный фосфор — неядовитая модификация элементарного фосфора, который получается из желтого фосфора при его нагревании без доступа воздуха при 250–300°C. Он может быть использован в качестве медленнодействующего сверхконцентрированного фосфорсодержащего удобрения с концентрацией питательных веществ до 22,9% (в пересчете на P_2O_5). Непосредственно внесенный в почву красный фосфор окисляется медленно и вначале (5–6 мес) является недоступным растениям. Эффективность красного фосфора повышается при использовании катализаторов, ускоряющих процесс окисления, например, меди в форме медного купороса [31]. Вегетационные опыты показали, что добавка меди к красному фосфору повышает его доступность растениям и делает его эффективным даже в год внесения, в дальнейшем эффективность фосфора как удобрения продолжает расти [32]. Степень использования фосфора растениями из такого сверхконцентрированного удобрения значительно выше, чем из удобрений, используемых в настоящее время, а расходы на его внесение — ниже. Например, при обычной дозе внесения 60 кг/га P_2O_5 на 1 га пашни необходимо вывезти 300 кг простого суперфосфата или 130 кг двойного суперфосфата, или 26 кг красного фосфора.

В настоящее время в СССР элементарный фосфор не используется в качестве удобрения из-за высокой стоимости и из-за явно недостаточного его производства. Оптовая цена желтого фосфора (технического) достигает 1100 руб/т [3]. Более внимательный анализ показывает, что с учетом

затрат на транспортировку, хранение и внесение в почву, а также ввиду очевидных преимуществ экологического характера (отсутствие вредных и балластных веществ, слабая водорастворимость, препятствующая быстрому вымыванию из почвы), внесение красного фосфора может оказаться выгодным. Проблема с его производством на местах может быть решена с помощью плазмохимии.

Известно [33], что восстановление природных фосфатов газообразными углеводородами в плазме протекает со скоростью, существенно превышающей скорость аналогичного процесса в электротермических печах, а технологическое оформление процесса может обеспечить его большую экологическую чистоту, т.к. отсутствует стадия агломерации сырья, которая дает заметное число газовых выбросов, минуя систему очистки, нет самоспекающихся электродов и, соответственно, выделений от них канцерогенных веществ, удельная мощность плазмохимического реактора больше в 10-100 раз, и во столько же раз может быть снижен его объем по сравнению с рудотермической печью. Проще решаются вопросы герметизации установки и устранения неконтролируемых выбросов. Да и сам газообразный органический восстановитель содержит меньше балластных и вредных компонентов, чем применяемый в настоящее время кокс.

Следует еще раз подчеркнуть, что плазмохимические процессы получения не только элементарного фосфора, но и всех остальных видов фосфорсодержащих удобрений имеют, как минимум, два явных преимущества перед традиционной технологией: более высокую экологическую чистоту и большую производительность при меньших капитальных затратах. Это позволяет создавать малотоннажные производства удобрений или других фосфорсодержащих целевых продуктов без привязки к крупным промышленным центрам или непосредственно к месторождениям.

редственно вблизи месторождений фосфатных руд.

3.6. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ И СБЕРЕЖЕНИЕ ЭНЕРГИИ

Обзор основных направлений энергосбережения в химическом производстве, представленный в работе [34] показывает, что 23% топливно-энергетических ресурсов безвозвратно теряются, поскольку многие технологические процессы ориентированы на максимальный выход продукции, а не на эффективное использование энергии и ресурсов. Отмечается, что улучшению положения будут способствовать введение непрерывных технологических процессов, сокращение технологической цепочки, приближение температуры реагирующих компонентов к температуре окружающей среды, утилизация вторичного тепла, которая дает дополнительную энергию в два-три раза меньшей себестоимости, чем первичная энергия. Для электротермической и плазменной технологии переработки фосфатных руд это может дать заметный экономический эффект и сделать их по стоимости продукта конкурентоспособными с кислотным способом.

Примером энергосберегающей технологии является технология плазмохимического производства азотной кислоты на месте ее потребления в качестве мелиоранта. Перспектива такого производства азотной кислоты и удобрений на ее основе определяется стоимостью кислоты (которая, в свою очередь, зависит от энергозатрат на синтез оксида азота, конверсионной эффективности абсорбционных систем), эффективностью утилизации вторичного тепла и нормами расхода кислоты для извлечения P_2O_5 из руды.

Предварительные оценки перспективности использования плазмохимической установки по пре-

изводству кислоты одновременно в качестве генератора тепла в системе теплоснабжения сельскохозяйственных объектов показывают, что процесс получения кислоты и удобрений на ее основе можно сделать рентабельным в энергонасыщенных районах. Ввиду низкого к.п.д. плазмохимического синтеза NO более 95% вводимой в газ энергии переходит в тепло, охлаждающей плазмотрон и реактор. воды. Использование этого тепла для обогрева жилых и производственных помещений дает возможность существенно снизить себестоимость продуктов. Даже при энергопотреблении 25–30 кВт·час/кг NO, что примерно вдвое превышает достигнутый сегодня уровень на установках относительно большой мощности (1 МВт, [35]), себестоимость получаемой HNO_3 с учетом всех приведенных затрат падает с ростом единичной мощности плазмохимического агрегата и при непрерывной работе в течение года без утилизации тепла составляет 94 руб/т, а с полной утилизацией – 12 руб/т, в то время, как товарная стоимость HNO_3 , произведенной традиционным аммиачным способом, составляет 40 руб/т. Использование плазмохимической азотной кислоты для извлечения фосфора из фосфатных руд малых месторождений делает рентабельным производство комплексных азотно-фосфорных удобрений прямо на месте их потребления [36]. Следует отметить и возможность существенного сокращения энергозатрат на получение NO путем перехода к неравновесным разрядам в азотокислородной смеси [37].

4. НОВЫЕ НЕПЛАЗМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Описанные в предыдущем разделе плазменные технологии требуют более высокого по своему уровню оснащения технологического оборудова-

ния: плазмотронов и плазмохимических реакторов из стойких материалов для отдельных узлов, обладающих к тому же высокой электрической прочностью; сложных источников электропитания на большие мощности, серийное производство которых пока еще не налажено в требуемых количествах; ЭВМ и периферийных устройств к ним для автоматизации технологических процессов, так как скорости химических реакций, а, соответственно, скорости возможных изменений режимов измеряются долями секунды, и контроль человека за ними становится невозможен. В результате внедрение плазмохимии в производство удобрений сдерживается технологической отсталостью в сфере производства новых материалов, аппарато- и приборостроения. Именно по этой причине возможно отставание СССР в области плазмохимической технологии, хотя научные разработки для многих технологических процессов (например, термического разложения фосфатов или синтеза окислов азота) были проведены с заметным опережением. Ясно, что в ближайшее время плазмохимия не в состоянии оказать заметное революционизирующее влияние на технологию производства удобрений.

С другой стороны, огромный накопленный промышленный потенциал можно использовать с большей эффективностью, если будут найдены новые технологические решения в рамках старого аппаратного оформления или решения, ориентированные на использование доступных узлов и агрегатов.

4.1. МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ

Среди различных способов переработки низкосортного фосфатного сырья особый интерес ввиду простоты аппаратного оформления и ма-

лостадийности процесса представляет метод механической активации измельченной руды, приводящий к изменению ее структуры и реакционной способности. Активация осуществляется в измельчительных аппаратах-активаторах с высокой кинетической энергией мелющих тел или самого измельчаемого материала. Возникающие при этом в обрабатываемых веществах большие механические напряжения и их релаксация сопровождаются как сильными нарушениями и преобразованиями структуры, так и химическими взаимодействиями.

Наметилось два пути использования механоактивации для получения фосфорсодержащих удобрений [38]: механическая переработка, в процессе которой происходят химические реакции между фосфатной рудой и вводимыми реагентами и безреагентная механоактивация фосфатных руд.

Изучение эффекта активации фосфатных руд наиболее крупных месторождений Европейской части СССР, Средней Азии, МНР, Марокко, а также фосфатных руд Сибири и Дальнего Востока, признанных некондиционными для традиционных технологий, показали принципиальную возможность переработки любого типа руд механохимическим методом. Выявлено влияние минералов — примесей на механические свойства фосфатных руд и характер их взаимодействия с фосфатами в ходе активации. Обработанные на активаторах центробежно-планетарного типа фосфаты содержат до 80-100% фосфора в лимоннорастворимой форме и до 50-80% — в цитратнорастворимой. Это расширяет сферу использования получаемых удобрений на различных типах почв и позволяет получить удобрительный эффект, не уступающий суперфосфату [39].

В работе [40] представлены данные исследований свойств фосфоритов (Житомирская область) после механической активации и определены возможности использования их в качестве удобре-

ния. На основании экспериментов сделан вывод о высокой агрохимической эффективности активированных фосфатов, которые при той же дозе внесения повышают урожайность гречихи по сравнению с суперфосфатом на 1.2-1.5 ц/га.

"Мокрая" механическая активация природных фосфатов в растворе жидкофазных азотосодержащих солей (например, NH_4NO_3) оказывает положительное влияние на глубину механохимических превращений фосфатов [41]. Практически вдвое (с 50 до 96%) возрастает доля лимоннорастворимого фосфорного ангидрида при активации в растворе нитрата аммония по сравнению с активацией в воде или сухой активацией. Приведенные затраты на получение 1 т P_2O_5 в усвояемой форме из чилисайского фосфоритов с помощью механохимической технологии составили 398 руб., энергозатраты - 100-200 кВт·час на тонну продукта. Судя по результатам исследований, активированная мука в большинстве случаев питательнее для растений в первые годы внесения, чем обычная фосфмука.

4.2. ТЕРМИЧЕСКОЕ СПЕКАНИЕ ФОСФАТОВ

Под термическими фосфатами в традиционной химической технологии принято понимать фосфаты, получаемые спеканием или сплавлением их с различными добавками (кремнеземом, известняком, фосфорной кислотой), плавленные магниевые фосфаты (фосфаты, сплавленные с силикатом магния или доломитом), термофосфаты (сплав с щелочными соединениями). К этой же группе удобрений относят метафосфат кальция и фосфатные шлаки сталеплавильного производства - мартеновские и томашлаки [7].

В Советском Союзе производство термофосфатов не налажено из-за дефицита соды [3] а в

качестве удобрений из всех видов термических фосфатов применяют только шлаки сталеплавильного производства. Причем их приготовление сводится к простому дроблению и помолу. Негативное влияние таких удобрений на экологию рассмотрено в следующих разделах.

Магнийевый плавленный фосфат в ряде стран используют как магниевое и фосфорное удобрение. Он может быть получен в любой плавильной печи. В Бразилии построено 5 установок по его производству общей мощностью 110 тыс. т/год. Производство магниевых плавленных фосфатов организовано в Японии. Плавление производят в электропечах при 1350°C.

В термических фосфатах P_2O_5 содержится в лимонно- и цитратнорастворимых формах. Продукты щелочно-термической обработки природных фосфатов в измельченном виде являются высокоэффективными удобрениями, особенно для кислых почв, а также почв, бедных известью. Они оказывают подщелачивающее действие на почву и в ряде случаев более эффективны, чем суперфосфат. В термофосфатах, полученных из природных руд, отношение кальция к фосфору, как правило, такое же, как и в исходном сырье. По этой причине их производство не сопровождается образованием отходов.

Основной эффект термической переработки природных фосфатов заключается в разрушении кристаллической решетки фторapatита и образовании усвояемой растениями α -модификации трикальцийфосфата. Неусвояемая кристаллическая β -модификация устойчива при температуре ниже 1180°C. Предотвратить переход в нее можно быстрым охлаждением фосфатов. При высокой температуре фтор и диоксид углерода, содержащийся в карбонатной составляющей породы, переходят в газовую фазу и удаляются из удобрения. Если CaO присутствует в реакции в избытке, то наря-

ду с трикальцийфосфатом $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ образуется тетракальцийфосфат $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Уменьшить содержание кальция в конечном продукте можно сплавлением природных фосфатов с содой и кремнеземом. В этом случае протекает реакция замещения CaO на Na_2O . Замещенный кальций взаимодействует с кремнеземом, превращаясь в ортосиликат кальция. Образующиеся фосфорсодержащие соли щелочных металлов растворимы в лимонной кислоте и в цитрате аммония.

Производство термофосфатов аналогично производству портландцемента. Природный фосфат дробят и размалывают до 0.15–0.20 мм, смешивают с необходимым количеством щелочной соли, песком и полученную шихту подают во вращающиеся печи, работающие по принципу противотока. Обычно температуру поддерживают в пределах 1100–1250°C. После пребывания в зоне спекания в течение 30–60 мин. материал выходит в виде мелкого клинкера, его охлаждают и измельчают. Необходимо подчеркнуть, что в данном случае используется широко распространенное оборудование цементного производства, и при наличии сырья основным сдерживающим фактором, который проявился в цементной промышленности, будет загрязнение окружающей среды отходящими газами и пылью. Заманчиво, выделяя из руды избыточный кальций и примеси, использовать их в производстве вяжущих веществ, делая технологию производства концентрированных удобрений безотходной.

4.3. ТВЕРДОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФОСФОРА ИЗ РУДЫ

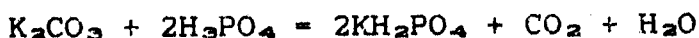
Традиционный промышленный электротермический способ производства элементарного фосфора

как отмечено в работе [42], не позволяет перерабатывать мелкие фракции фосфоритов с малым содержанием P_2O_5 . Это стимулировало авторов указанной работы на поиск альтернативного способа переработки. Был предложен твердофазный способ извлечения фосфора: шихту, представляющую собой смесь фосфорита и флюса (SiO_2 - 50%, Al_2O_3 - 37.5%) при температуре 1173-1220°C, продували природным газом. Степень восстановления P_2O_5 достигала при этом 90% (без флюсующих добавок - 12%) за 120-180 минут. Степень использования метана - 80%. Большая длительность процесса восстановления объясняется твердофазным характером реакций. Ускорить процесс увеличением температуры не удастся из-за спекания и оплавления фосфорита, в результате чего уменьшается его реакционная поверхность и увеличивается сопротивление диффузному проникновению метана в зерна руды.

4.4. ПОЛУЧЕНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ

К конденсированным фосфатам относятся продукты термической дегидратации ортофосфатов и реакции взаимодействия различных солей с полифосфорными кислотами [43]. Они характеризуются чрезвычайно высокой концентрацией питательных веществ. Так, полиметафосфат калия $(KPO_3)_n$ и аммония $(NH_4PO_3)_n$, содержащие 95% и 87% питательных веществ соответственно, представляют собой высококонцентрированные безбалластные удобрения. Полиметафосфат калия водонерастворим, поэтому питательные вещества медленно переходят в почву, что особенно важно при удобрении почв под поливные культуры, имеющие длительный вегетационный период. Наиболее перспективен способ получения полиметафосфата

по следующей схеме:



По данным [43] дегидратацию в соответствии с последним уравнением проводили в низкотемпературном (350 – 500°C) и высокотемпературном (810 – 990°C) режимах. Для изменения физических свойств вводили добавки гидролизного лигнина и древесных опилок (0.1–5% масс.).

Полифосфаты кальция, также используемые как удобрения, получают путем термической дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ или суперфосфата при температурах 150 – 350°C. Полученные продукты имеют очень высокую механическую прочность.

Следует отметить, что полимерные фосфаты занимают особое положение среди фосфорсодержащих удобрений. Они характеризуются не только высоким содержанием P_2O_5 , но и специфическим поведением в системе "почва – удобрение – растение". В частности, фосфор полифосфатных туков даже в цитратнорастворимой форме оказывает на урожай и качество продуктов в первый год внесения такое же влияние, как водорастворимый суперфосфат. Действие его продолжается два – три года. Коэффициент использования фосфора у полифосфатных удобрений в 1.5 – 2 раза выше, чем у ортофосфатных удобрений типа суперфосфата [44]. Это вызвано тем, что часть фосфора удобрений связывается с содержащимися в почве соединениями алюминия в нерастворимые комплексы, другая часть вследствие глубокого гидролиза превращается вновь в соединения типа апатита или гидроксилapatита. Кроме того, значительная часть фосфора в виде ортофосфорной

кислоты, образующейся в результате гидролиза удобрений, в форме кислых ортофосфатов адсорбируется глинистыми материалами почв. Наконец, одна треть фосфора вымывается почвенными водами и мигрирует в моря и океаны. Для полифосфатов все эти негативные факторы проявляются в меньшей степени.

В настоящее время основное внимание уделяется удобрениям на основе полифосфата аммония как концентрированным азотнофосфорным удобрениям. Интерес представляют полифосфат мочевины (17% N и 52% P_2O_5), где можно получать заданные отношения N и P_2O_5 . Сплавлением мочевины с монокалийортофосфатом или полифосфатом калия можно получить высококачественное удобрение, содержащее в сумме от 60% до 81% питательных веществ (азота, фосфора, калия). К недостаткам следует отнести то, что процессы получения полифосфатов строятся на комбинированном кислотнотермическом разложении исходного сырья фосфорной кислотой и требуют специфического аппаратного оформления. Это сдерживает их широкое промышленное производство.

4.5. ПРОИЗВОДСТВО СУСПЕНЗИОННЫХ УДОБРЕНИЙ В США

Среди капиталистических стран США является крупнейшим производителем и потребителем минеральных удобрений. Их доля в 1983 году составляла 26.5% в производстве и 24.7% в потреблении минеральных удобрений. Страна играет также ведущую роль в области разработок и исследований новых технологических процессов, создания новых прогрессивных видов минеральных удобрений [45].

Крупнейшим научно-исследовательским центром страны является Tennessee Valley Authority

(TVA) (штат Алабама). Это государственная организация, в задачу которой входит разработка новых технологических процессов, создание новых видов удобрений, испытание их в полевых условиях, организация поставок удобрений, а также оказание консультативной и технической помощи производителям и потребителям удобрений в различных районах США. По процессам, разработанным TVA, в настоящее время в США получают 64% общего объема удобрений и примерно 30% в других капиталистических и развивающихся странах. Значительное внимание TVA уделяет повышению эффективности азотных удобрений, в частности, исследованиям в области медленнодействующих форм. В производстве фосфорных удобрений исследуется возможность применения низкосортных фосфоритов. В последние годы основное внимание TVA уделяет вопросам технологии и экономики производства суспензионных удобрений, в первую очередь, замене дорогостоящей суперфосфорной кислоты и полифосфата аммония (ПФА) на ее основе стандартной экстракционной ортофосфорной кислотой или твердыми продуктами ее аммонизации, а также снижению энергопотребления в производстве удобрений.

В начале 70-х годов TVA начала выпускать суспензионные жидкие удобрения (СЖУ), характеризующиеся более высокой концентрацией питательных веществ по сравнению с прозрачными растворами. По агрохимическому действию они практически равнозначны твердым удобрениям. Основным преимуществом жидких удобрений является удобство обращения с ними, так как хранение, транспортировку, смешение и внесение их в почву легко механизировать. Исчезают проблемы слеживаемости и пылевыведения. Одновременно с жидкими удобрениями можно вносить в почву микроэлементы и гербициды. (Применительно к нуждам сельского хозяйства СССР внедрение таких

удобрений позволило бы полностью отказаться от тяжелого ручного труда, тем более, что у нас в стране, как и в США уже имеется техника и технология внесения жидких удобрений, например, аммиака).

Вероятно, по этой причине основное внимание в последние годы TVA уделяет вопросам технологии и экономики производства СЖУ. Уже сейчас ей удалось добиться того, что СЖУ и твердые удобрения имеют одну и ту же стоимость. Большое промышленное значение в производстве СЖУ имеет использование твердых фосфатов аммония: моноаммонийфосфата (МАФ) и диаммонийфосфата (ДАФ). Применение их выгодно для отдельных районов, когда возможно приготовление из них суспензий недалеко от места внесения удобрений. Затраты на доставку единицы массы P_2O_5 в твердых промежуточных удобрениях на место потребления существенно меньше. Их легко затем превращать в суспензии с помощью достаточно простого, периодически работающего оборудования. TVA проводит исследования с целью замены моноаммонийфосфата на полиаммонийфосфат, полученный из экстракционной фосфорной кислоты. Из ПФА можно приготовить более концентрированные СЖУ и с меньшими затратами, так как он легче растворяется в воде. К тому же СЖУ из ПФА имеют низкую температуру замерзания ($-20^{\circ}C$), что позволяет хранить их в зимний период в районах с холодным климатом.

Разработка производительных и экономичных химических реакторов — главная забота TVA при производстве ПФА. Получение каждого нового вида суспензий должно сопровождаться поиском оптимальных конструктивных решений, направленных на достижение необходимого уровня полифосфатной формы P_2O_5 в готовом продукте. Основная проблема в производстве СЖУ — предотвращение процесса кристаллизации и выпадения крис-

таллов при повышении концентрации P_2O_5 и понижении температуры. В результате TVA удалось разработать процесс получения СЖУ марки 11-39-0 (процентное содержание N, P_2O_5 , и K_2O соответственно) с температурой заморзания - $21^{\circ}C$. Это СЖУ получают из сухого промежуточного продукта - гранулированного ПФА.

Обычно для СЖУ в качестве исходного продукта берут ТФК, поскольку она содержит меньше примесей. С другой стороны, ЭФК является более экономичным сырьем, хотя на ее основе труднее получить концентрированный продукт. При аммонизации фосфорной кислоты образующиеся в результате реакции продукты (главным образом МАФ) и выпадают в осадок. Примеси солей металлов при $pH = 5,5$ образуют аморфные соединения, повышающие вязкость и снижающие текучесть суспензий. TVA преодолела эти трудности и уже в 1974 году из неочищенной ЭФК, полученной разложением флоридских фосфоритов на установке производительностью 18 т/час, получила СЖУ стандартной марки. Недостаток этой суспензии - относительно высокая температура заморзания ($-7^{\circ}C$). Однако и эту трудность впоследствии удалось преодолеть. Предельная температура хранения понижена до $-18^{\circ}C$.

TVA разработала технологию получения целого ряда калий- и серосодержащих СЖУ, характеризующихся хорошими физическими свойствами и относительно низкой вязкостью. В последние годы ведутся исследования по расширению производства удобрений из неочищенной ЭФК с повышенным содержанием примесей и применению различных глин в качестве суспендирующего агента. По данным TVA производство СЖУ на базе одного из малых месторождений фосфатов выглядит следующим образом. Термическим или кислотным разложением из руды получают фосфорную кислоту (54% P_2O_5), из 1026 кг которой и 139 кг газсоб-

разного аммиака вырабатывается 1 т гранулированного ПФА марки 11-55-0, который развозится к местам потребления. Там, добавляя в 1 т ПФА 55 кг аммиака, 336 кг воды и 21 кг глины, получают 1412 кг СЖУ марки 11-39-0 с рН = 6, плотностью 1.44 г/см³, вязкостью при 0°С равной 1.4 Па·с и температурой замерзания -20.5°С. Основные трудности на этом пути - выбор наиболее оптимальной схемы производства фосфорной кислоты, обеспечение газообразным аммиаком (для автономных производств) и подавление кристаллообразования в СЖУ при высоких концентрациях Р₂О₅.

Менее концентрированные жидкие удобрения можно получить и без ПФА. Так, в лабораторных условиях и на модельной установке исследован процесс производства жидких комплексных удобрений на основе экстракционной фосфорной кислоты из рядовых руд Каратау, минуя стадию получения полифосфорной кислоты [46]. Процесс является безотходным, газообразные выбросы соответствуют предельно допустимым нормам, твердые отходы отсутствуют. Полученные жидкие удобрения содержали (в % по массе) Р₂О₅ (общ.) - (28.5-32.1), N - (8.8-11.4). Удобрения представляли собой нерасслаивающуюся при длительном хранении суспензию с температурой замерзания -21°С.

В заключение можно отметить, что применение конденсированных фосфатов, в частности, полифосфатов - практически безбалластных, медленнодействующих удобрений - возможно самый перспективный способ повышения содержания фосфора в почве в условиях ограниченности мощностей по производству и внесению удобрений. С ним может конкурировать только применение красного элементного фосфора, который по концентрации питательных веществ и по экологической чистоте превосходит конденсированные фосфаты.

5. НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИИ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ФОСФОРИТОВ

В последние годы не прекращаются исследования новых способов производства фосфорсодержащих удобрений с ориентацией на традиционную технологическую базу. В отличие от плазмохимического или механохимического способа вскрытия фосфатных руд, использование традиционных приборов и аппаратов химической технологии дает возможность реорганизовать производство фосфорсодержащих удобрений без применения новейших технологий в материаловедении, приборостроении без переподготовки специалистов.

Ниже кратко изложены результаты научных работ, которые открывают дополнительные возможности для увеличения производства фосфорсодержащих удобрений и повышения их качества.

В ряде исследований по гидротермической переработке фосфоритов установлено, что добавление небольших количеств фосфорной кислоты при 900 - 1200°C резко уменьшает содержание фтора в продукте [19], а наложение звуковых колебаний 500-2000 Гц с плотностью энергии $2 \div 5$ Вт/см² увеличивает скорость азотнокислотного и сернокислотного разложения фосфатной руды, что естественно связать с мощной турбулентацией потока кислоты вблизи частиц руды [47].

Не только кислотами, но и растворами солей (бисульфата калия, аммония, сульфата аммония и др.) можно проводить разложение фосфатов. В частности, найдено, что хорошие результаты дает применение бисульфата аммония [48]. Предложен способ, в котором при разложении фосфатного сырья серную кислоту заменяют на природное сульфатосодержащее сырье, например, глауберову соль ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) [49] или на насыщенный

раствор диоксида серы [50].

Исследования по щелочному разложению проводили для фосфоритов Каратау. Использовали раствор NaOH при 200°C (время контакта 60 мин) и процентном соотношении фосфорит:щелочь:вода = 16.6 : 54.2 : 29.2 [51]. Установлено, что щелочь разрушает кристаллическую структуру руды, в результате чего фосфор и фтор переходят в следующие соединения: Na_3PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и NaF .

Лучшие результаты были достигнуты с использованием 50%-го раствора KOH с температурой 140°C . Обнаружено, что положительное влияние на разложение оказывает присутствие силикатосодержащего вещества.

Исследуется возможность получения фосфорной кислоты путем разложения фосфатов в соляной кислоте и последующей экстракции H_3PO_4 изоамиловым спиртом. Из фосфорита с содержанием 31 - 33.5% P_2O_5 и 2.5 - 2.65% F таким путем получена 52.6% H_3PO_4 с содержанием 0.008% F, причем извлечение P_2O_5 из руды может достигать 95% [52].

Наконец, в химической технологии минеральных удобрений развиваются и совсем далекие от традиционных подходы. Так, например, изучается возможность применения ионообменных смол для сорбции загрязняющих компонентов (магния, кальция, хлора и т.д.) из растворов фосфорной кислоты или ее солей, или фиксации атмосферного азота для производства азотной кислоты с помощью энергии солнечных лучей [53]. Любопытно предложение использовать твердофазные химические реакции для получения удобрений из смеси нитрата аммония и карбамида с массовым отношением 4:1 и измельченных железо- и алюминийсодержащих фосфатов [54]. В ходе химических превращений происходит почти полная трансформация фосфатов и переход фосфора в усвояемую форму с образованием негигроскопичного и нес-

леживающегося удобрения, содержащего около 32% питательных веществ (20% N и 12% P_2O_5). Для разложения фосфатного сырья применяется даже кремнефтористоводородная кислота и фторсодержащие соли, т.е. продукты, от которых в традиционной технологии стараются избавиться для снижения концентрации F. Получены положительные результаты, однако отмечается, что использование H_2SiF_6 и фторидов сопровождается трудностью регенерации соединений фтора и высокой агрессивностью среды [19].

В работе [55] предложен способ получения сложного удобрения из фосфорсодержащего сырья путем разложения разбавленной (1-4%) соляной кислотой, фильтрацией продукционного раствора от нерастворимого осадка и последующего использования полученной смеси соляной и фосфорной кислоты для разложения второй партии сырья и т.д. Концентрация фосфорной кислоты с каждой ступенью постепенно растет, а расход HCl падает. Происходит извлечение P_2O_5 из сырья с эффективностью 99,6% и накопление его в продукционном растворе до концентрации 15-25%.

Разработан процесс получения удобрений прямым взаимодействием тонкоизмельченной фосфатной руды с SO_2 . Это позволяет "сухим" способом производить разложение фосфата путем связывания кальция в сульфат кальция и высвобождение P_2O_5 в усвояемую растениями форму [56]. В ряде работ предлагается вскрытие фосфатной руды производить во взвешенном слое в потоке отходящих газов металлургических производств с содержанием SO_2 от 1 до 7% с образованием сульфата и пиросульфата кальция. В процессе экспериментов было обнаружено, что поглощение диоксида серы из газа незначительное, и этот процесс вряд ли может быть рекомендован для сочетания процессов очистки газов и производства удобрений, тем более, что в отхо-

дящих газах металлургических производств содержатся вредные компоненты, накопление которых в почве при внесении удобрения и попадания в пищевые продукты может вызвать негативные последствия.

В работе [57] предлагается способ получения комплексных удобрений путем обработки природных фосфатных руд диоксидом азота в неподвижном слое увлажненной (20% влаги) фосфоритной муки. Этот способ позволяет до 70% содержащегося в руде P_2O_5 переводить в лимоннорастворимую форму. Источником окислов азота мог бы послужить плазмохимический реактор. Преимущества такого одностадийного способа производства удобрений очевидны. Как и механоактивацию, его отличает простота, необходимая для малотоннажного производства удобрений, и относительно невысокая доля активированного фосфора. К недостаткам способа следует отнести то, что активированная окислами азота фосмука может дать заметный удобрительный эффект только на кислых почвах или в присутствии подкисляющего почву агента, например, гидролизного лигнина. Доля усвоенных фосмукой окислов азота незначительна, что существенно удорожает процесс и делает необходимыми последующие стадии очистки отходящих газов.

Перечисленные новые направления исследований вряд ли могут быть применены в ближайшее время на практике, так как требуют дополнительных изысканий в полупромышленном и промышленном масштабах. Однако каждое из них обладает определенными преимуществами, и они могут в будущем дать дополнительный толчок в развитии промышленной переработки фосфатов.

6. ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЛИГНИНА.

По установившейся традиции органические удобрения считаются экологически безопасными. Они обеспечивают способность почвы воспринимать, аккумулировать и равномерно поставлять культурным растениям воду и питательные вещества, поддерживать оптимальный водно-воздушный и санитарный режим почвы, сохраняя ее как важнейший элемент биосферы. Однако для интенсивного земледелия ресурсы естественных органических удобрений — навоза, сапропеля, пожневых и корневых остатков — явно недостаточны.

В связи с этим в районах с развитой системой деревоперерабатывающих предприятий представляет интерес использование в качестве удобрения опилок и гидролизного лигнина, являющихся крупнотоннажными отходами гидролизного производства, заметно ухудшающими экологическую обстановку в местах их хранения. Так, только один гидролизный завод дает до 50 тыс. тонн лигнина в год в качестве основного отхода производства. Известно, что продукты деструкции лигнина, образующиеся в почве в результате микробиологического воздействия, играют активную роль в метаболизме растений и микроорганизмов [58]. Доказана активная роль лигнина в образовании гумусовых веществ. Предварительная химическая деструкция лигнина до низкомолекулярных веществ, сопровождающаяся появлением дополнительного количества гидроксильных и карбоксильных групп, способствует сокращению сроков гумификации.

Положительное действие лигнина как удобрения проявляется в улучшении физических свойств почвы и условий развития сапрофитных грибов, создании рыхлого приповерхностного слоя, обеспечивающего нормальный водно-воздушный обмен. Внесение лигнина активизирует процессы нитри-

фикации в почве. Кроме того, гидролизный лигнин содержит более 25 химических элементов, которые необходимы для роста и развития растений.

Возможность использования лигнина и продуктов его модификации во многом определяется их адсорбционными свойствами, что создает условия для удержания питательных веществ и их постепенного выделения.

Во многих случаях лигнин можно рассматривать не только как пористый адсорбент, но и как вещество, способное к образованию комплексных соединений с другими видами удобрений. Особое значение эти свойства имеют при удерживании соединений азота, которые быстро вымываются в случае использования обычных минеральных удобрений.

Большое количество исследований посвящено изучению биологически активных веществ и удобрений из лигнина, модифицированного окислами азота, азотной кислотой и азотно-кислотной вытяжкой из фосфоритов. В последнем случае получается богатое азотом и фосфором гумусоподобное удобрение. Разработан метод дробного окисления гидролизного лигнина азотной кислотой и технический регламент получения новых биологически активных продуктов — киноидных нитрополикарбоновых кислот (ХНПК), реализованный на опытно-промышленной установке Андиганского гидролизного завода. Многолетние исследования показали, что ХНПК и их соли при концентрации 50–100 мг/л, введенные в корневую массу растений, увеличивают урожайность ряда овощных культур и картофеля на 15–20%. При этом содержание хлорофилла в наземной части растений увеличивается в 1.5–2 раза.

Основная причина отсутствия крупнотоннажного производства органо-минеральных удобрений

(ОМУ) в СССР заключается в экономической нерентабельности их транспортировки на большие расстояния из-за низкой концентрации в них минеральных питательных веществ (10-12%). В этой связи перспективным выглядит создание производств ОМУ вблизи мест их потребления и, одновременно, вблизи источников органического сырья (угля, отходов деревоперерабатывающей и медико-биологической промышленности, торфа, ила или бытовых отходов). Содержание фосфора или калия в этой органике, как правило, мало (0.1-1% мас.), и для повышения концентрации питательных веществ необходимо использовать дополнительное минеральное сырье. Разработан ряд технологических процессов получения ОМУ с относительно высоким содержанием неорганики. В первую очередь, фосфора и азота.

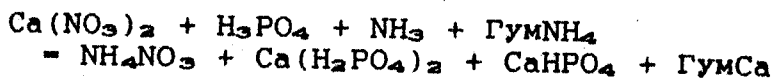
Пожалуй, простейшим с точки зрения производства фосфорорганическими удобрениями является смешанное ОМУ на основе гидролизного лигнина и фосмуки. При смешивании водной суспензии активированного гидролизного лигнина и фосфоритной муки происходит взаимодействие лигнина с фосфатом, вероятно, за счет связывания кальция фенольными гидроксильными лигнина и превращения трикальцийфосфата в дикальцийфосфат [59]. Присутствие следов серной кислоты в лигнине способствует переходу фосфора в подвижные формы. Недостаток этого удобрения — низкая степень извлечения фосфора в усвояемую форму и недоступность для растений основной массы органики, содержащейся в лигнине. Тем не менее лигнин является самым перспективным для ряда районов страны источником органического питательного вещества.

Обычно ОМУ, получаемые нитрованием гидролизного лигнина азотной кислотой, скислами азота, обработкой торфа аммиаком, смешением органического сырья (торф, бурый уголь и др.)

с готовым минеральным удобрением (суперфосфат, аммиачная селитра и др.), имеют небольшую сумму питательных веществ (7-12%). Это значительно повышает затраты труда и средств на их производство, хранение, транспорт и внесение в почву. Способ получения концентрированного ОМУ из гидролизного лигнина и продуктов азотнокислотного разложения фосфоритов Каратау предложен в работе [61]. Лигнин предварительно окисляется избыточной азотной кислотой, содержащейся в азотнокислотной вытяжке (АКВ). Последующая аммонизация АКВ в присутствии продуктов окисления лигнина (связующим агентом ионов кальция служит в основном щавелевая кислота) позволяет достичь усвояемости P_2O_5 вплоть до 97 - 98%. В результате окислительно-гидролитического действия азотнокислотных растворов на лигнин (HNO_3 :лигнин = $0.44 \div 2.2$, H_2O = $32 \div 56\%$) образуются водорастворимые поликарбоновые кислоты с хинонидной структурой, которые в малых дозах (3-5 кг/га) являются активными стимуляторами роста растений. Твердый остаток лигнина значительно улучшает физико-химические свойства сложного удобрения.

В тех сельскохозяйственных районах, где гидролизный лигнин отсутствует в достаточных количествах, ОМУ можно получать на базе другого органического сырья, например, низкосортного угля с большим содержанием гуминовых кислот, древесных опилок, торфа, бытовых органических отходов. В большинстве случаев это улучшает питательные свойства неорганических компонентов удобрений. Например, известно, что при азотнокислотном разложении фосфатов с высоким соотношением $CaO:P_2O_5$ образуются неусвояемые формы фосфата кальция (см. раздел 2.3). В работе [60] предложено вводить гумат аммония в азотнокислотную вытяжку при одновременной ее аммонизации до $pH = 4.5-4.7$.

Это связывает часть ионов кальция в виде гумата кальция (ГумСа) по следующей схеме:



Гумат кальция не является балластом, входя в органический питательный комплекс. Почти 97-98% P_2O_5 остается в усвояемой форме. Технологический процесс можно описать следующим образом: в аммонизатор, снабженный механической мешалкой, подается АКВ и расчетное количество гумата аммония ($\text{ГумNH}_4:\text{CaO} = 1:1$). Одновременно подается аммиак до значений pH = 4.5-4.6, после чего пульпа перемешивается в течение 2-х часов при 40°C, загустевшая пульпа поступает в гранулятор и затем сушится при 80°C до содержания влаги 8-10%.

Исследованию процесса получения органоминерального удобрения на основе азотнокислотной переработки фосфатов в присутствии бурого угля и торфа посвящена работа [62]. Аммонизацию АКВ проводили в присутствии бурого угля без предварительного выделения из него гуминовых кислот. На снижение ретроградации P_2O_5 сказывалось не только образование гуматов кальция, но и сорбционные свойства бурого угля. Установлено снижение ретроградации P_2O_5 в почвенных условиях в сравнении с эквивалентной смесью минеральных удобрений на 25% и повышение усвояемой доли P_2O_5 с повышением концентрации NH_4OH от 5 до 25%. Причем водорастворимого P_2O_5 содержится до 50% при доле усвояемого P_2O_5 - 95-98% от общего содержания фосфора.

Оригинальная технология производства фосфорорганического удобрения из отходов деревоперерабатывающей промышленности предложена в работе [63]. Для разложения фосфатной руды ис-

пользуются органические кислоты, содержащиеся в коре деревьев, торфе, опилках, отходах производства целлюлозы и даже в твердых органических бытовых отходах. Органическое вещество загружается в реактор, где при температуре 40–120°C и давлении 16–22 атм происходит его разложение. В другом реакторе в это время идет термообработка измельченной (0.02–1мм) фосфатной руды при оптимальной температуре 400–500°C. Затем органический материал и фосфат (весовое отношение 0.15–0.5) смешиваются и при температуре 90°C, давлении 20–50 атм в течение 10–60 минут реагируют друг с другом. В результате до 90% фосфора в руде переходит в усвояемую растениями форму (монокальцийфосфат). Полученный продукт охлаждается, для нейтрализации оставшихся кислот может быть добавлена древесная зола или аммиак. Масса гранулируется с опудриванием золой, и удобрение готово к употреблению. По утверждению автора работы описанный процесс имитирует природное разложение фосфатов, а с учетом того, что он использует отходы, предлагаемый способ представляет интерес как с точки зрения экологии, так и экономики.

7. ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА УДОБРЕНИЙ

Ниже представлены несколько путей повышения качества удобрений, т.е. снижения себестоимости их перевозки, хранения, внесения в почву, а также себестоимости прибавки урожая в результате их применения.

Капсулирование удобрений позволяет снизить непродуктивные потери питательных веществ в удобрениях, коэффициент использования которых в настоящее время крайне

низок. Азотные удобрения теряют в почве до 40-65% своих питательных веществ, калийные - 20-40%, фосфорные - 50-90% [6,64]. Нанесение на гранулы защитного слоя из смолы, полиэтилена, полипропилена и других инертных в агрохимическом отношении веществ или агрохимических активных соединений (серы, фосфатов, мочевино-формальдегидных веществ) резко снижает скорость растворения минеральных компонентов внутри гранулы и обеспечивает их равномерное поступление в корневую систему. Разработано предложение использовать для капсулирования карбамидные смолы определенной марки, как наиболее доступные и дешевые. Они являются технологичными при нанесении их на поверхность, быстро затвердевают в присутствии отвердителей или при нагреве в течение 1-5 мин. При этом увеличивается не только время вымывания веществ, но и прочность гранул. Расход смолы - 3-9% от массы удобрения.

Предложены способы получения медленнорастворимого удобрения путем покрытия гранул пленкой кляказина, олиолефина и спеканием неорганического порошкообразного материала. Последний способ, вероятно, наиболее приемлемый для практики, если в качестве неорганического материала используется сырье, содержащее питательные вещества для растений.

Удобрения с программируемыми свойствами, как и капсулированные удобрения, повышают коэффициент использования содержащихся в них питательных веществ и тем самым - обеспеченность сельского хозяйства в фосфоре при неизменных объемах переработки фосфатных руд. Одним из примеров удобрения с программируемыми свойствами является активированный фосфат (суперфос). Получают его при обработке фосфоритной муки фосфорной кислотой,

взятой в количестве в 2-8 раз меньше нормы, используемой при переработке фосмуки в двойной суперфосфат. Активация фосфорита приводит к разрушению карбонатов и части апатита с образованием некоторого количества растворимых фосфатов. Это обеспечивает растения фосфором в начальный период вегетации. Предполагают, что при активации происходит также переход кристаллической структуры неразложившейся части апатита в аморфную либо ослабление химических связей и изменение параметров кристаллической решетки, в результате чего апатит приобретает способность медленно растворяться в почве [65]. Внедрение суперфоса в производство позволит значительно сократить расходы фосфорной и серной кислот. Так, для производства 1 т P_2O_5 расход фосфорной кислоты сокращается примерно на 65% по сравнению с производством аммофоса. В процессе активации образуется монокальцийфосфат, содержание апатита уменьшается на 27-44%, при этом содержание лимоннорастворимого P_2O_5 достигает 60-65%, водорастворимого P_2O_5 - 50-60%.

Введение в расплав нитроаммофоса гипса, обожженного при 140 - 180°C в количестве 4-5% и воды - 1-3% с последующей грануляцией расплава, позволяет получить гранулированное удобрение, скорость растворения которого в воде замедляется в несколько раз [66].

Удобрения с микроэлементами (В, Zn, Mn, Mo, Cu, Co и др.) не только повышают урожай, как показала многолетняя практика сельскохозяйственного производства в СССР и за рубежом, но и улучшают качество сельскохозяйственной продукции (возрастает содержание сахара, крахмала, жиров, витаминов), а также устойчивость растений к неблагоприятным погодным условиям, поражению болезнями,

вредителями и т.д. I присутствием микроэлементов растения значительно эффективнее используют азотные, фосфорные и калийные удобрения. Однако уровень производства удобрений с микроэлементами до настоящего времени не удовлетворял потребность в них сельского хозяйства. В промышленном масштабе выпускается только простой и двойной суперфосфат с бором и бромагние-вые удобрения. Удобрения с добавками цинка, меди, марганца производятся в последние два года только в виде опытно-промышленных партий [67].

Причина неудовлетворительного обеспечения сельского хозяйства СССР удобрениями с микроэлементами состоит, в основном, в том, что промышленность по производству удобрений не обеспечена качественным микроэлементным сырьем в необходимых количествах и качестве. Технические соли и кислоты с необходимым содержанием микроэлементов (борная кислота, молибдат аммония, сульфаты меди, цинка, марганца) выделяются сельскому хозяйству в очень ограниченных количествах и используются только для предпосевной обработки семян. Для производства удобрений с микроэлементами сельскому хозяйству выделяется только борная кислота.

Авторы работы [67] видят резерв микроэлементов для сельского хозяйства в промышленных отходах, в основном, металлургических производств. Вероятно, в этом нашла свое отражение политика в области распределения сырьевых ресурсов в СССР, когда нуждам сельского хозяйства и охране окружающей среды отводилась второстепенная роль. Существует, однако, другая возможность получения микроэлементных добавок в удобрения.

Подробно действие микроудобрений на урожайность различных культур описано в работе [71]. Там же приведена и средняя норма внесения эле-

ментов - 1 кг/га. Потребность в микроэлементах примерно в 100 раз меньше потребности в макроэлементах. Вместе с тем, например, средняя прибавка к урожаю от внесения меди в указанном количестве составляет около 1 т зерна. Стоимость зерна по относительно низким ценам 1987/88 года на мировом рынке составляет 121 дол/т. [68], а стоимость 1 кг Cu по завышенным среднегодовым ценам 1987 г. составляла на Лондонской бирже металлов 1.78 доллара. Нетрудно подсчитать, что отказавшись от поставок за рубежом 10 тыс. т. меди и производя из нее микроудобрения, можно отказаться от закупок 10 млн. т. зерна при разумном ведении сельского хозяйства и сэкономить при этом более 1 млрд. долларов. Такие же примеры можно привести и по другим микроэлементам.

Важно подчеркнуть и другой аспект этой проблемы. В настоящее время в тех районах, где сосредоточено производство серной кислоты, в почву вносят в качестве медьсодержащего микроудобрения пиритные огарки в количестве 500-600 кг/га (содержание меди 0.3-0.7%). В тех же количествах вносят и шлаки медеплавильных и цинк-электролитных заводов, содержащие 0.2-0.5% меди и незначительное количество других полезных микроэлементов. Естественно, что при такой подкормке почвы микроэлементами происходит их засорение, что отрицательно сказывается на экологии данного района. Одной этой причины достаточно, чтобы в будущем отказаться от отходов промышленного производства, и в качестве микроэлементов использовать безбалластные соли цветных металлов, полученные целевым способом (сульфаты, фосфаты и нитраты цветных металлов).

Следует отметить, что плазмохимическая технология может оказаться наиболее приемлемой для производства фосфорсодержащих или азотных удобрений с микроэлементами. Главный недоста-

ток плазмотронов — низкий ресурс электродов из-за их сильной токовой эрозии — здесь оборачивается преимуществом. Изготавливая электроды из нужных металлов или их сплавов и регулируя скорость эрозии при обработке фосфорсодержащих руд или при производстве плазмохимической азотной кислоты, можно получить удобрения с любым заданным количеством примесей микроэлементов в виде усвояемых растениями солей цветных металлов.

8. УДОБРЕНИЯ И ЭКОЛОГИЯ

Проблема повышения плодородия почв через интенсивное земледелие с высокими нормами внесения удобрений в действительности более тесно связана с экологией, чем это принято считать. Сложная экологическая обстановка существует вблизи предприятий, выпускающих удобрения из-за больших по объему выбросов твердых, жидких и газообразных отходов. Проблемы возникают при внесении неконцентрированных удобрений в почву. В ней накапливаются вредные примеси, которые через сельскохозяйственные продукты попадают в пищу человека. Вымывание питательных веществ из удобренной почвы может вызвать самые непредсказуемые последствия для флоры и фауны прилегающих водоемов. Избыток азотсодержащих веществ в почве приводит к повышенному содержанию нитратов в пище. В результате использования фосфатного сырья на территории, покрытой растительным покровом и населенной живыми существами, неизбежны конфликты взаимодействия элементов экосистемы "агроруда — перерабатывающее предприятие — атмосфера — вода — почва — удобрение — растения — животные — человек". Эти взаимодействия чрезвычайно сложны и комплексны. Исследования таких систем

дело отдаленного будущего. Взаимодействие в мини-цепочке, например, "удобрение — почва — вода" фрагментарно изучалось исследователями [6]. Не имея возможности в данном обзоре охватить все аспекты экологических проблем производства и применения удобрений, остановимся ниже только на наиболее изученных.

Производство минеральных удобрений в СССР — это многотоннажная отрасль промышленности, продукция которой исчисляется миллионами тонн. В ходе транспортировки, хранения и внесения на поля ежегодно теряется более 2 млн. т. туков (почти столько же, сколько получают их хозяйства Узбекистана и республик Прибалтики вместе взятые). Если сберечь от потерь лишь 1% минеральных удобрений, то только за счет этого можно дополнительно получить в год около 1 млн. т. зерна [69].

В существующих технологиях производства удобрений недостаточно внимания уделяется очистке сырья от токсичных элементов-примесей. Результаты минерало-геохимического исследования агроруд, используемых для производства минеральных удобрений, свидетельствуют о большом содержании в них таких элементов, как фтор, стронций, лантаноиды, уран, тяжелые металлы — свинец, мышьяк, ванадий и другие элементы. Они отрицательно влияют на качество почв и в целом на окружающую среду. Комплексные исследования поведения элементов-примесей в экосистеме практически отсутствуют. Эти исследования особенно важны при крупномасштабном применении минеральных удобрений, в условиях специализации и концентрации производства, а также при переходе на интенсивные технологии возделывания сельскохозяйственных культур. Каждый биогенный элемент имеет специфические агроэкологические особенности. Постоянное применение минеральных удобрений может привести к поста-

пенным, а потому незаметным, неблагоприятным изменениям почвенной структуры, а также способствовать загрязнению вод. Особенно важно, что такие изменения влекут за собой существенную перестройку природных биологических обществ, нарушающих естественные структуры, функции и биологическую устойчивость.

Экологическая катастрофа в Северном море в 1988 году, которую пресса в Западной Германии окрестила "морским Чернобылем" — достаточно серьезное предупреждение против бездумного внесения удобрений в районе водосборных бассейнов рек, озер, морей. Так, например, во Франции от 40 до 50% азотных удобрений вымывается водами, из 1200 тысяч тонн фосфора, потребляемого в год, сельское хозяйство в виде удобрений "выбрасывает" в природу в среднем 110 тысяч тонн, промышленность и бытовые сточные воды (в виде моющих средств) — по 40 тысяч тонн. В результате избыток нитратов и фосфатов в море в сочетании с благоприятными погодными условиями (спокойная вода, отсутствие ветра, повышенные температуры) способствует взрывоопасному развиту водорослей, при разложении которых образуются токсичные соединения, в том числе аммиак и сероводород. Органика, образующаяся при разложении, оседает на дно, где, поглощая кислород, интенсифицирует деятельность гнилостных бактерий. Эти процессы, называемые евтрофикацией, наблюдаются теперь не только в пресной, но и в морской воде. Можно полагать, что сложные взаимодействия в природе способны вызвать непредсказуемые катастрофические последствия от загрязнения окружающей среды как питательными, так и токсичными веществами.

Проведенные в США, Японии, Швеции, СССР исследования показывают, что увеличение доз фосфорных удобрений и их систематическое применение

ние ведет к повышению содержания фтора в почве. Например, в США, в штате Нью-Джерси, в результате применения этих удобрений в течение 23 и 40 лет содержание фтора повысилось соответственно на 25 и 64%. В организм человека вместе с водой и пищей фтора стало попадать в 2.7 раза больше. Идет загрязнение почв также токсичными тяжелыми металлами. При избыточном применении удобрений нарушаются биологические и химические циклы, что приводит к изменению привычных условий обитания водоемов и их за-растанию [6].

Известкование снижает кислотность почв, улучшает ее физико-химические свойства. Но известковые материалы, внесенные в почву в большом количестве, нарушают равновесие многих минеральных веществ в почве. Это заметно в отношении усвояемого фосфора, который переходит в совершенно недоступное растениям состояние. Резко снижается и доступность микроэлементов, содержащихся в почве.

Неправильное применение азотных удобрений увеличивает количество нитратов, нитритов и нитрозосоединений в почве и растениях. Нитраты как в почве, так и в воде фармакологически инертны, но, подвергаясь восстановлению до нитритов и далее до нитрозосоединений, становятся активными и токсичными. Соединяясь с гемоглобином крови, они препятствуют транспортировке кислорода по кровеносной системе.

С увеличением нормы азота с 60 до 180 кг/га количество вымытого сточными водами азота возрастает от 5 до 25 кг/га, а при неправильном внесении удобрений потери азота возрастают еще больше. Зарубежные исследователи полагают, что содержание в сухом веществе продукта питания 0.067% - 0.40% нитратного азота безвредно для живого организма.

Для уменьшения потерь азота используют ин-

гибиторы нитрификации, медленнодействующие азотные удобрения, почвоулучшающие средства, содержащие углерод. Удобрения вносят с учетом научно обоснованных сроков и климатических особенностей данной местности с тем, чтобы содержание нитратов в грунтовых водах не превышало предельно допустимую концентрацию (для умеренных широт - 22 мг/л).

Фосфор наименее подвижен среди макроудобрений. Попадание его в водоемы связано в основном с почвенной эрозией. Однако содержание в фосфатах примесей в виде соединений фтора, мышьяка, урана, селена и других элементов при высоких нормах внесения фосфорных удобрений приводит к значительному накоплению их в почве. Например, для усвояемого фтора ПДК составляет 3 мг/кг почвы. При превышении этой концентрации уровень фтора в кормах достигает токсических величин. Подобное явление можно наблюдать при внесении в почву высоких норм фосфогипса в качестве удобрения.

Высокие нормы калийных и азотно-калийных удобрений отрицательно сказываются на соотношении катионов в кормах, что приводит к тетании животных. Высокие нормы азота и извести могут вызвать нарушения в обмене веществ, снижение продуктивности животных. Избыточное внесение KCl в почву ведет к вымыванию из нее магния, кальция, натрия и бора. Особенно ярко это проявляется на черноземах, находящихся под плодовыми и овощными культурами. Большую опасность представляет попадание очень подвижного хлора в водоемы, где его содержание не должно превышать 0.25 - 0.50 мг/л.

Еще одна форма отрицательного воздействия промышленного производства на сельское хозяйство - загрязнение атмосферы. Негативное влияние его на урожайность сельскохозяйственных культур и продуктивность животных доказано.

Растения гораздо чувствительнее, чем человек и животные к таким широко распространенным загрязнителям, как диоксид серы, фтористый и хлористый водород. В последние годы делается попытка качественно оценить связь между степенью загрязнения атмосферы и урожайностью сельскохозяйственных культур или величиной экономического ущерба сельскому хозяйству. Обычно состав экономического ущерба включает выраженные в стоимостной форме потери продукции растениеводства и животноводства из-за снижения урожайности сельскохозяйственных культур и продуктивности животных от загрязнения угодий или полного их изъятия, а также дополнительные затраты на компенсацию этих потерь в самих хозяйствах.

Так, например, подсчитано, что экономический эффект от возвращения 1 га земель в сельскохозяйственное пользование составляет от 2 до 15 тыс.руб. в год, а ликвидация 1 т. атмосферных выбросов предотвращает экономический ущерб на сумму до 150 - 200 руб./год [69].

В этой связи необходимо еще раз подчеркнуть, что производство 1 т. желтого фосфора сопровождается выбросом в атмосферу 2.5 т. вредных веществ. В результате экономический ущерб в данном случае достигает 35-37% от себестоимости продукции.

9. УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ УДОБРЕНИЙ

В традиционном производстве удобрений наметились две тенденции: снижение себестоимости за счет упрощения технологической схемы, применения более дешевых реагентов и т.п. и повышение качества удобрений за счет уменьшения числа балластных веществ, снижения концентра-

ции вредных примесей, придания удобрению требуемых физических и агрохимических свойств. Самым ярким примером простой технологической схемы является приготовление фосфоритной муки. С другой стороны, самым качественным по чистоте и концентрации продукта бесспорно является красный элементный фосфор и пентанитрид фосфора. Основное производство удобрений занимает промежуточную между этими двумя крайними вариантами позицию. Как уже отмечалось, основная тенденция заключается в производстве все более качественных удобрений. Это естественно как с точки зрения минимизации суммарных затрат на производство и внесение удобрений, так и с точки зрения экологии. Однако, чем больше концентрация питательных веществ в конечном продукте, тем больше отходов на промежуточных стадиях. Это твердые отходы: фосфогипс, пиритный огарок, шламы, отработанные катализаторы; газообразные отходы в виде отходящих технологических, сантехнических и вентиляционных газов, содержащих вредные компоненты; жидкие отходы: сточные воды, которые после нейтрализации до требуемых санитарных норм сбрасываются в водоемы.

Ежегодно только от предприятий по производству фосфорных удобрений в окружающую среду поступает около 12 млн. т. твердых отходов, около 500 млн. куб. м. отходящих газов и 200 млн. куб. м. сточных вод [70]. Эти отходы наносят природе непоправимый ущерб, и уже сейчас в ряде промышленных районов, где размещены предприятия по производству удобрений, отмечаются негативные явления: убыль лесов, поредение травяного покрова, загрязнение водоемов и уменьшение рыбных ресурсов, ухудшение здоровья людей.

Большие объемы переработки агроруд сопровождаются проблемами утилизации шламов, где

сконцентрированы основные компоненты руд, не вошедшие в состав удобрений. Прежде всего, это фосфогипс — основной полупродукт сернокислотной переработки фосфатов, содержащий до 1% P_2O_5 (на 1 т. P_2O_5 образуется 4.5–5.5 т. фосфогипса). Для его хранения требуются свободные площади, и в то же время это небезопасно для окружающей среды из-за наличия токсичных примесей — фторидов. Гипс является побочным продуктом и в производстве фтористоводородной кислоты и диоксида титана. Значительное количество гипса получают при обессеривании дымовых газов ТЭЦ. В 1985 году в мире было произведено 142 млн. т. гипса, в том числе, 127 млн. т. фосфогипса [70]. Отвалы фосфогипса в СССР ежегодно пополняются на 30 млн. т. Наиболее естественным способом его утилизации явилось бы использование в крупнотоннажном производстве строительных материалов. Для получения 1 т. гипсового вяжущего материала требуется в 4 раза меньше топлива, чем в производстве 1 т. цемента. В то же время его прочность на сжатие (400 кгс/см², высокопрочный гипс — модификации) не уступает цементу. Удельные капиталовложения в производство гипсовых вяжущих вдвое меньше, чем в цементной промышленности, при низкой себестоимости продукции — 10–15 руб./т. Гипс огнестоек, хорошо формуется, прекрасный теплоизолятор. Гипсовые конструкции способствуют воздушной фильтрации и естественному кондиционированию воздуха, поглощая избыточное количество влаги. В настоящее время за рубежом переработку побочного гипса на вяжущие для строительства в значительных масштабах осуществляют только в Японии и в странах Западной Европы. Причем в Западной Европе из 25 млн. т. в 1985 году использовалось только 15.2%. Пот-

ребление фосфогипса в 1981 распределялось следующим образом (%): для получения полугидрата и изделий из него - 44, ангидрита и изделий из него - 12, цемента - 23, серной кислоты и цемента - 8, сульфата аммония - 8, прочие - 4 (сельское хозяйство, дорожные покрытия) [71]. (Сульфат кальция может существовать в трех формах: безводной CaSO_4 (ангидрит), полугидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, и дигидрата, или гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Во Франции фосфогипс перерабатывают на гипсовые вяжущие с начала 70-х годов по технологии фирмы Rhone-Poulenc с общей производительностью предприятий около 300 тыс. т./год, в Финляндии, Австрии и Бразилии по технологии этой же фирмы изготавливаются, в частности, гипсовые панели, а по технологии фирм CdF Chivie и Air Industrie - 130 тыс. т./год полугидрата для изготовления сухой штукатурки. В ФРГ большая часть полугидрата идет на производство гипсовых блоков и строительного гипса.

В цементном производстве фосфогипс используется как минерализатор клинкерообразования (добавляют 1.5 - 3.5% в пересчете на SO_3) и замедлитель схватывания цемента. При добавлении фосфогипса цементный клинкер может быть получен при температуре на 100° ниже, чем обычно. Образующийся цемент быстрее достигает первоначальной прочности, имеет более высокую конечную прочность.

Использование фосфогипса в качестве сырья для производства серной кислоты и цемента затруднено с технической точки зрения и не всегда экономически выгодно. Тем не менее в промышленных масштабах его получают в Австрии и ЮАР (мощность 350 т./сут. серной кислоты и цемента). На получение 1 т. серной кислоты и 0,9 т. цементного клинкера фирма Chemie Linz AG (Австрия) расходует: фосфогипс (в пересчете на

CaSO_4) - 1.65 т., золу-унос - 0.1 т., песок (сухой) - 0.15 т., глину (сухую) - 0.04 т., кокс сухой - 0.11 т., природный гипс - 0.03 т., природный газ (25.2 МДж/м^3) - 90-100 м³, жидкое топливо (40 МДж/кг) - 156 кг, электроэнергию - 320 кВт·час, воду для охлаждения - 110 м³, технологическую воду - 0.6 м³.

Назрела необходимость утилизации фосфогипса и в США. Полагают, что к концу текущего столетия в США в отвалах скопится около 1 млрд. т. фосфогипса. С 1982 года Флоридский исследовательский институт по вопросам производства фосфорных удобрений совместно с фирмой Davy McKee Corp. проводит исследования по термическому разложению фосфогипса с целью получения диоксида серы для производства серной кислоты и заполнителя в материалы для дорожного строительства. Фосфогипс разлагают в присутствии нефтяного кокса до SO_2 и CaO . Последний спекают с известняком и глиной. Предполагаемая мощность установки - 4400 т./сут. перерабатываемого фосфогипса с получением 1800 т. серной кислоты и 2900 т. заполнителя. Технология производства строительных материалов для дорожных покрытий на основе фосфогипса разработана в Нидерландах. Предлагается использовать смесь: фосфогипс - (60%), летучая смола - (35%), цемент - (5%).

Фосфогипс можно использовать в качестве наполнителя для производства бумаги. Во Франции на опытно-промышленной установке получена бумага, содержащая 20 % фосфогипса, белизна бумаги - 82%. Сообщается о возможности использования фосфогипса в качестве наполнителя эластомеров.

В СССР на предприятиях по производству минеральных удобрений ежегодно образуется около 10 млн. т. фосфогипса. В 1983 году использова-

лось только 11% от его общего количества, в том числе на нужды сельского хозяйства в качестве мелиоранта и серосодержащего удобрения, в цементной промышленности и в промышленности стройматериалов [70].

Кроме фосфогипса в производстве вяжущих материалов, в частности, цемента используют также другие отходы производства удобрений: фториды, кремнефтористоводородную кислоту, кремнефториды в качестве эффективных минерализаторов клинкерообразования. Используют в качестве разжижителей шлама триполифосфаты.

В США в 1984 году в стекольном производстве использовано 5.3 тыс.т., а в керамическом - 1.5 тыс.т. плавикового шпата (CaF_2). Фтористые соединения используются в производстве опаловых стекол в качестве глушителей. Недостатком фтористых материалов, наряду с высокой стоимостью, является летучесть при варке и токсичность. Их стали заменять фосфатными соединениями (динатрийфосфатом и тринатрийфосфатом), которым эти недостатки присущи в меньшей степени.

Ежегодное образование пиритных огарков, получаемых в результате обжига пиритного колчедана, на предприятиях по производству серной кислоты составляет 4-4.4 млн.т. Три четверти этого количества используется в производстве цемента. Добавка огарка в сырьевую смесь (37 кг/т) снижает температуру плавления клинкера и повышает качество цемента. Однако при этом теряются полезные компоненты обжига: медь, золото, серебро. Комплексная переработка пиритного огарка осуществляется японской фирмой "Кова-Сейко". Высокотемпературным хлорирующим обжигом получают возгоны цветных металлов и высокопрочные железные окатыши.

Фторсодержащие отходы - газообразные (HF , SiF_4), жидкие (примеси H_2SiF_6 в экстрак-

ционной фосфорной кислоте) и твердые (шламы станции нейтрализации) представляют собой важный источник дефицитного сырья — фтора. Переработка таких отходов важна не только с экологической, но и с экономической точек зрения. Не все фтористые газы, однако, пригодны для традиционной переработки на товарный продукт либо по причине низкой концентрации фтора, либо из-за запыленности. Тем не менее исследованиями показано, что из большинства этих газов можно получать CaF_2 или криолит. Фторсоединения можно извлекать из экстракционной фосфорной кислоты путем осаждения фтора солями калия или натрия с получением товарных продуктов: K_2SiF_6 , Na_2SiF_6 [70, 72].

Перечисленные выше и целый ряд других способов утилизации позволяют создать практически безотходное производство удобрений. Однако технические трудности при этом столь велики, а возможности ограничены, что успеха можно добиться скорее на пути отказа от старой технологии и ориентации на принципиально новую технологию, в которой повышение качества удобрений, экономия ресурсов и энергии, полная утилизация отходов и производство из них товарных продуктов были бы органически увязаны между собой и оптимизированы по многочисленным параметрам для почти безболезненного включения в экосистему отдельного региона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Производство минеральных удобрений — одна из ведущих отраслей химической промышленности в мире, которая по объему продукции к 2000 году выйдет на второе место после добычи нефти и производства нефтепродуктов. В свою очередь, фосфорные удобрения занимают второе место по

объему выпуска после азотных удобрений. В отличие от азотных удобрений (аммиак, аммиачная селитра, карбамид и другие продукты фиксации атмосферного азота), выпускаемых практически по универсальной технологии, объем выпускаемых фосфорсодержащих удобрений определяется не только спросом на них, но и сырьевой базой, равно как и уровнем технологии применительно к данному составу фосфатной руды.

В СССР, который лидирует в мире по валовому производству минеральных удобрений, потребность сельского хозяйства в фосфоре в два раза превышает предложение химической промышленности. Поскольку на его территории сконцентрировано в фосфатных рудах 5494 млн. т. пятиоксида фосфора или 12% мировых разведанных запасов, причина неудовлетворительного положения с производством фосфорсодержащих удобрений кроется не в отсутствии сырья, а в слабом технологическом обеспечении производства удобрений. Взятый в свое время курс на укрупнение производства в настоящее время становится контрпродуктивным. Когда крупные месторождения фосфатов истощаются, а огромное число малых месторождений требует для их освоения принципиально иной подход. По-видимому, ориентация на крупнотоннажное производство удобрений в СССР как относительно дешевого продукта была ошибочной уже изначально, поскольку большие транспортные издержки препятствовали его равномерному распределению среди потребителей.

Насытить внутрисоюзный рынок фосфорсодержащими удобрениями можно двумя независимыми и дополняющими друг друга способами: созданием малотоннажной технологии для вовлечения в народнохозяйственный оборот фосфатов малых месторождений и повышением качества удобрений с целью предотвратить большие потери усвояемого растениями фосфора как в процессе перевозки и

хранения удобрений, так и в значительной мере при внесении их в почву, когда от 50 до 90% фосфора становится недоступным растениям в результате вымывания его из почвы водами или перехода в неусвояемые формы.

Оба эти способа, представленные в научной литературе, не нашли пока еще широкого применения в мировой практике. Вероятно, основная причина в том, что в силу многообразия фосфатного сырья по химическому и минералогическому составу применить уже существующие в крупнотоннажной технологии схемы и технологические режимы невозможно, поскольку они оптимизировались под конкретное сырье. Для переработки фосфатных руд малых месторождений, состав которых может меняться в процессе добычи, требуется гибкая схема извлечения фосфора. Необходимо учитывать, что месторождение и место потребления удобрений, как правило, удалены от основных транспортных артерий. Поэтому технология по возможности не должна быть ориентированной на привозные реагенты и топливо и обязана вписываться в повышенные требования экологической чистоты.

В настоящее время традиционные способы вскрытия фосфатных руд неприемлемы в малотоннажной химии: кислотные — из-за высокой чувствительности к составу сырья и наличия привозных реагентов, электротермический — ввиду его экологической опасности, традиционные термические — из-за использования природного топлива.

От указанных выше недостатков свободны рассмотренные в обзоре механохимический и плазмохимический способы переработки фосфатов. В настоящее время они опробованы на укрупненных лабораторных установках. При достаточном финансировании создание полупромышленной установки можно ожидать в 1991-92 гг. и к концу пятилетки — промышленной с объемом переработки 20-50

тыс. т. фосфатов в год (например, на базе одного из месторождений юга Красноярского края.)

В перспективе развитие малотоннажной химии возможно по двум направлениям: максимальное упрощение технологии (например, механоактивация или плазмохимическое производство термофосфатов) и получение путем глубокой переработки руды высококонцентрированных удобрений с минимальным количеством балласта, заданным набором питательных веществ и программируемым растворением.

Недостаток первого направления — засорение почв балластными веществами и большие расходы на внесение удобрений; недостаток второго — высокая наукоемкость технологии и слабая готовность машино- и аппаратостроения к ее широкому внедрению. В этой связи представляется целесообразным на первом этапе для скорейшего удовлетворения потребности сельского хозяйства в фосфорсодержащих удобрениях акцент сделать на быстрое внедрение простых малотоннажных технологий. Вместе с этим ускорить поиск и опробование наиболее оптимальных вариантов глубокой переработки фосфурды для получения концентрированных и сверхконцентрированных P, NP и NPK — удобрений.

Производство минеральных удобрений концентрирует в себе целый комплекс проблем. Это прежде всего проблема экологической безопасности удобрений для получения продуктов питания, поскольку в них содержание вредных элементов и соединений может превысить допустимую величину; проблема загрязнения почв, рек и водоемов и вызванного этим дисбаланса видов растительного и животного мира; распыление вместе с удобрениями полезных ископаемых, большинство из которых практически не извлекается в настоящее время, и непродуктивная потеря таким путем природных ресурсов; проблема мощного за-

рязнения среды, окружающей заводы по производству удобрений; появление вблизи месторождений вскрышных пород и отходов обогащения, объем которых зачастую превышает количество производимой продукции.

В результате неизбежные конфликты взаимодействия элементов экосистемы "агроруда - перерабатывающее предприятие - атмосфера - вода - почва - удобрения - растения - животные - человек" могут привести к постепенным пагубным изменениям окружающей среды, а в некоторых районах и к экологической катастрофе.

Наиболее перспективный путь устранения этих конфликтов - повышение качества удобрений, производимых по безотходной технологии. Однако научные разработки пока отстают от требований производства, и единственная возможность частичного решения некоторых из перечисленных выше проблем - повышение качества производимой продукции с постепенным снижением вредных выбросов производства (как это принято делать за рубежом) и развитие малотоннажного производства удобрений (как это подчеркивается в данном обзоре). Именно эта последняя возможность может оказаться наиболее продуктивной в условиях уже сложившейся структуры химической промышленности в СССР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ладыгин В.И., Тимакова Е.П. Химические удобрения// Прил. к Бюл. иностр. коммерч. информации.-1988.-N 11.-С.62-64.; Положение с удобрениями в США// Бюл. иностр. коммерч. информации.- 1987.-N 108 (10.09).-С.6.
2. Белов В.Н., Позин М.Е. Достижения и проблемы развития технологии минеральных удобрений// Журн. прикл. химии.-1988.-Т.61, N.8.-С.1705-1713.
3. Технология фосфорных и комплексных удобрений/Андреев М.Б., Бродский А.А. и др.; Под ред. Эвенчика С.Д., Бродского А.А.; -М.:Химия, 1987.-464с.
4. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений: Учеб. для вузов.- 5-е изд., перераб.-Л.:Химия, 1983.-336с.
5. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья/ Гольдинов А.Л., Копылев В.А. и др.-Л.:Химия, 1982.- 207с.
6. Одум Ю. Экология.-М.:Мир, 1986.-Т.1,2.-328с
7. Панников В.Д., Минеев В.Г. Почва, климат, удобрение и урожай. -М.: Агропромиздат, 1987.-512с.
8. Сельскохозяйственные товары//Бюл. иностр. коммерч. информации. -1987.- N 134(10.10).-С.3.; Химические товары. Положение с фосфорными удобрениями// Там же.-1987.-N 65 (4.06).-С.5.
9. Классен В.И. Обогащение руд (химического сырья).-М.:Недра, 1978. -239с.
10. Кожевников А.О. Фосфорная промышленность и задачи ее развития// Хим. пром-сти.-1988.-N.11.-С.643-645.
11. Азиев Р.Г., Донцов А.Я., Вольфович С.И. Ис-

- следование комплексного процесса восстановления фосфора из природных фосфатов в расплаве//
Докл. АН СССР. -1980. -Т. 254, N. 3. -С. 684-686.
12. Николина Е.С. Интенсификация процесса восстановления природных фосфатов кальция путем введения модифицирующих добавок: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук. -М., 1983. -24с. - В надзаг.: МГУ им. М.В. Ломоносова.
 13. Redaction of phosphate ores by carbon. Part 1/ Mu Jacob et al.// Met. Trans. -1986. -Vol. 17. -N. 1-4. P. 861-868.
 14. А.С. 779364 (СССР) Способ получения сложного удобрения из фосфатных руд/ Долгарев А.В., Лукоянов А.П. - 2706815/23-26; Заявлено 28.12.78 Опубликовано 15.11.80. Бюл. N. 42. МКИ С 05 В 11/06.
 15. Бгатов В.И. Гроза и урожай//Наука в СССР. -1986. -N. 2. -С. 33-35;
 16. Красовская Л.И. Термодинамический анализ высокотемпературной переработки фосфатного сырья и численное моделирование процесса для условий плазменного реактора. -Минск: Институт тепло-и массообмена им. А.В. Лыкова, 1987. -48с.
 17. Моссе А.Л., Буров И.С. Обработка дисперсных материалов в плазменных реакторах. -Минск: Наука и техника, 1987. -208с.
 18. Красовская Л.И., Моссе А.Л. Термодинамика процесса обесфторивания фторапатита// Изв. АН БССР. Сер. Хим. наук. -1983. -N. 4. -С. 66-72.
 19. Кармышев В.Ф. Химическая переработка фосфоритов. -М.: Химия, 1983. -304с.
 20. Гидротермическая переработка фосфатов на удобрения и кормовые средства /Вольфович С.И., Илларионов В.В. и др.; -М.: Химия, 1964.
 21. Бочкис Д.М., Горожанкин Э.В., Иванов О.Р.

- Производство обесфторенных удобрений комбинированным высокотемпературным способом//Тез. докл. 3-го Всесоюз. симпозиума по плазмохимии. 24-27 ноября 1979г., Москва.-М.: Наука, 1979.-С.164-166.
22. Исследование процессов получения концентрированных фосфорно-калийных удобрений с использованием низкотемпературной плазмы./Войчак В.П., Дьянкова Н.Я. и др.// Изв.АН КазССР. Сер.хим.наук. -1985. -N.4.-С.6-12.
23. Исследование процессов получения концентрированных фосфорно-калийных удобрений с использованием низкотемпературной плазмы.Сообщ. 2./Войчак В.П., Дьянкова Н.Я. и др.//Изв.АН КазССР Сер.хим.наук.-1985.-N.6.-С.3-8.
24. Образование фосфатов кальция в условиях низкотемпературной плазмы/ Печковский В.В., Дзюба Е.Д.и др.// Тез. докл. 3-го Всесоюз. симпозиума по плазмохимии. 24-27 ноября 1979г., Москва.-М.: Наука, 1979.-С.211-213.
25. Алексеев А.М.и др.//Азотная промышленность.-М.: НИИТЭХИМ, 1978.-Вып.3.-С.76.
26. Высок В.В. и др.//Тез. докл. 2-го Всесоюз. совещ. по плазмохим. технологии и аппаратостроению.-М., 1977.-Т.1.-С.42.
27. Состав и свойства конденсированных фосфатов - продуктов обратного взаимодействия при плазмохимической переработке природных фосфатов / Печковский В.В., Мосса А.Л. и др.// Тез. докл. 3-го Всесоюз. симпозиума по плазмохимии. 24-27 ноября 1979г., Москва.-М.: Наука, 1979.-С.214-217.
28. Плазма в химической технологии/Пархоменко В.Д., Сорока П.И., и др. -Киев: Техника, 1986. -144с.
29. Федоров В.И., Краснокаутский Ю.И.и др.

- //Журн. прикл. химии. -1975. -Т.158, N.1.
-С.122-126.
30. Краснокаутский Ю.И., Федоров В.И. и др.
//Журн. прикл. химии. -1974. -Т.157, N.8.
-С.1735-1738.
31. Таланов Н.Д., Сперанская Г.В. и др./Произ-
водство фосфора и термической фосфорной
кислоты/ Тр. Научно-исслед. ин-та по удоб-
рениям и инсектоfungицидам. -М., 1968.
-Вып.1. - С.160-165.
32. Соколов А.В., Таланов Н.Д. и др.//Агрохи-
мия. - 1972. -N.4. -С.25-31. 33. А.С. 521222
(СССР). Бектурова А.Б., Резняков А.В. и
др.// Бюлл. изобр. -1976. -N.26.
34. Кутателадзе С.С., Новосельцев В.Н., Псахис
Б.И. Основные направления энергосбережения
в химических производствах//Энергосбереже-
ние в химических производствах/ Институт
теплофизики СО АН СССР. -Новосибирск,
1986. -С.5-19.; Виноградов Ю.В., Малахов
В.М. Структура неиспользуемых вторичных
энергоресурсов химических предприятий /Там
же. -С.19-28.
35. Неравновесные химические реакции в дуговых
разрядах в проницаемых каналах с интенсив-
ным вдувом газа /Пустогаров А.В., Словецкий
Д.И. и др.//Инженерно-физ. журн. -1988.
-N.4. -С.576-582.
36. Гисматуллина С.П., Дудников Ю.С. Способ ос-
воения малых по запасам месторождений фос-
форитов //Тез. докл. 2-й Всесоюз. конф.
"Проблемы прогноза поисков и разведки мес-
торождений неметаллических полезных иско-
паемых". -Казань, 1986. -Ч.1. -С.159.
37. Mutel B., Dessaux O., Goudmand R. Energy
cost improvement nitrogen oxides synthesis
in a low pressure plasma.// Revue Phys.
Appl., -1984. -Vol.19. -N.6. -P.461-464;
Lyubochko V., Parfenov O. Timchenko S.

Plasma synthesis of nitrogen oxides in air - fed vortex glow discharge // ISPC - 9, Bari (Italy), 1989. - Vol. 2. - P. 849-853.

38. Чайкина М.В. Механохимические методы переработки фосфатных руд с целью получения удобрений // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук 1986. - Вып. 3. - N. 8 - С. 90-106.
39. Науменко И.В. Агрохимическая оценка эффективности фосфоритов месторождений Сибири // Проблемы агрохимического сырья Западной Сибири. - Новосибирск: Наука, 1985. - С. 50-62.;
Механическая активация апатита и его растворимость / Болдырев В.В., Колосов А.С. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. - 1978 - Вып. 2, N. 4. - С. 52-59.
40. Вовкотруб Н.Ф., Городний Н.М., Паховчишин С.В. Безотходная технология переработки низкосортных природных фосфатов в минеральные удобрения // Хим. технология. - 1988. - N. 2. - С. 26-29.
41. Пермитина Г.В. Безкислотная технология получения удобрений на основе метода мокрой механохимической активации природных фосфатов: Автореф. дис. . . . канд. техн. наук. - Иваново, 1984. - 19 с. - В надзаг.: Иван. хим.-технолог. ин-т.
42. Извлечение фосфора из фосфоритов Вятско-Камского месторождения твердофазным способом / Яворский В.Т., Кульбеков С.Д. и др. // Хим. пром-сть. - 1984. - N. 4. - С. 222-223.
43. Набиев М.Н., Беглов Б.М., Здукос А.Т. Конденсированные фосфаты и удобрения на их основе. - Ташкент: Фан, 1974. - 240 с. - (Удобрения: Сб. ст. Т. 3).
44. Бектуров А.Б., Серазетдинов Д.З., Урих В.А. Физико-химические основы получения полифосфатных удобрений. - Алма-Ата: Наука, КазССР, 1979. - 248 с.

45. Леонова Т.М. Основные направления исследований в области суспензионных удобрений в США //Хим. пром-сть за рубежом.-1986.-N.4.-С.31-46.
46. Свирина Т.П. Разработка процесса производства полифосфата аммония и изучение его физико-химических свойств: Автореф. дис. ... канд. техн. наук.-М., 1977.-15с.- В надзаг.: МХТИ им. Д.И. Менделеева.
47. Пылдме Ю.Х. Исследование химизма фосфорно-кислотнотермической переработки природных фосфатов.: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.-Минск, 1977.-20с.- В надзаг.: Белорусск. технолог. ин-т. им С.М. Кирова.
48. Беремжанов Б.А., Покровская Ю.А., Гетманов В.А. //Химия и хим. технология.-Алма-Ата, 1976.-Вып. 20.-С. 136-139.
49. Ласкорин Б.Н. и др. //Докл. АН СССР.-1982.-Т. 265.-N. 5.-С. 1207-1209.
50. Беремжанов Б.А. и др. /Химия и хим. технология.-Алма-Ата, 1977.-Вып. 21.-С. 136-141.
51. Заявка 1567628 ФРГ; А.С. 251554 СССР.
52. May Joan T., Reuss John L./ Rep. Invest. Bur. Mines. -U.S. Dep. Inter., 1976.-21p.
53. Chem. Week.-1979.-Vol. 125.-N. 6.-P. 31.
54. Pathak D.N. //Fert. Techn.-1978.-Vol. 15.-N. 2.-P. 154-156.
55. А.С. 994457 (СССР), МКИ С 05В 11/12/Ли Тхя Сир, Шпилева О.В. и др. Оpubл. 07.02.83// Бюл. изобр.-1985.-N. 5.
56. Urbanek A. //Phosph. a. Potass.-1982.-N. 118.-P. 29-34.
57. Мальчиков Г.Д., Терентьева Т.П. //Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.-1983.-N. 5.-Вып. 6.-С. 22.
58. Тельшева Г.М., Панкова Р.Е. Удобрения на основе лигнина.-Рига: Зинатне, 1978.-С. 62.; Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина.-М.: Лесная промышленность, 1983.-200с.

59. Нетрадиционная технология получения удобрений из фосфоритов месторождений Красноярского края /Брагина В.И. и др.//Проблемы использования бедного и нетрадиционного фосфатного сырья для производства удобрений. Тез. докл. научно-техн. совещ.-М., 1985 -С.16-18.
60. Шапиро Л.В. Исследование процесса получения сложного органо-минерального удобрения на основе азотнокислотного разложения фосфоритов Каратау: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. -Ташкент, 1976.-19с.-В надзаг.: Ташкент. политех. ин-т.
61. Горнова Н.П. Исследование процесса получения органо-минерального удобрения на основе азотнокислотного разложения фосфоритов Каратау: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. -Ташкент, 1972.-28с. -В надзаг.: Ташкент. политех. институт.
62. Усманов М.Х. Исследов. процесса получения органо-минерального удобрения на основе азотнокислой переработки фосфатов в присутствии бурого угля и торфа: Автореф. дис. ...канд. тех. наук. -Ташкент, 1973.-31с. -В надзаг.: Ташкент. политех. ин-т.
63. Patent GB 2173782 A, Int. Cl. C 05 B 17/00. Organic phosphate fertilizer./Arvo Wahiberg.-Priority date 17 Apr. 1985.
64. Некоторые аспекты исследований в области получения удобрений пролонгированного действия /Запольский С.В. и др.//Минеральные удобрения и кормовые фосфаты. Труды Научн.-исслед. ин-та по удобрениям и инсектофунгицидам.-М., 1985.- Вып. 247. -С.56-63;
Позин М.Е. и др. //Хим. пром-сть.- 1978.-N. 2.-С.109-113.;
Позин Л.М. и др.//Фосфор. пром-сть -1979.-Вып. 3.-С.31-36.
65. Позин Л.М., Валовень В.И., Треушченко Н.И.

Исследование процесса активирования фосфорита в условиях обогащения на флотофабрике /Фосфорные соли и минеральные удобрения на основе бедного фосфатного сырья. Сб. науч. тр. -Л.: Ленгипрохим, 1981. - С. 68-72.

66. Смирнова Н.М. и др. //Фосфорные соли и минеральные удобрения на основе бедного фосфатного сырья. Сб. науч. тр. -Л.: Ленгипрохим, 1982. -С. 73-76.
67. Овчинникова К.Н., Архипкина В.Д., Федшкин Б.Ф. Состояние и перспективы производства минеральных удобрений с микроэлементами //Хим. технология. -1988. -N.2. -С.15-18.
68. Конъюнктура капиталистического хозяйства и основных товарных рынков в 1987 году. //Прил. к Бюл. иностр. коммерч. информации. -1988. -N.3. -С.107-392.
69. Городний Н.М. Научно-технический прогресс и химизация сельского хозяйства //Хим. технология. -1988. -N.2. -С.3-7.
70. Ягодин Г.А., Новиков А.А. Производство минеральных удобрений и охрана окружающей среды //Актуальные проблемы охраны природной среды в СССР и ФРГ. Тр. 2-го симпозиума. 23-30 апреля 1984г., Москва, Кишинев. -Л.: Гидрометеориздат, 1987. -Т.2. -С.26-34.
71. Меренкова Т.М. Применение неорганических химических продуктов в производстве строительных материалов за рубежом. //Хим. пром-сть за рубежом. -1986. -N.4. -С.47-57.
72. Страус В. Промышленная очистка газов. -М.: Химия, 1981. -616с.

Список сокращений

АКВ	- азотнокислотная вытяжка
ГумNH ₄	- гумат аммония
ГумСа	- гумат кальция
ДАФ	- диаммонийфосфат
МАФ	- моноаммонийфосфат
ОМУ	- органоминеральное удобрение
ПФА	- полифосфат аммония
СЖУ	- суспензионное жидкое удобрение
ТПФ	- триполифосфат натрия
ТКФ	- трикальцийфосфат
ТФК	- термическая фосфорная кислота
TVA	- Tennessee Valey Authority
ФАО	- Всемирная продовольственная органи- зация ООН
ХНПК	- хиноидные нитрополикарбоновые кислоты
ЭФК	- экстракционная фосфорная кислота

Содержание

Введение.....	3
1. Достижения и проблемы развития технологии производства минеральных удобрений.....	6
1.1. Удобрения и плодородие почв.....	7
1.2. Запасы фосфатного сырья.....	11
2. Традиционная технология переработки.....	18
фосфатов	
2.1. Производство фосфоритной муки.....	21
2.2. Электротермический способ переработки	24
фосфатов	
2.3. Методы кислотной переработки природных	31
фосфатов в удобрения	
3. Нетрадиционная плазменная технология....	36
переработки фосфатов	
3.1. Плазменная диссоциация фосфатного	37
сырья	
3.2. Плазмохимическое обезфторивание.....	38
фосфатов	
3.3. Плазмохимический синтез фосфатов.....	41
щелочных металлов	
3.4. Синтез нитрида фосфора.....	43
3.5. Плазмохимический способ получения.....	45
элементного фосфора	
3.6. Плазмохимический способ получения.....	47
азотной кислоты и сбережение энергии	
4. Новые неплазменные технологии.....	48
4.1. Механическая активация.....	49
4.2. Термическое спекание фосфатов.....	51
4.3. Твердофазное восстановление фосфора.....	53
из руды	
4.4. Получение конденсированных фосфатов.....	53
4.5. Производство суспензионных удобрений.....	56
в США	
5. Направления исследований по переработке	
фосфоритов.....	61
6. Органо-минеральные удобрения.....	65

Перспективы применения удобрений на
основе лигнина

7.	Повышение качества удобрений.....	70
8.	Удобрения и экология.....	75
9.	Утилизация отходов производства.....	80
	фосфорсодержащих удобрений	
	Заключение.....	86
	Литература.....	91

Парфенов О. Г.

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ УДОБРЕНИЯ И ЭКОЛОГИЯ

Аналитический обзор

Обзор подготовлен к печати канд. хим. наук
Кузубовой Л. И.

Редакторы: И. В. Литвинова, О. Л. Лаврик
Художник В. Н. Лебедев

Подписано в печать 15.10.90.
Формат 60x84/16. Бумага писчая.
Ротапринт. Усл. печ. л. 6,0. Уч.-изд. л. 5,0.
Тираж 300 экз. Заказ 1386 Цена 2р.50к.
ГПНТБ СО АН СССР, Новосибирск, ул. Восход, 15
Типография ГПНТБ СО АН СССР, Новосибирск,
пр. К. Маркса, 2.