

Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов,
металлургии и химической промышленности



Обзор рынка нитрата кальция в СНГ

Издание 3-е
дополненное и переработанное

Демонстрационная версия

Москва
апрель, 2013

Демонстрационная версия

С условиями приобретения полной версии отчета можно ознакомиться на странице сайта по адресу: <http://www.infomine.ru/research/26/106>

Общее количество страниц: 95 стр.

Стоимость отчета – 48 000 рублей (с НДС)

Этот отчет был подготовлен экспертами ООО «ИНФОМАЙН» исключительно в целях информации. Содержащаяся в настоящем отчете информация была получена из источников, которые, по мнению экспертов ИНФОМАЙН, являются надежными, однако ИНФОМАЙН не гарантирует точности и полноты информации для любых целей. Информация, представленная в этом отчете, не должна быть истолкована, прямо или косвенно, как информация, содержащая рекомендации по инвестициям. Все мнения и оценки, содержащиеся в настоящем материале, отражают мнение авторов на день публикации и подлежат изменению без предупреждения. ИНФОМАЙН не несет ответственность за какие-либо убытки или ущерб, возникшие в результате использования любой третьей стороной информации, содержащейся в настоящем отчете, включая опубликованные мнения или заключения, а также последствия, вызванные неполнотой представленной информации. Информация, представленная в настоящем отчете, получена из открытых источников либо предоставлена упомянутыми в отчете компаниями. Дополнительная информация предоставляется по запросу. Этот документ или любая его часть не может распространяться без письменного разрешения ИНФОМАЙН либо тиражироваться любыми способами.

Copyright © ООО «ИНФОМАЙН».

СОДЕРЖАНИЕ

Аннотация.....	8
ВВЕДЕНИЕ.....	10
I. Технология производства нитрата кальция и используемое в промышленности сырье	12
I.1. Способы производства нитрата кальция.....	12
I.1.1. Производство нитрата кальция из известняка и азотной кислоты	12
I.1.2. Производство нитрата кальция из нитрозных газов	13
I.1.3. Производство нитрата кальция азотнокислотной экстракцией фосфатов.....	16
I.2. Сырье для производства нитрата кальция	19
II. Производство нитрата кальция в странах СНГ	21
II.1. Качество выпускаемой продукции.....	21
II.2. Объем производства нитрата кальция в СНГ в 1999-2012 гг.....	25
II.3. Основные предприятия-производители нитрата кальция в странах СНГ	28
II.4. Текущее состояние крупнейших производителей нитрата кальция	30
II.4.1. ЧАО «Химдивизион» (правопреемник ГП «Экоантилед») (г. Днепродзержинск, Днепропетровская обл., Украина)	30
II.4.2. ОАО «Буйский химический завод» (г. Буй, Костромская обл.)	35
II.4.3. ОАО «Минудобрения» (г. Россось, Воронежская обл.).....	41
II.5. Предприятия прекратившие выпуск кальциевой селитры.....	47
II.5.1. РКХЗ «Заря» (г. Рубежное, Луганская обл., Украина)	47
III Экспорт-импорт нитрата кальция.....	49
III.1. Экспорт – импорт нитрата кальция в России в 1999-2012 гг.....	49
III.2. Экспорт – импорт бетонных добавок на основе нитрата кальция в России в 2006-2012 гг.....	54
III.3. Экспорт – импорт нитрата кальция на Украине 1999-2012 гг.....	55
III.4. Экспорт – импорт бетонных добавок на основе нитрата кальция на Украине в 2006-2012 гг.	60
IV. Обзор цен на нитрат кальция.....	61
IV.1. Экспортные цены на нитрат кальция в России в 2007-2012 гг.....	61
IV.2. Импортные цены на нитрат кальция в России в 1999-2012 гг.....	62
IV.3. Экспортные цены на нитрат кальция на Украине в 2006-2012 гг.....	66
IV.4. Импортные цены на нитрат кальция на Украине в 2007-2012 гг.....	67
IV.5. Цены производителей нитрата кальция в СНГ	69

V. Потребление нитрата кальция в СНГ	70
V.1. Балансы потребления нитрата кальция в России и на Украине в 1999-2012 гг.	70
V.2. Структура потребления нитрата кальция в России в 2010 г.	72
V.3. Структура потребления нитрата кальция в России в 2012 г.	73
V.4. Основные области потребления нитрата кальция	74
V.4.1. Добавки в бетон	74
V.4.2. Реагенты для нефте- и газодобычи	78
V.4.3. Минеральные удобрения	80
V.5. Основные потребители нитрата кальция в России.....	82
V.5.1. ООО «НПП «РосТЭКтехнологии» (Краснодар)	84
V.5.2. ООО «Гидромон» (Санкт-Петербург).....	87
V.5.3. ОАО «Газпромнефть-Ноябрьскнефтегаз» (Тюменская обл., Ямало-Ненецкий АО)	89
V.5.3. Прочие потребители.....	92
 VI. Прогноз развития рынка нитрата кальция в России на период до 2020 г.	 93
 Приложение 1. Адресная книга производителей нитрата кальция в СНГ.	 95
Приложение 2. Адресная книга потребителей нитрата кальция в СНГ	95

СПИСОК ТАБЛИЦ

- Таблица 1. Физико-химические характеристики нитрата кальция
- Таблица 2. Вязкость растворов нитрата кальция при различных температурах
- Таблица 3. Показатели режима работы однокорпусной выпарной установки
- Таблица 4. Показатели режима работы трехкорпусной выпарной установки
- Таблица 5. Растворы, получаемые при разложении природных фосфатов азотной кислотой
- Таблица 6. Показатели качества продукции ООО «Придонхимстрой Известь»
- Таблица 7. Основные поставщики карбонатного сырья в ОАО «Буйский химический завод» в 2002-2012 гг., т
- Таблица 8. Техническая характеристика кальция азотнокислого жидкого (согласно ТУ 2181-018-32496445-00 с изм. 1, 2, 3)
- Таблица 9. Техническая характеристика аммонизированного раствора нитрата кальция (согласно ТУ 2149-044-32496445-2005)
- Таблица 10. Техническая характеристика кальция азотнокислого 4-х водного (согласно ТУ 2181-039-32496445-2004)
- Таблица 11. Техническая характеристика кальция азотнокислого 4-х водного гранулированного (согласно ТУ 2181-068-32496445-2010)
- Таблица 12. Техническая характеристика аммонизированного раствора нитрата кальция (согласно ТУ 113-03-0206488-01-091)
- Таблица 13. Техническая характеристика нитрата кальция (согласно ТУ У6-13441912.003-99)
- Таблица 14. Техническая характеристика кальциевой селитры (согласно ТУ У6-13441912.004-99)
- Таблица 15. Производство нитрата кальция в СНГ по странам в 1999-2012 гг., тыс. т
- Таблица 16. Производство нитрата кальция в СНГ по предприятиям в 1999-2012 гг., т
- Таблица 17. Основные виды продукции ЧАО «Химдивизион»
- Таблица 18. Зарубежные потребители нитрата кальция производства ЧАО «Химдивизион» в 2006-2012 гг., т
- Таблица 19. Основные потребители нитрата кальция производства ОАО «Буйский химический завод» в РФ в 2005-2012 гг., т
- Таблица 20. Зарубежные потребители нитрата кальция производства ОАО «Буйский химический завод» в 2007-2012 гг., т
- Таблица 21. Производственные мощности ОАО «Минудобрения» по основным видам продукции
- Таблица 22. Производство основных видов продукции в ОАО «Минудобрения» в 1999-2012 гг., тыс. т
- Таблица 23. Основные российские потребители нитрата кальция производства ОАО «Минудобрения» в 2002-2012 гг., т
- Таблица 24. Динамика экспортных поставок нитрата кальция производства ОАО «Минудобрения» в 2004-2012 гг., т
- Таблица 25. Внешняя торговля нитратом кальция в РФ в 1999-2012 гг., т

- Таблица 26. Направления поставок импортного нитрата кальция в РФ в 1999-2012 гг., т
- Таблица 27. Основные российские получатели импортного нитрата кальция в 1999-2012 гг., т
- Таблица 28. Импортные поставки бетонных добавок на основе нитрата кальция в Россию в 2006-2012 гг. Направления, т; темпы роста, %
- Таблица 29. Внешняя торговля нитратом кальция на Украине в 1999-2012 гг., т
- Таблица 30. Доля экспорта нитрата кальция в общем объеме его производства на Украине в 1999-2012 гг., т
- Таблица 31. Направления импортных поставок нитрата кальция на Украину в 1999-2012 гг., т
- Таблица 32. Основные украинские получатели импортного нитрата кальция в 1999-2012 гг., т
- Таблица 33. Направления импортных поставок бетонных добавок на основе нитрата кальция на Украину в 2006-2012 гг., т
- Таблица 34. Цены основных поставщиков нитрата кальция в РФ в 1999-2012 гг., \$/т
- Таблица 35. Цены на различные марки нитрата кальция, поставляемого в Россию, в 2006-2012 гг., \$/т
- Таблица 36. Цены на импортный нитрат кальция для основных российских потребителей в 1999-2012 гг., \$/т
- Таблица 37. Цены на экспортируемый Украиной нитрат кальция в 2006-2012 гг., \$/т
- Таблица 38. Цены на различные марки нитрата кальция, поставляемого на Украину, в 2007-2012 гг., \$/т
- Таблица 39. Цены производителей нитрата кальция в СНГ по состоянию на 23.04.13
- Таблица 40. Баланс потребления нитрата кальция в России в 1999-2012 гг., т
- Таблица 41. Баланс потребления нитрата кальция на Украине в 1999-2012 гг., т
- Таблица 42. Физико-химические свойства бетонной добавки на основе нитрата кальция NitCal
- Таблица 43. Объемы потребления различных марок импортных бетонных добавок на основе нитрата кальция отечественными предприятиями в 2006-2012 гг., т
- Таблица 44. Объемы потребления нитрата кальция отечественными нефте- и газодобывающими предприятиями в 2009-2012 гг., т
- Таблица 45. Основные российские потребители нитрата кальция в 2011-2012 гг., т
- Таблица 46. Объемы закупок нитрата кальция фирмой ООО «НПП «РосТЭКтехнологии» в 2006-2012 гг., т
- Таблица 47. Объемы закупок нитрата кальция фирмой ООО «Гидромон» в 2006-2012 гг., т
- Таблица 48. Объемы закупок нитрата кальция ОАО «Газпромнефть-Ноябрьскнефтегаз» в 2005-2012 гг., т

СПИСОК РИСУНКОВ

- Рисунок 1. Динамика производства нитрата кальция в СНГ в 1999-2012 гг., тыс. т
- Рисунок 2. Доля стран в производстве нитрата кальция в СНГ в 1999-2012 гг., %
- Рисунок 3. Структура производства нитрата кальция в СНГ 2012 гг., %
- Рисунок 4. Динамика производства нитрата кальция в ЧАО «Химдивизион» в 1999-2012 гг., тыс. т
- Рисунок 5. Динамика производства нитрата кальция в ОАО «Буйский химический завод» в 2002-2012 гг., т
- Рисунок 6. Динамика производства нитрата кальция в ОАО «Минудобрения» в 1999-2012 гг., тыс. т
- Рисунок 7. Доля РХКЗ «Заря» в выпуске нитрата кальция на Украине и в СНГ в 2003-2004 гг.
- Рисунок 8. Динамика экспортно-импортных операций с нитратом кальция на Украине в 1999-2012 гг., т
- Рисунок 9. Динамика среднегодовых цен экспорта российского нитрата кальция в 2007-2012 гг., \$/т
- Рисунок 10. Динамика среднегодовых цен на импортный нитрат кальция и объемы поставок продукта в РФ в 1999-2012 гг.
- Рисунок 11. Структура потребления нитрата кальция в России в 2010 г.
- Рисунок 12. Структура потребления нитрата кальция в России в 2012 г.
- Рисунок 13. Динамика производства бетонных смесей в РФ в 2006-2012 гг., млн м³
- Рисунок 13. Прогноз развития производства и потребления нитрата кальция в России на период до 2020 г.

Аннотация

Настоящий отчет является **третьим изданием** готового исследования рынка нитрата кальция (кальциевой селитры) в странах СНГ.

Мониторинг рынка ведется **с октября 2006 года**.

Цель исследования – анализ российского и стран СНГ рынков нитрата кальция (кальциевой селитры).

Объектом исследования является нитрат кальция.

Данная работа является **кабинетным исследованием**. В качестве **источников информации** использовались данные Росстата, Федеральной таможенной службы РФ, официальной статистики железнодорожных перевозок ОАО «РЖД», Государственной таможенной службы Украины; базы UNdata, отраслевой и региональной прессы, годовых и квартальных отчетов эмитентов ценных бумаг, данные "Инфолайн", данные отдельных предприятий и результаты телефонных интервью со специалистами компаний, а также интернет-сайтов предприятий-производителей нитрата кальция

Хронологические рамки исследования: 1999-2012 гг.; прогноз – 2013-2020 гг.

География исследования: Российская Федерация, Украина – комплексный, подробный анализ рынка.

Отчет состоит из 6 частей, содержит 95 страниц, в том числе 13 рисунков, 48 таблиц и 2 приложения.

В **первой главе** отчета приведены сведения о технологиях производства нитрата кальция и требуемом для производства сырье.

Вторая глава отчета посвящена анализу производства нитрата кальция в СНГ. В этой главе приведены требования существующей нормативно-технической документации к качеству нитрата кальция, статистика производства этой продукции в 1999-2012 гг., оценена региональная структура производства, описаны основные производители нитрата кальция.

В **третьей главе** анализируются внешнеторговые операции с нитратом кальция в России и на Украине. Приведены данные об объемах экспорта и импорта изучаемой продукции, оценена региональная структура поставок. Кроме того, отдельно рассматриваются внешнеторговые операции России и Украины с бетонными добавками на основе нитрата кальция.

В **четвертой главе** приведены сведения о текущих ценах производителей нитрата кальция в СНГ, а также проанализированы данные об изменениях экспортно-импортных цен на продукцию в России и на Украине. Отдельно дан анализ цен на бетонные добавки на основе нитрата кальция.

В **пятой главе** отчета приведены балансы производства-потребления нитрата кальция в России и на Украине, оценена отраслевая структура потребления изучаемой продукции, проанализированы факторы, обуславливающие спрос на нитрат кальция на внутреннем рынке, описаны основные отрасли потребления и предприятия-потребители.

Шестая глава отчета содержит прогноз производства и потребления нитрата кальция в России до 2020 г.

В **приложениях** приведена адресная и контактная информация основных предприятий, выпускающих и потребляющих нитрат кальция в странах СНГ.

Целевая аудитория исследования:

- участники рынка нитрата кальция и продуктов на его основе (бетонные добавки, минеральные удобрения) – производители, потребители, трейдеры;
- потенциальные инвесторы.

Предлагаемое исследование претендует на роль **справочного пособия** для служб маркетинга и специалистов, принимающих управленческие решения, работающих на рынке флюоритовой продукции.

ВВЕДЕНИЕ

Нитрат кальция (известковая или кальциевая селитра, азотнокислый кальций) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – бесцветное кристаллическое вещество. Физико-химические характеристики нитрата кальция представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики нитрата кальция

Показатель	Условное обозначение	Единица измерения	Значение
Молекулярная масса	M	—	164
Температура плавления	T_{пл}	°C	561
Температура кипения	T_к	°C	151
Плотность	d	г/см ³	2,36
Теплоемкость	C_p⁰	Дж/моль*К	149,40
Энтальпия образования	ΔH_{обр}⁰	кДж/моль	-938,80
Энтальпия плавления	ΔH_{пл}⁰	кДж/моль	23,85
Энтропия образования	S₂₉₈⁰	Дж/моль*К	193,30

Источник: анализ научно-технической литературы

При 500°C нитрат кальция начинает разлагаться с выделением свободного кислорода и образованием сначала нитрита кальция $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, а затем CaO и NO_2 . Растворимость азотнокислого кальция в воде (г в 100 г): 128,8 (20°C), 359 (51,6°C). Безводный нитрат кальция кристаллизуется из раствора выше 51,6°C. В температурном интервале от -28,7°C до 42,7°C кристаллизуется стабильная α-форма тетрагидрата $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Также известны тригидрат и дигидрат. Все перечисленные вещества представляют собой бесцветные кристаллы.

Как безводная соль, так и кристаллогидраты нитрата кальция сильно гигроскопичны и на воздухе расплываются. Это, пожалуй, самый существенный их недостаток. Для его устранения в процессе производства к чистому продукту, содержащему не менее 15,5% азота, добавляют 4-7% нитрата аммония NH_4NO_3 , таким образом, уменьшая гигроскопичность. В таблице 2 приведены значения вязкости для растворов кальциевой селитры разной концентрации.

Кальциевая селитра является эффективным универсальным щелочным удобрением, пригодным для всех почв и, прежде всего, для закисленных почв нечерноземной полосы с недостаточным содержанием кальция. Для упрощения вноса удобрения на поля его применяют в жидкой форме.

Кроме того, на основе раствора жидкой кальциевой селитры возможно получение кристаллического нитрата кальция, который находит применение:

- при приготовлении тампонажных цементов, предназначенных для цементирувания нефтяных скважин;
- при приготовлении технологических растворов, предназначенных для ремонта нефтяных и газовых скважин, в том числе буровых растворов;
- как добавка в бетон;
- как один из компонентов взрывчатки (в т.ч. в пиротехнике);
- в производстве реактивов, стеклопластиков;
- при приготовлении рассола в холодильной технике.

Важно отметить, что получение кристаллического нитрата кальция расширяет сферу его применения, так как транспортировка раствора кальциевой селитры на значительные расстояния невыгодна.

Таблица 2. Вязкость растворов нитрата кальция при различных температурах

Кон- центрация раствора, % \ T, °C	50	60	90	100	110	120	130
40,0	2,05	—	—	0,96	—	—	—
60,0	—	7,73	—	3,71	—	—	—
80,0	—	—	105,62	—	51,65	—	—
с 5% добавкой NH_4NO_3							
41,8	3,22	—	1,22	—	—	—	—
60,0	10,12	—	—	—	—	—	1,80
79,0	—	—	—	—	—	46,00	30,40

Источник: анализ научно-технической литературы

I. Технология производства нитрата кальция и используемое в промышленности сырье

I.1. Способы производства нитрата кальция

Известны следующие промышленные методы производства нитрата кальция:

- прямое взаимодействие мела или известняка с азотной кислотой;
- поглощение нитрозных газов известковым молоком с последующей инверсией полученных растворов азотной кислотой;
- азотнокислотная экстракция фосфатов;
- взаимодействие окиси кальция с двуокисью азота при 300-400°C – так называемый сухой способ, имеющий ограниченное применение.

I.1.1. Производство нитрата кальция из известняка и азотной кислоты

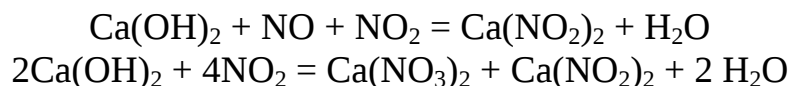
Нейтрализацию кускового известняка или мела (CaCO_3) осуществляют обычно в башнях циркулирующей 40-48%-ной азотной кислотой (HNO_3). Кислый раствор кальциевой селитры, вытекающий из башни, проходит отстойники для отделения от частиц песка и других нерастворимых примесей и снова подается на орошение башни.

Когда остаточная кислотность раствора понизится до 1,5-1,9% HNO_3 , его отводят на донейтрализацию аммиаком или известью – пушонкой. При применении аммиака, в кальциевой селитре образуется некоторое количество нитрата аммония, в присутствии которого облегчается процесс кристаллизации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ из плава. Для фильтрования образующихся вязких растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ обычно применяют фильтр-прессы. Отфильтрованный раствор, содержащий ~49% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 3% NH_4NO_3 , выпаривают под вакуумом до 75-82% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Получаемый плав кальциевой селитры кристаллизуют на охлаждающихся вальцах или в грануляционной башне.

Данный способ производства использует большинство производителей нитрата кальция в СНГ, таких как ОАО «Минудобрения» (Россия, Воронежская обл., Россошь), ОАО «Буйский химический завод» (Россия, Костромская обл., Буй) и ЧАО «Химдивизион» (Украина, Днепропетровская обл., Днепродзержинск).

1.1.2. Производство нитрата кальция из нитрозных газов

При промывке нитрозных газов известковым молоком образуется щелок, содержащий нитрит кальция с примесью некоторого количества нитрата кальция:



Абсорбцию нитрозных газов известковым молоком осуществляют в башнях циркулирующим раствором, в котором поддерживают избыточную щелочность до 30 г/л добавкой к нему известкового молока, содержащего 100-130 г/л CaO или сухой извести, что позволяет получать более концентрированный щелок. Температура щелока, поступающего на орошение, 30-35°C. Из хвостовых газов улавливается не менее 92% окислов азота.

Вытекающий из адсорбционных башен щелок подвергается инверсии азотной кислотой с целью перевода нитрита в нитрат:



Выделяющиеся при инверсии окислы азота возвращают в абсорбционную систему производства слабой азотной кислоты. Инверсию проводят при обогреве острым паром и при интенсивном перемешивании раствора сжатым воздухом.

В инвертированном растворе $3\text{Ca(NO}_3)_2$ остается избыток азотной кислоты, которую нейтрализуют аммиаком. При этом образуется некоторое количество аммиачной селитры, что в данном случае является полезным. Далее раствор фильтруют, подогревают до 60-70°C и направляют на выпаривание в одно- и многокорпусные выпарные установки. Обычно применяют выпарные аппараты вертикального типа с внутренней или выносной греющей камерой.

При одноступенчатой схеме выпарки (однокорпусная установка) выпаривание проводится при условиях, приведенных в таблице 3.

Таблица 3. Показатели режима работы однокорпусной выпарной установки

Показатель	Значение
Давление греющего пара, ат	5
Разрежение в аппарате, мм рт. Ст.	500
Температура плава на выходе из аппарата, °С	120
Температура сокового аппарата, °С	106
Состав раствора, поступающего на выпарку	25% $\text{Ca(NO}_3)_2$ 1,4% NH_4NO_3
Состав пара на выходе из аппарата	77 – 82% $\text{Ca(NO}_3)_2$ 5 – 6% NH_4NO_3

Источник: анализ научно-технической литературы

В случае применения трехступенчатой выпарки первый и второй выпарные аппараты работают непрерывно, третий – периодически. Режим работы трехкорпусной установки характеризуется показателями, представленными в таблице 4.

Таблица 4. Показатели режима работы трехкорпусной выпарной установки

Показатели		I корпус	II корпус	III корпус
Концентрация раствора, %	на входе	25	36	60
	на выходе	36	80	86
Давление греющего пара, ат		6	1,5	6
Давление сокового пара, ат		1,5	0,2	0,2
Температура кипения раствора, °С		118 – 120	78 – 80	110 – 112

Источник: анализ научно-технической литературы

Кристаллизация является наиболее сложным процессом в производстве кальциевой селитры. Механизм образования кристаллов кальциевой селитры до настоящего времени недостаточно выяснен. Структура образующихся кристаллов соли различна: иногда при кристаллизации получаются твердые, легко отделяющиеся от охлаждающей поверхности агрегаты кристаллов, в других случаях образуется вязкий сиропообразный плав, не застывающий в твердую корочку. Даже при сильном переохлаждении плава кальциевой селитры в некоторых случаях кристаллизация может еще не наступить. Чтобы вызвать кристаллизацию в плав вносят затравку – кристаллы кальциевой селитры, однако кристаллизация при этом не всегда проходит одинаково. Большое влияние на процесс кристаллизации кальциевой селитры оказывает аммиачная селитра, в присутствии которой скорость кристаллизации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ увеличивается в 1,5-2 раза с одновременным повышением температуры кристаллизации на 50°С. Чем больше содержится аммиачной селитры в растворе, тем лучше идет кристаллизация. Обычно добавка NH_4NO_3 составляет 5-6% от веса кальциевой селитры.

Установлено, что при содержании 5% аммиачной селитры 72%-ный плав кальциевой селитры (плотность 1,72 г/см³) на охлаждающих вальцах совсем не кристаллизуется: плав, содержащий 73-82% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ (плотность 1,76-1,88 г/см³), кристаллизуется хорошо, 83% плав (плотность свыше 1,88 г/см³) кристаллизуется плохо. Примеси нитратов железа и алюминия почти не оказывают влияния на скорость кристаллизации, в присутствии же силикатов и нитрата натрия кристаллизация затрудняется – получаются липкие и плохо затвердевающие кристаллы соли.

Кристаллизацию кальциевой селитры с добавкой аммиачной селитры на охлаждающих вальцах проводят при 90°С; при этом большая часть соли кристаллизуется в виде двухводного гидрата. Температуру плава в корыте

валяцов поддерживают около 110°C. Перед загрузкой в тару кальциевую селитру следует охладить, по крайней мере, до 30 °C, так как горячая соль склонна к слипанию, что ухудшает ее рассеиваемость. Охлаждение кальциевой селитры производят в барабане, через который продувают охлажденный воздух.

Для производства 1 т кальциевой селитры (82% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) расходуется 3,3 т 25%-ного раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 2 т пара (6 ат), 75 м³ воды, 23,5 кВт·ч электроэнергии.

Разработан способ гранулирования кальциевой селитры (а также карбамида и других пластов), рекомендуемый вместо охлаждения ее на поверхности барабана или разбрызгивания в башне в потоке воздуха. Этот способ заключается в кристаллизации капель раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, разбрызгиваемых в минеральном масле, содержащем зародыш кристаллов, с последующим отделением гранул от масла центрифугированием.

Предложено также упарку растворов, грануляцию и охлаждение нитрата кальция производить в одном аппарате с кипящим слоем.

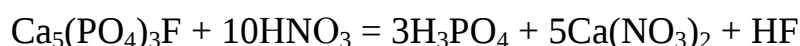
1.1.3. Производство нитрата кальция азотнокислотной экстракцией фосфатов

В таких странах как Германия, Франция, Голландия, Бельгия, Норвегия, основным направлением в производстве сложных удобрений остается азотнокислотное разложение фосфатов. В США, Канаде, Японии и Англии развитие производства сложных удобрений идет по линии использования фосфорной кислоты. В последнее время, по экономическим соображениям, в США снова заинтересовались азотнокислотным разложением фосфатов и теми способами, которые с большой эффективностью используются в Европе.

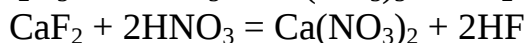
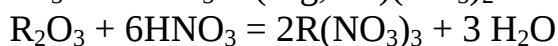
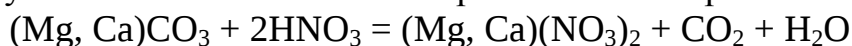
Впервые еще в 1908 г. Д. Н. Прянишников высказал соображения о целесообразности азотнокислотного разложения фосфатов. Однако в то время, в условиях отсутствия производства дешевой азотной кислоты, этот метод переработки фосфатов не мог быть реализован. Возможность получения азотных и фосфорных удобрений путем азотнокислотного разложения фосфатов приобрела реальную основу лишь в 20-е годы, когда стало быстро развиваться производство азотной кислоты из синтетического аммиака.

Азотнокислотная переработка фосфатов заключается в разложении фосфатов азотной кислотой и последующей переработке образующегося раствора (вытяжки), содержащего нитрат кальция и свободную фосфорную кислоту. В зависимости от метода переработки вытяжки можно получить как односторонние азотные и фосфорные удобрения, так и сложные, двойные или тройные удобрения с самым широким диапазоном соотношения питательных веществ.

Разложение фосфатов азотной кислотой является сложным процессом, протекающим согласно следующему основному уравнению:



Содержащиеся в фосфатах примеси – карбонаты кальция и магния, окислы железа, алюминия и редких земель и фторид кальция также взаимодействуют с азотной кислотой с образованием нитратов:



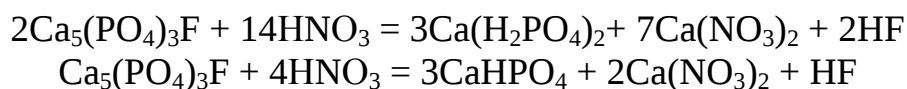
Окислы железа и алюминия разлагаются также выделяющейся фосфорной кислотой с образованием нерастворимых в воде фосфатов, что приводит к потере P_2O_5 . Поэтому фосфаты, содержащие больше 12% Fe_2O_3 (по отношению к P_2O_5), считаются пригодными к химической переработке только после предварительного обогащения.

Присутствие в фосфатах Al_2O_3 не так вредно, как Fe_2O_3 , однако так же нежелательно, так как это приводит к загрязнению раствора фосфорной кислоты (вытяжки). Выделяющийся фтористый водород взаимодействует с кремниевой кислотой, всегда сопутствующей фосфатам, и обычно остается в

растворе в виде кремнефтористоводородной кислоты. Присутствующие в небольших количествах в апатитовом концентрате нефелин и эгирин также разлагаются азотной кислотой.

Для полного разложения природных фосфатов процесс необходимо вести в присутствии стехиометрической нормы азотной кислоты, взятой из расчета на СаО в апатите или на СаО и MgO в фосфоритах.

Если количество азотной кислоты меньше стехиометрического и соответствует реакциям:



то первая из этих реакций будет проходить только при концентрации исходной азотной кислоты не ниже 60%. Вторая реакция в обычных условиях практически не идет.

Скорость гетерогенного процесса разложения природных фосфатов азотной кислотой в значительной степени определяется величиной поверхности соприкосновения реагентов. Практически степень измельчения фосфатов устанавливают, учитывая не только продолжительность их разложения, но и расходы, связанные с их измельчением.

Существенное влияние на скорость разложения фосфатов оказывает консистенция пульпы и концентрации реагирующих компонентов. Оптимальная концентрация раствора характеризуется его плотностью, которая не должна превышать 1,55 г/см³. Чтобы избежать изменения установившихся концентраций, осуществляют хорошее перемешивание фосфата и кислоты. Перемешивание обычно производят механическим способом. Применение для этого сжатого воздуха связано с усилением вспенивания раствора. Образование пены происходит вследствие выделения газообразных продуктов реакции – двуокиси углерода, фтористого водорода, паров воды и окислов азота, получающихся при частичном разложении азотной кислоты органическими примесями, которые содержатся в природных фосфатах. Перемешивание раствора циркуляцией с помощью центробежного насоса сопряжено с трудностями, возникающими при эксплуатации насосов в условиях сильно агрессивной среды (раствор азотной и фосфорных кислот) и из-за наличия твердой фазы (шлама).

Скорость разложения трикальцийфосфата и степень извлечения P₂O₅ в раствор зависят от количества применяемой азотной кислоты.

При стехиометрическом количестве азотной кислоты, по мере протекания реакции разложения, скорость ее постепенно замедляется вследствие накопления в растворе солей и уменьшения кислотности раствора. Для обеспечения постоянной скорости разложения процесс обычно проводят при 2-5%-ном избытке азотной кислоты против стехиометрического количества. В некоторых случаях избыток азотной кислоты увеличивают до 20-50% – это необходимо для обеспечения последующих операций переработки полученного раствора в удобрение.

Обычно разложение природных фосфатов ведут при температуре 45-50°C, которая является оптимальной. При уменьшении температуры (ниже 45°C) разложение замедляется. С повышением температуры уменьшается вязкость раствора, улучшаются условия диффузии вещества, и скорость разложения увеличивается. Однако выше 50°C резко усиливается коррозия аппаратуры. Требуемая температура (45-50°C) поддерживается, главным образом, за счет теплового эффекта реакции; температуру азотной кислоты, которая должна составлять 30°C, регулируют подогревом или охлаждением кислоты в теплообменнике.

Степень извлечения P_2O_5 в раствор зависит от концентрации кислоты.

В таблице 5 приведен примерный состав растворов, получаемых в результате разложения фосфатов азотной кислотой при 20%-ном ее избытке против стехиометрического ее количества (из расчета на CaO) и при коэффициенте разложения для P_2O_5 , CaO , MgO и R_2O_3 – 0,98, для фтора – 0,95, для Fe_2O_3 – 0,70. При этом концентрация $Ca(NO_3)_2$ в растворе составляет 37,78% при обработке апатита и 32,10% при обработке фосфоритов Каратау.

Таблица 5. Растворы, получаемые при разложении природных фосфатов азотной кислотой

Компоненты раствора	Состав раствора, %	
	при обработке апатита	при обработке фосфоритов Каратау
HNO_3	5,92	5,71
H_3PO_4	13,52	9,53
$Ca(NO_3)_2$	37,78	32,10
$Fe(NO_3)_3$	0,45	0,89
$Ce(NO_3)_3$	0,47	–
$Mg(NO_3)_2$	–	3,16
$Al(NO_3)_3$	–	0,56
H_2SiF_4	0,92	0,88
H_2O	40,94	47,14

Источник: анализ научно-технической литературы