

	<b>ПОСОБИЕ В ОБЛАСТИ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ</b>
	<b>П-ООС</b> Постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь от 08.06.2009 № 38 «Об утверждении инструкции о порядке сбора, накопления и распространения информации о наилучших доступных технических методах»

**«Охрана окружающей среды и природопользование.  
Наилучшие доступные технические методы при обращении с  
отходами производства минеральных удобрений открытого  
акционерного общества «Гомельский химический завод»**

**Минск**

**Ключевые слова:** наилучшие доступные технические методы; обращение с отходами

---

### **Предисловие**

Цели, основные принципы, положения по государственному регулированию и управлению в области технического нормирования и стандартизации установлены Законом Республики Беларусь «О техническом нормировании и стандартизации».

Цели, основные принципы, положения по государственному регулированию и управлению техническим нормированием и стандартизацией в области охраны окружающей среды установлены Законом Республики Беларусь «Об охране окружающей среды».

1 РАЗРАБОТАНО и ВНЕСЕНО Республиканским научно-исследовательским унитарным предприятием «Бел НИЦ «Экология»

2 УТВЕРЖДЕНО И ВВЕДЕНО В ДЕЙСТВИЕ Приказом Центра по техническому нормированию и стандартизации в области охраны окружающей среды и природопользования Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь (Государственное предприятие «Бел НИЦ «Экология») от 17 сентября 2024 г. № 17-ОД

3 ВВЕДЕНО ВПЕРВЫЕ

## Содержание

1 Область применения.....	4
2 Нормативные ссылки.....	4
3 Термины и определения.....	4
4 Общие сведения о производстве минеральных удобрений на примере производства открытого акционерного общества «Гомельский химический завод».....	5
5 Текущие уровни воздействия на окружающую среду при производстве минеральных удобрений .....	9
6 Определение наилучших доступных технических методов (НТДМ) при производстве минеральных удобрений .....	11
7 Наилучшие доступные технические методы при обращении с отходами производства минеральных удобрений .....	24
Библиография.....	31

---

## ПОСОБИЕ В ОБЛАСТИ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

---

### Охрана окружающей среды и природопользование

Постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь от 08.06.2009 № 38 «Об утверждении инструкции о порядке сбора, накопления и распространения информации о наилучших доступных технических методах»

### «Охрана окружающей среды и природопользование. Наилучшие доступные технические методы при обращении с отходами производства минеральных удобрений открытого акционерного общества «Гомельский химический завод»

---

Срок действия с 2024-\_\_ - \_\_  
до 2029-\_\_ - \_\_

#### 1 Область применения

Настоящее пособие в области охраны окружающей среды и природопользования (далее - пособие) устанавливает наилучшие доступные технические методы при обращении с отходами производства минеральных удобрений открытого акционерного общества «Гомельский химический завод».

Настоящее пособие распространяется открытое акционерное общество «Гомельский химический завод» и иные промышленные объекты для производства минеральных удобрений со схожими технологическими процессами.

Положения настоящего пособия носят рекомендательный характер и служат для информирования природопользователей о применяющихся при производстве минеральных удобрений открытым акционерным обществом «Гомельский химический завод» технических методах и признанных среди них наилучшими, применение которых позволит снизить нагрузку на компоненты природной среды, получить информацию о возможности использования тех или иных технологий при выборе вариантов проектирования, технического перевооружения предприятия.

При применении настоящего пособия необходимо обеспечивать соблюдение законодательства об охране окружающей среды и рациональном использовании природных ресурсов, а также учитывать установленные для природопользователей режимы использования территорий, иные условия осуществления хозяйственной и иной деятельности.

#### 2 Нормативные ссылки

В настоящем пособии использованы ссылки на государственные стандарты: СТБ ISO 14001-2017 Системы менеджмента окружающей среды. Требования и руководство по применению

#### 3 Термины и определения

В настоящем пособии применяют термины и определения, установленные [1] – [4].

#### **4 Общие сведения о производстве минеральных удобрений на примере производства открытого акционерного общества «Гомельский химический завод»**

Одними из основных направлений деятельности химических производств, в том числе производств минеральных удобрений, на примере открытого акционерного общества «Гомельский химический завод» являются:

- производство фосфорной кислоты;
- производство криолита, аэросила технического, фтористого алюминия;
- производство сложно смешанных азотно – фосфорно – калийных удобрений;
- производство гранулированного аммофоса; азотно – фосфорно – калийных удобрений, суперфосфата аммонизированного;
- производство сульфата натрия, азофоса, гербицидов, электролита;
- производство серной кислоты.

*Выпуск аммонизированного суперфосфата* производится с использованием в качестве сырья фосфатной пульпы, фосфорной кислоты, аммиака жидкого, серной кислоты.

Процесс производства аммонизированного суперфосфата состоит из следующих стадий:

- 1) приём, дозирование и аммонизация пульпы;
- 2) грануляция и сушка продукта;
- 3) охлаждение продукта;
- 4) складирование и отгрузка готового продукта.

В сборник подается пульпа фосфатная, фосфорная кислота, серная кислота, аммиачная вода и стоки. Затем образовавшаяся пульпа из сборника поступает в трубчатый реактор на первую стадию аммонизации за счет аммиака жидкого, также подаваемого в реактор. Затем аммонизированная пульпа через бак смеситель поступает в два параллельных трубчатых реактора на вторую стадию аммонизации за счет подачи аммиака. Аммонизированная пульпа напыляется на завесу ретур в БГС, где происходит одновременно гранулирование и сушка продукта в потоке горячих топочных газов. Топочные газы получают путем сжигания природного газа в теплогенераторах.

Высушенный продукт дробится, классифицируется и охлаждается в барабане/пластинчатом охладителе. Готовый продукт подается в бункерный склад и склад напольного хранения, откуда отгружается потребителям.

На всех стадиях процесса запыленный воздух очищается в системах газоочистки.

Процесс *производства экстракционной фосфорной кислоты* заключается в извлечении (экстракции) фосфатов из фосфорсодержащего сырья (апатиты, фосфориты) путем разложения серной кислоты в присутствии фосфорной кислоты.

Процесс производства экстракционной фосфорной кислоты состоит из следующих стадий:

- 1) прием, хранение и дозирование фосфорсодержащего сырья, серной кислоты;
- 2) разложение фосфатного сырья серной кислотой в присутствии фосфорной кислоты;
- 3) фильтрация экстракционной пульпы;
- 4) удаление, транспортировка и складирование фосфогипса;
- 5) концентрирование (упаривание) фосфорной кислоты;
- 6) абсорбция фторсодержащих газов с получением товарной кремнефтористоводородной кислоты;
- 7) складирование и передача готовой продукции потребителям;
- 8) сбор и перекачка кислых стоков на станцию нейтрализации.

Топливо при производстве фосфорной кислоты не используется. Сырьём для производства фосфорной кислоты является фосфорсодержащее сырьё (апатиты, фосфориты).

Суперфосфатная пульпа производится в экстракторе с использованием оборудования, обеспечивающего подачу сырья (силосный склад, баковая аппаратура и др.).

Фосфорсодержащее сырьё из силосного склада механическим транспортом подается в приемный бункер, запылённый воздух из бункера проходит очистку в картриджных фильтрах. Из бункера фосфорсодержащее сырьё подаётся в первую секцию экстрактора, смесь серной кислоты с фосфорной кислотой – во вторую.

Полученная в экстракторе пульпа насосом из десятого отсека подается в первый, избыток направляется в реактор цеха двойного суперфосфата.

Пульпа из экстрактора перекачивается на вакуум-фильтр, где происходит отделение фосфорной кислоты. Фосфогипс после вакуум-фильтра ленточными конвейерами загружается на автомобильный транспорт, которым транспортируется в отвал.

Фосфорная кислота после вакуум-фильтра поступает в буферную ёмкость, из которой она дозируется в вакуум – выпарные системы, где кислота концентрируется (не менее 48 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) и далее складировается в хранилищах.

Образующаяся в вакуум – испарителях парогазовая смесь очищается от брызг кислоты в брызгоуловителе и затем поступает в скруббер «Вентури», далее в абсорбционную башню, орошаемую противотоком циркуляционной жидкостью, и поступает на вторую ступень абсорбции в скруббер «Вентури».

*Процесс производства аэросила технического* является переработкой отходов производства фтористого алюминия и состоит из следующих стадий:

- 1) репульпация кремнегеля;
- 2) фильтрация репульпированного кремнегеля;
- 3) сушка пасты кремнегеля;
- 4) складирование и отгрузка готовой продукции.

Отфильтрованный и отмытый кремнегель поступает на репульпацию в сборник – репульпатор отделения фтористого алюминия, где разбавляется до Т:Ж – 1:(2,5-5) и перекачивается в отделение криолита.

Из сборника пульпа кремнегеля подается на барабанный вакуум-фильтр. Отфильтрованный кремнегель в виде пасты с массовой долей воды не более 60 % процентов подаётся на сушку.

Сушка производится в барабанной сушильной печи противотоком дымовыми газами, получаемыми при сжигании природного газа в топке.

Высушенный до массовой доли воды не более 18 % кремнегель направляется в шнековый холодильник. Охлаждённый кремнегель, он же технический аэросил, поступает в камерный пневмонасос, которым перекачивается в бункер отделения № 1. Из бункеров аэросил загружается в контейнеры.

Производство фтористого алюминия состоит из следующих основных технологических стадий:

- 1) прием и подача сырья в производство;
- 2) смешение реагентов в реакторе с получением двуокиси кремния в пересыщенном растворе фтористого алюминия;
- 3) отделение осадка двуокиси кремния от раствора фтористого алюминия на ленточном вакуум-фильтре;
- 4) кристаллизация фтористого алюминия;
- 5) отделение кристаллов фтористого алюминия от маточного раствора на барабанном вакуум – фильтре;
- 6) сушка и прокалка кристаллов трёхводного фтористого алюминия;

7) складирование, фасовка и отгрузка готового продукта.

Сырьем для производства фтористого алюминия являются кремнефтористоводородная кислота и гидрат окиси алюминия.

Реакция разложения гидрата окиси алюминия кремнефтористоводородной кислотой осуществляется периодически, в результате реакции образуется раствор фтористого алюминия и осадок кремнегеля. Отделение осадка кремнегеля от раствора фтористого алюминия производится на ленточных вакуум - фильтрах типа ЛДО – 10. Отфильтрованный и отмытый кремнегель с массовой долей воды не более 75 % и массовой фтористого алюминия ( $AlF_3$ ) не более 7,5 % разбавляется до Т:Ж – 1:(2,5-5) и перекачивается в отделение номер 1 для производства аэросила, а при отсутствии выпуска аэросила загружается в автотранспорт и вывозится в отвал фосфогипса на долговременное хранение.

Вывоз и долговременное хранение оксида кремния с вредными примесями (кремнегеля) в отвале фосфогипса осуществляется с учетом его физико-химических свойств, не позволяющих транспортировать его отдельно.

Кремнегель представляет собой аморфный осадок кремниевой кислоты. При механическом воздействии, возникающем при транспортировке, происходит разрушение структуры кремнегеля, выделяется значительное количество жидкой фазы, кремнегель становится студнеобразным, склонным к налипанию на поверхности. Для исключения налипания при перевозке автотранспортом выгрузка кремнегеля осуществляется на подложку шлама отделения фтросаждения цеха двойного суперфосфата (шлама станции нейтрализации при очистке сточных вод).

Раствор фтористого алюминия поступает на кристаллизацию. В процессе кристаллизации образуется пульпа, состоящая из кристаллов  $AlF_3$  и маточного раствора, которая поступает на фильтрацию в корыто барабанного вакуум – фильтра.

Отделённые от раствора кристаллы  $AlF_3$  поступают на сушку, которая производится в четыре стадии: одна – в трубе-сушилке и три стадии – в печи КС. Фильтрат (маточный раствор) используется в производстве криолита.

Высушенный фтористый алюминий цепными трубчатыми транспортерами подаётся на склад готовой продукции в бункера, откуда расфасовывается и отправляется потребителям. При невозможности подачи продукта цепными трубчатыми транспортерами его транспортировка осуществляется пневмонасосами.

Дымовые газы проходят сухую и мокрую очистку: сухую – в циклонах, откуда пыль возвращается в печь КС, мокрую – по следующей схеме: после полого скруббера газы, пройдя трубу «Вентури», поступают в скруббер и через горизонтальный газопровод, орошаемый с помощью распылительных форсунок оборотной водой, через выхлопную трубу выбрасываются в атмосферу.

*Процесс получения комплексных азотно – фосфорно – калийных удобрений* состоит из следующих стадий:

1) приём исходного сырья;

2) нейтрализация фосфорной и серной кислот жидким аммиаком в трубчатых реакторах;

3) грануляция шихты в аммонизаторе – грануляторе;

4) сушка гранулированной смеси;

5) классификация высушенного продукта и дробление крупной фракции;

6) охлаждение готового продукта;

7) отгрузка готового продукта.

Фосфорная кислота из цеха фосфорной кислоты и серная кислота из цеха серной кислоты № 2 подаются в приемные баки цеха и далее на нейтрализацию жидким аммиаком в трубчатых реакторах.

Пульпа фосфатов аммония из трубчатого реактора через форсунку разбрызгивается в аммонизаторе – грануляторе на слой шихты, состоящей из смеси ретура и хлористого калия.

Зёрна ретура, многократно обволакиваясь растворами, увеличиваются в размере и образуют гранулы.

Сушка продукта производится в сушильном барабане топочными газами, получаемыми при сжигании природного газа.

Пылегазовоздушная смесь, выделяющаяся в процессе аммонизации – грануляции, проходит предварительную очистку в гидроциклоне. Затем, объединившись с потоком пылевоздушной смеси, выходящей из сушильного барабана и прошедшей очистку в циклонах, пылегазовоздушная смесь проходит очистку последовательно в абсорбере с кольцевой тарелкой и абсорбере пенном скоростном.

Высушенный продукт поступает на классификацию. Товарная фракция охлаждается и отправляется на склад или непосредственно на погрузку. Мелкая фракция и крупная после дробления подаётся в виде ретура в гранулятор.

Газовоздушная смесь после охладителей подвергается очистке от пыли в циклонах, а затем очищается от фтористых соединений газообразных в скрубберах мокрой очистки.

*На установке сухого тукосмешения может производиться выпуск комплексных азотно – фосфорно – калийных удобрений различных составов.*

Технологическая схема получения тукосмеси включает в себя следующие стадии:

- 1) приём исходных компонентов;
- 2) подача исходных компонентов на установку сухого тукосмешения;
- 3) дозирование и смешение;
- 4) фасовка готовой продукции;
- 5) отгрузка готового продукта.

Исходные компоненты со складов сырья и готовой продукции подаются автомобильным транспортом в отсеки для хранения, откуда транспортируются в расходные бункеры тукосмесительной установки.

Тукосмесительная установка (блендер) состоит из трёх больших бункеров и одного малого для микродобавок.

Блендер оснащен автоматическим регулированием дозирования удобрений в определённых пропорциях в течение заданного времени. Внутри бункера вмонтировано сито из чёрной стали. Каждый бункер оснащен системой точного дозирования с автоматической коррекцией подачи. Бункерный ленточный конвейер разгружает бункер на центральный транспортный конвейер. Дозирование производится путём засыпки соответствующих количеств компонентов на центральный транспортер, после чего полученная смесь наклонным шнековым смесителем, в котором происходит дополнительное смешение продукта, разгружается в элеватор. Через двухходовой клапан, который крепится на выходе из элеватора, продукт подаётся в бункер для фасовки или на отгрузку продукта навалом.

Запыленный воздух от узла фасовки готового продукта проходит очистку на установке, состоящей из циклона и рукавного фильтра, после чего вентилятором выбрасывается в атмосферу.

*Технологический процесс производства гранулированного аммофоса состоит из следующих стадий:*

- 1) прием фосфорной и серной кислот, подача их на нейтрализацию;
- 2) нейтрализация кислот в трубчатых реакторах и подача пульпы в БГС;
- 3) гранулирование и сушка аммофоса в БГС;

- 4) классификация высушенного продукта и дробление крупной фракции;
- 5) контрольный рассев и охлаждение готового продукта;
- 6) отгрузка готового продукта.

В качестве топлива при сушке продукта используется природный газ.

Сущность процесса гранулированного аммофоса аналогична процессу получения суперфосфата.

*Сульфит натрия* производится методом абсорбции сернистого ангидрида сульфитно – содовым раствором с последующей кристаллизацией, центрифугированием и сушкой продукта в трубе – сушилке.

Процесс получения безводного сульфита натрия состоит из следующих стадий:

- 1) прием, хранение и дозирование кальцинированной соды;
- 2) абсорбция сернистого ангидрида содовым раствором;
- 3) нейтрализация сульфит – бисульфитной суспензии содой;
- 4) кристаллизация сульфита натрия;
- 5) центрифугирование;
- 6) сушка;
- 7) фасовка, складирование и отгрузка продукта.

Тепловые установки на углеводородном топливе при производстве сульфита натрия не используются. В атмосферу после очистки с отходящими газами выбрасываются диоксид серы, пыль карбоната натрия, пыль сульфита натрия.

После очистки от пыли в скрубберах отработанный воздух поступает в сепараторы, проходит инерционный сепаратор и направляется в выхлопную трубу.

*Производство серной кислоты* из серы методом двойного контактирования с промежуточной абсорбцией. Жидкая сера поступает в цех в цистернах, комовая – в полувагонах. Плавление комовой серы осуществляется в плавилках глухим паром. Отфильтрованная жидкая сера сжигается в горизонтальной печи с получением сернистого ангидрида, который далее подается в контактный аппарат и окисляется до серного ангидрида. Далее серный ангидрид улавливается водой с получением серной кислоты.

Процесс получения кислоты состоит из следующих стадий:

- 1) приём и разгрузка жидкой серы;
- 2) прием, складирование и плавление комовой серы;
- 3) фильтрация и складирование жидкой (плавленной) серы;
- 4) сжигание жидкой серы и утилизация тепла с получением пара;
- 4) окисление серы диоксида до серы триоксид;
- 5) осушка воздуха и абсорбция серного ангидрида;
- 6) установка очистки и охлаждения серы диоксида (для производства сульфитных солей);
- 7) складирование и отгрузка продукции.

В процессе плавления и фильтрации серы образуется отход «прочие минеральные шламы, не вошедшие в группу б».

## **5 Текущие уровни воздействия на окружающую среду при производстве минеральных удобрений**

### **5.1 Введение**

К факторам негативного воздействия на окружающую среду при производстве минеральных удобрений относятся:

- выбросы в атмосферу;
- сточные воды;
- образование отходов производства;
- прочие факторы негативного воздействия.

## 5.2 Выбросы в атмосферный воздух

К основным загрязняющим веществам, выбрасываемым в атмосферу, относятся твердые частицы (пыль), NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, соединения фтора. Производство минеральных удобрений требует больших затрат энергии, получаемой обычно за счет сжигания органического топлива с выделением значительных объемов парниковых газов. При этом некоторые предприятия (к примеру, по производству карбамида) частично используют образующийся CO<sub>2</sub> в качестве исходного сырья, что позволяет уменьшить эмиссию диоксида углерода. Тем не менее работа большинства предприятий сопровождается выбросами в атмосферу, связанными со сжиганием природного газа или дизельного топлива в турбинах, котлах, компрессорах и других системах для выработки энергии и тепла.

## 5.3 Образование и сброс сточных вод

Существующий уровень технологий позволяет минимизировать количество технологических сточных вод путем их использования после очистки в водооборотных системах предприятия, исключить их образование путем внедрения бессточных систем. Наличие на предприятиях установок для очистки сточных вод позволяет предупредить попадание загрязняющих веществ в водоемы. Кроме того, очищенная вода может быть возвращена в производство путем организации водооборотных циклов, в результате чего сократится потребление воды. Потребление воды будет обусловлено восполнением потерь в результате ее испарения и каплеуноса, а также переходом воды в продукцию и (или) отходы.

Технологические сточные воды от производств, рассматриваемых данным пособием, содержат следующие компоненты: фосфаты (по фосфору); сульфат-ион (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), аммоний-ион (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), нитрат-анион (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (для предприятий азотных предприятий), хлорид-ион (Cl<sup>-</sup>).

Наличие названных компонентов в сточных водах обусловлено составом потребляемых предприятием вод, составом сырья, осуществлением технологических процессов, составом промежуточных продуктов, либо составом готовых продуктов.

Способы снижения эмиссий:

- очистка сточных вод перед сбросом во внешние источники;
- снижение образования сточных вод за счет вторичного использования в производственных процессах, организации и (или) модернизации водооборотных циклов (в частности, внедрение бессточных систем).

## 5.4 Образование отходов производства

Вследствие крупнотоннажности рассматриваемых производств основные проблемы обращения с отходами производства связаны с тем, что они образуются в больших количествах. Это приводит к ограниченности использования указанных ниже отходов производства:

- фосфогипс;
- шлам серный;
- прочие минеральные шламы не вошедшие в группу 6;
- шлам станции нейтрализации при очистке сточных вод;
- оксид кремния с вредными примесями (кремнегель).

При производстве фосфорной кислоты сернокислотным способом на 1 т P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в зависимости от типа используемого фосфатного сырья и режима производства образуется 2,1–5,593 т фосфогипса (в зависимости от вида используемого сырья, режима производства).

Данные отходы производства направляют на специально организованные объекты сухого складирования или посредством гидроудаления направляют в гидротехнические сооружения (шламонакопители, гипсонакопители и пр.).

Из вышесказанного можно сделать вывод, что образование отходов производства имеет одно из первостепенных значений для отрасли производства минеральных удобрений.

### **5.5 Потребление энергии**

Потребление энергоресурсов неразрывно связано с проблемой экологического воздействия на окружающую среду, которое оказывают выработка энергии и транспорт, а также выбросы парниковых газов в результате сжигания углеводородного топлива. При производстве азотных удобрений расходуется значительная часть энергии, в частности на связывание атмосферного азота, необходимого для производства аммиака. Для выпуска фосфорсодержащих удобрений требуется энергия для производства фосфорной кислоты, ее дальнейшей переработки в готовые продукты.

## **6 Определение наилучших доступных технических методов (НДТМ) при производстве минеральных удобрений**

В этом разделе представлены методы, которые имеют потенциал для достижения высокого уровня охраны окружающей среды для рассматриваемой отрасли, включая системы менеджмента, интегрированные с технологией методы.

Содержание этого раздела не является исчерпывающим списком методов, и другие методы могут существовать или разрабатываться, они могут быть одинаково действительными в рамках НДТМ.

### **6.1 Процессы по схеме с барабанными грануляторами-сушилками (БГС)**

БГС представляет собой вращающийся наклонный барабан, в котором совмещены стадии гранулирования и сушки продукта. Для получения топочных газов используются топочно-горелочные устройства.

Получение минеральных удобрений осуществляется методом нейтрализации смеси фосфорной, серной кислот и абсорбционной жидкости аммиаком в аппаратах САИ, емкостных аппаратах и (или) трубчатых реакторах с получением пульпы фосфатов-сульфатов аммония, последующими аммонизацией, упаркой пульп (на некоторых производствах), смешением компонентов, сушкой и гранулированием в БГС с использованием ретурна, классификацией высушенных гранул, охлаждением и кондиционированием готового продукта. При необходимости через ретурный цикл (или через жидкую фазу) осуществляется подача других сырьевых компонентов: раствора нитрата аммония, хлористого калия, магнийсодержащего сырья, фосфогипса, микроэлементов, серы, инерта и т. д.

Аппаратурное оформление процессов с использованием аппаратов БГС может различаться в зависимости от концентрации используемой ЭФК и необходимого ассортиментного ряда удобрений.

При наличии на промплощадке необходимого количества упаренной ЭФК (содержание  $P_2O_5$  в смеси кислот более 42 масс. %) производства МАФ и ДАФ осуществляются по схеме с одностадийной аммонизацией смеси кислот в трубчатом реакторе (ТР) с непосредственной подачей аммонизированной пульпы на гранулирование и сушку в аппарат БГС.

При наличии на промплощадке преимущественно неупаренной фосфорной кислоты (содержание  $P_2O_5$  в смеси кислот менее 42 масс. %) для производства ДАФ может быть применен двухстадийный процесс с использованием на стадии

аммонизации аппарата САИ или емкостного аппарата с мешалкой и трубчатого реактора. Производство МАФ может осуществляться как по двухстадийной, так и по одностадийной схеме с использованием для аммонизации аппарата САИ. (В некоторых схемах аппарат САИ может быть заменен емкостными аммонизаторами-смесителями с перемешивающими устройствами для обеспечения одновременной аммонизации и смешения с другими компонентами: раствором аммиачной селитры, хлористым калием и др.)

Для повышения производительности систем, использующих неконцентрированную ЭФК, схема с БГС может комплектоваться узлом упарки аммонизированных пульп с использованием четырехкорпусных выпарных установок или выпарных установок барботажного типа.

При получении некоторых марок NPS-удобрений за счет увеличенного теплового эффекта реакции нейтрализации серной кислоты возможно получение удобрений в одну стадию из неконцентрированной ЭФК.

При необходимости получения NPK-удобрений схема комплектуется сборниками смесителями (для ввода хлористого калия через жидкую фазу) или дозаторами для подачи хлористого калия через ретурный тракт (ввод калия по сухому). Аналогичным образом (через жидкую фазу или через ретурный тракт) могут вводиться и другие добавки.

#### *Производительность*

- МАФ — 20–60 т/ч;
- ДАФ — 20–50 т/ч;
- NPS — 20–60 т/ч;
- NPK / NK — 20–35 т/ч;
- РК — 10–20 т/ч.

#### *Экологические аспекты*

Позволяет перерабатывать неупаренные фосфорные кислоты с исключением стадии упарки фосфорной кислоты и утилизации кремнефтористоводородной кислоты.

#### *Воздействие на различные компоненты окружающей среды*

Твердые отходы отсутствуют. Необходима стадия очистки отходящих газов.

Сточные воды отсутствуют. На некоторых схемах образуется конденсат (со стадий аммонизации и упаривания пульпы), который может быть использован в производстве удобрений и на смежных производствах.

#### *Эксплуатационные данные*

Технология позволяет использовать как упаренную, так и неупаренную фосфорную кислоту.

Использование неупаренной фосфорной кислоты позволяет исключить стадию упаривания ЭФК. В то же время это приводит либо к уменьшению производительности и увеличению удельного расхода природного газа на сушку в БГС, либо к необходимости организации стадии упарки аммонизированных пульп (барботажные выпарные установки — с использованием природного газа; вакуум-выпарные установки — с использованием пара).

*Применимость, техническая возможность (экономическая и практическая приемлемость)*

Технология отработана при получении МАФ, ДАФ, NPS.

Получение NPK / NK-удобрений ограничено по производительности, ассортиментному ряду, качеству продукции, в некоторых случаях требуется дополнительное оборудование — емкости-смесители.

Получение РК-удобрений реализовано в опытно-промышленном масштабе, имеются ограничения в ассортиментном ряде и производительности.

Технология применима на предприятиях с недостаточным обеспечением упаренной фосфорной кислотой.

#### *Движущая сила для внедрения технологии*

Технология характеризуется простотой и надежностью аппаратного оформления.

### **6.2 Технология с АГ–СБ**

Получение минеральных удобрений осуществляется методом нейтрализации смеси фосфорной кислоты, серной кислоты и абсорбционной жидкости аммиаком в ТР с получением пульпы фосфатов аммония, последующей доаммонизацией и гранулированием в АГ с использованием ретур, сушкой в СБ, классификацией по размерам высушенных гранул, охлаждением и кондиционированием готового продукта. При производстве трехкомпонентных удобрений через ретурный цикл осуществляется подача сырья: хлористого калия, сульфата аммония, а также, в зависимости от марки продукта, фосфогипса и инерта. При необходимости могут подаваться микроэлементы и магнийсодержащее сырье.

Для реализации процесса по схеме с АГ–СБ необходима упаренная ЭФК.

Существует схема с использованием емкостных нейтрализаторов-смесителей.

Предварительно смешанная с хлористым калием и абсорбционной жидкостью аммиачная селитра поступает на смешивание с фосфатами аммония. Далее смесь необходимых компонентов (в жидкую фазу могут добавляться сульфат аммония, фосфогипс и т. п.) гранулируется в АГ без доаммонизации. По этой схеме можно использовать неупаренную фосфорную кислоту.

#### *Производительность*

- МАФ — до 110 т/ч;
- ДАФ — до 80 т/ч;
- NPS — до 90 т/ч;
- NPK — до 100 т/ч.

#### *Экологические аспекты*

Для осуществления процесса необходимо использовать упаренную фосфорную кислоту. Получение упаренной фосфорной кислоты требует решения вопросов утилизации образующихся растворов кремнефтористоводородной кислоты либо с получением товарных продуктов (товарная кремнефтористоводородная кислота, кремнефторид натрия, фтористый алюминий), либо с ее нейтрализацией.

При использовании неупаренной фосфорной кислоты снижается производительность (до 33 т/ч), но решается вопрос утилизации фтористых соединений.

Применение схемы с емкостными нейтрализаторами позволяет оптимизировать процесс грануляции, так как в нем участвуют две однородные по составу фазы: пульпа, приготовленная с необходимым содержанием компонентов, и ретур без каких-либо примесей.

#### *Воздействие на различные компоненты окружающей среды*

Твердые отходы отсутствуют. Требуется очистка отходящих газов. Сточные воды отсутствуют.

#### *Эксплуатационные данные*

Технология осуществима при наличии упаренной и неупаренной фосфорной кислоты.

Большая единичная мощность технологической линии (на неупаренной фосфорной кислоте — меньшая) и широкий ассортиментный ряд продукции (относительно схемы с БГС).

*Применимость, техническая возможность (экономическая и практическая приемлемость)*

Технология отработана при получении широкого ассортиментного ряда удобрений: МАФ, ДАФ, NPS, NPK.

*Движущая сила для внедрения технологии*

Расширение ассортиментного ряда и увеличение производительности.

### **6.3 Аммонизация смеси кислот**

В настоящее время на предприятиях, производящих NP / NPK-удобрения, для нейтрализации смеси кислот аммиаком применяют аппараты трех типов (или их комбинацию):

- емкостные аппараты с перемешивающими устройствами (или каскады реакторов-смесителей);

- аппарат САИ;

- струйные / трубчатые реакторы (ТР).

Выбор типа аппарата зависит от нескольких факторов:

- исходное сырье: концентрация фосфорной кислоты (смеси кислот); характеристики используемых добавок (необходимость использования плава аммиачной селитры и его концентрация, магнизальная добавка); наличие на промплощадке газообразного или жидкого аммиака;

- ассортиментный ряд продукции;

- аппаратурное оформление остальных стадий процесса (гранулирования и сушки, абсорбции);

- требуемая производительность технологической системы.

#### **6.3.1 Емкостные аппараты с перемешивающими устройствами**

Емкостные аппараты с перемешивающими устройствами (или каскады реакторов-смесителей) обычно представляют собой каскад из 2–3 нейтрализаторов-смесителей, в которых нейтрализация смеси кислот происходит газообразным (или жидким) аммиаком, подаваемым через барботажные трубы. Также туда могут подаваться и другие сырьевые компоненты: серная кислота, абсорбционные сточные воды, раствор/плав аммиачной селитры, магнизальная добавка, фосфогипс, хлористый калий (подается в нейтрализованную NP-пульпу 2-го или 3-го реактора, или НК-пульпа подается в нейтрализованную NP-пульпу). Для лучшего осуществления процесса смешивания компонентов смесители оборудованы перемешивающими устройствами.

С целью поддержания оптимальной температуры в смесителях, последние снабжены паровыми змеевиками. Имеется возможность подачи острого пара в смесители через барботеры. Смесители работают под разрежением, газоздушная смесь поступает на абсорбцию.

*Производительность*

По готовому продукту — до 33 т/ч.

*Экологические аспекты*

Наличие большой площади испарения, трудности в организации герметичности аппаратов приводят к необходимости организации работы под разрежением с удалением газоздушной смеси в абсорбцию. В связи с этим емкостные аппараты в основном используются для получения пульп с МО  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ , близким к 1, что ограничивает ассортиментный ряд продукции или приводит к необходимости использования дополнительных сырьевых компонентов (например, аммиачной селитры).

*Воздействие на различные компоненты окружающей среды*

Отходы производства отсутствуют. Дополнительное потребление электроэнергии, связанное с необходимостью организации интенсивного смешения компонентов.

### *Эксплуатационные данные*

Технология позволяет использовать неупаренную и упаренную фосфорную кислоту, вводить дополнительные компоненты, организовывать качественное смешение компонентов удобрения в жидкой фазе с протеканием обменных процессов (что положительно сказывается на свойствах готового продукта).

Использование емкостных аппаратов возможно при наличии подвижных пульп, что достигается определенной влажностью и температурой и, соответственно, ограничивает производительность технологической системы в целом.

*Применимость, техническая возможность (экономическая и практическая приемлемость)*

Технология отработана при получении широкого ассортиментного ряда удобрений: МАФ, ДАФ, NPS, НК, NPK, NS, ИАС.

### *Движущая сила для внедрения технологии*

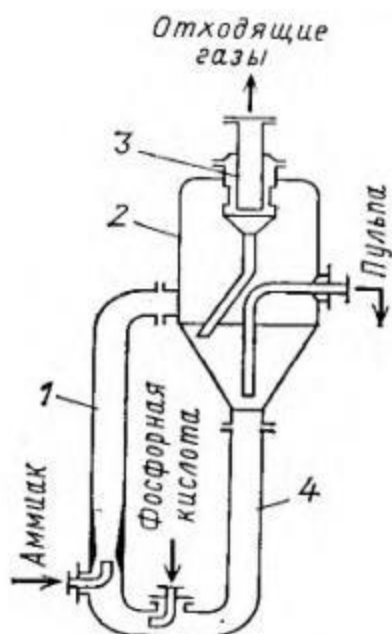
Простота аппаратного оформления, возможностью использования в схемах с БГС и с АГ — СБ, широкий ассортиментный ряд продукции.

При аммонизации более концентрированных кислот используют компактные аппараты. В результате тепло химической реакции используется не только для нагрева пульпы и испарения воды, но и для создания активного гидродинамического режима, обеспечивающего обновление поверхности массообмена, т. е. интенсификацию процесса. К реакторам такого типа относятся аппараты ИТН (в производстве аммиачной селитры), САИ, ТР (в производстве фосфорсодержащих удобрений).

### **6.3.2 Скоростной аммонизатор-испаритель (САИ)**

САИ (рисунок 1) состоит из циркуляционного контура, включающего реакционную камеру и циркуляционную трубу, соединенные с центробежным сепаратором.

Интенсивное перемешивание пульпы в САИ обеспечивается без использования механических устройств за счет энергии химической реакции, однако при использовании слабой ЭФК возможно применение циркуляционного насоса. Процесс аммонизации кислот протекает следующим образом. В нижнюю часть реакционной камеры вводят газообразный или жидкий аммиак. Одновременно в циркуляционный контур подают требуемое количество кислоты. Взаимодействие аммиака с кислотой идет в реакционной камере. При этом за счет тепла химической реакции происходит нагрев образующейся пульпы до температуры кипения и образование значительного количества паровой фазы. За счет разности плотностей парожидкостной смеси в реакционной камере и жидкости в циркуляционной трубе в аппарате возникает интенсивная циркуляция, способствующая поглощению аммиака, выравниванию температур и концентраций по всему контуру аппарата. Парожидкостная смесь из реакционной камеры тангенциально поступает в сепаратор, где паровая и жидкая фазы разделяются. Паровая фаза удаляется через верхний штуцер, а жидкая по циркуляционной трубе возвращается в реакционную камеру. Избыток пульпы из аппарата через переливной патрубок отводится в отдельный сборник. Аммонизация в САИ очень концентрированных кислот затруднена из-за потери текучести пульпы.



1 — корпус; 2 — сепаратор; 3 — брызгоуловитель; 4 — циркуляционная труба  
Рис.1 Устройство САИ

#### *Производительность*

Пульпа фосфата аммония — до 130 м<sup>3</sup>/ч.

#### *Экологические аспекты*

Позволяет выпаривать воду за счет теплоты реакции нейтрализации и снизить тепловую нагрузку на стадии сушки удобрений.

За счет организации многократной циркуляции пульпы и «мягкого» режима аммонизации при атмосферном давлении достигается стабилизация состава пульпы и снижается выделение аммиака в газовую фазу.

#### *Воздействие на различные компоненты окружающей среды*

Отходы производства отсутствуют. Организация процесса аммонизации без использования перемешивающих устройств и дополнительных затрат электроэнергии.

#### *Эксплуатационные данные*

Технология позволяет использовать фосфорную кислоту с концентрацией 25–46 % Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>, т. е. применять в технологии неупаренную и упаренную кислоту.

*Применимость, техническая возможность (экономическая и практическая приемлемость)*

Технология отработана при получении МАФ, ДАФ, NPS.

Ограничением применимости данного аппарата является необходимость обеспечения циркуляции, которая, в свою очередь, зависит от концентрации и состава смеси кислот, подающихся на аммонизацию, вязкости получаемой пульпы, а также нагрузки на аппарат.

#### *Движущая сила для внедрения технологии*

Технология характеризуется простотой аппаратного оформления и отсутствием механических устройств для перемешивания.

При производстве МАФ с небольшой производительностью возможно минимальное аппаратное оформление стадии абсорбции отходящих газов.

### 6.3.3 Трубчатый реактор (ТР)

ТР (рисунок 2) применяется для аммонизации смеси кислот повышенной концентрации (43–52 %  $P_2O_5$ ). Он состоит из камеры смешения, тангенциально входящей в реакционную камеру. В камере смешения расположены сопло для введения аммиака и патрубок для подачи смеси кислот (возможна организация подачи и третьего потока в ТР — серной кислоты или абсорбционных сточных вод). Процесс аммонизации протекает с большой интенсивностью и сопровождается значительным увеличением температуры и давления внутри реактора. В зависимости от концентрации исходной фосфорной кислоты температура в реакторе достигает 120–160°C, а давление — 0,3 МПа. На выходе из реактора устанавливается форсунка, определяющая давление в реакторе за счет гидравлического сопротивления. Образующиеся в камере пульпа, пары воды, а также непрореагировавший аммиак выбрасываются через форсунку наружу со скоростью до 30 м/с. За счет резкого падения давления происходит интенсивное самоиспарение влаги из пульпы. Это дает возможность получать после реактора продукт, содержащий всего 2–6 % влаги, т.е. в некоторых случаях получать удобрения практически без сушки.

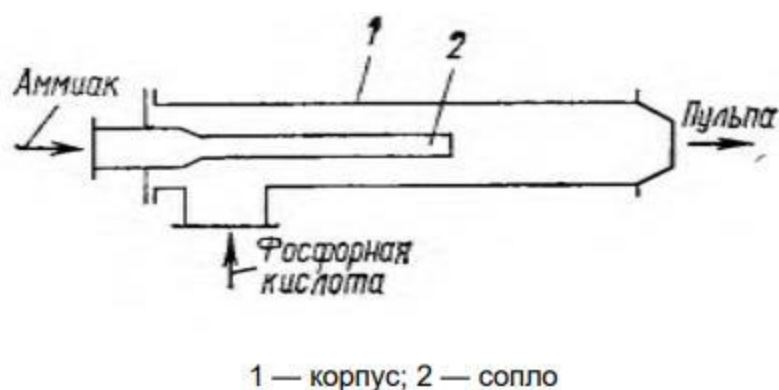


Рис.2 Устройство трубчатого аммонизатора кислот

*Производительность:*

Пульпа фосфата аммония — до 50 т/ч (с одного реактора, иногда на АГ устанавливается два и более реакторов).

*Экологические аспекты*

Позволяет выпаривать воду за счет теплоты реакции нейтрализации. Дает возможность получать после реактора продукт, содержащий всего 2–6 % влаги, т. е. получать удобрения практически без сушки. За счет увеличения температуры и давления в ТР, а также уменьшенного времени пребывания компонентов увеличивается просок аммиака, что требует организации высокоэффективной стадии абсорбции.

*Воздействие на различные компоненты окружающей среды*

Выход непрореагировавшего аммиака требует улавливания его системе абсорбции.

*Эксплуатационные данные*

Технология позволяет использовать фосфорную кислоту с концентрацией 43–52 %  $P_2O_5$ .

Малая инерционность процесса, что увеличивает чувствительность аппарата к изменению расходов реагентов и их концентраций. Необходимы точная дозировка реагентов и контроль за составом сырья. Компактность аппарата, простота компоновки. Нет перемешивающих устройств.

*Применимость, техническая возможность (экономическая и практическая приемлемость)*

Технология отработана при получении МАФ, ДАФ, NPS, NPK.

*Движущая сила для внедрения технологии*

Высокая производительность (при необходимости устанавливают два и более ТР), простота конструкции и отсутствие механических устройств для перемешивания.

#### **6.4 Образование гранул**

Выбор метода гранулирования зависит от агрегатного состояния и физических свойств исходных веществ.

В настоящее время в производстве удобрений реализованы три принципиальных схемы производства гранулированного продукта: с аппаратом БГС, схема с АГ — СБ, схема с грануляционной башней, основанные на следующих методах гранулирования:

- распыливания (диспергирования) пульп на поверхность частиц падающего слоя с одновременной сушкой продукта до требуемой влажности;
- окатывания;
- гранулирование из расплавов с кристаллизацией в твердые гранулы в процессе свободного падения в восходящем потоке охлаждающего воздуха.

##### **6.4.1 Барабанный гранулятор-сушилка**

БГС (рисунок 3) представляет собой барабан с углом наклона оси 1–3° в сторону выгрузки, опирающийся на две опорные станции. Частота вращения барабана (3–5 об/мин) обеспечивается приводной станцией через зубчатую передачу к венцовой шестерне, надетой на обечайку барабана. Барабан снабжен загрузочной и выгрузочной камерами. Во избежание пыления и для устойчивой работы топок аппарат работает под разрежением 10–50 Па на входе. На различных производствах диаметр барабанов варьируется от 3,5 до 4,5 м, длина — от 16 до 35 м. На внутренней поверхности барабана расположена насадка. В голове барабана лопастная насадка, расположенная на длине до 1 м, отбрасывает продукт, поступающий в виде внешнего и внутреннего ретур, и предотвращает пересыпание продукта через переднее подпорное кольцо. Далее по длине барабана до подпорного кольца расположена подъемно-лопастная насадка. Она предназначена для захвата шихты, подъема ее и создания завесы в виде ссыпавшегося продукта при вращении барабана по всей его длине. На внутренней поверхности барабана находится обратный шнек в виде короба с прямоугольным сечением. При работе барабана он захватывает часть шихты перед задним подпорным кольцом и возвращает его в голову барабана в качестве внутреннего ретур для создания более плотной завесы.

Принцип работы БГС заключается в насаивании тонких пленок жидкости на гранулы продукта (завесу) с одновременной сушкой. Внутрь барабана на завесу направлен факел распыла перерабатываемой пульпы. Пульпа диспергируется пневматическими форсунками под давлением сжатого воздуха. Параллельно факелу распыла в головную часть барабана подают топочные газы. При нанесении пульпы на частицы завесы происходит образование гранул, которые затем досушиваются до требуемой влажности.

В настоящее время на многих производствах непосредственно перед БГС установлены трубчатые реакторы.

Установка в этой конструкции вместо форсунки пульпы ТР позволяет осуществить принципиально новый процесс аммонизации кислоты и гранулирования продукта без дополнительного подвода тепла (или существенно его снизив).

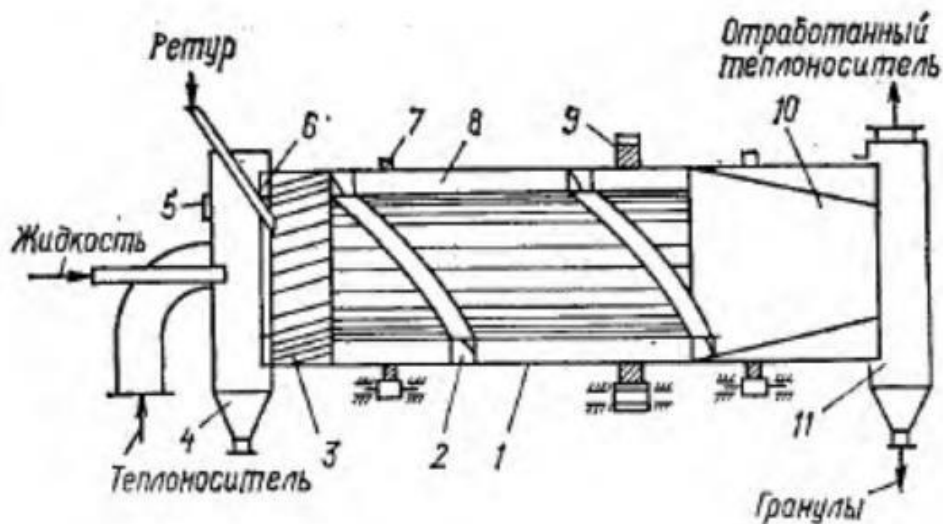


Рис. 3 Устройство БГС

#### *Производительность*

МАФ — до 50 т/ч.

#### *Экологические аспекты*

При нестабильном режиме работы возможно увеличение образования пыли.

В результате организации интенсивного режима сушки, при нарушении температурного режима сушки, а также при получении марок удобрений с высоким мольным отношением ( $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ ) или с использованием карбамида возможно разложение продукта с увеличением содержания аммиака в отходящих газах, что требует организации высокоэффективной системы очистки отходящих газов.

При использовании концентрированной кислоты и ТР позволяет значительно снизить расход тепла на сушку продукта.

#### *Воздействие на различные компоненты окружающей среды*

Разложение компонентов удобрения в результате сушки приводит к выделению аммиака и требует улавливания его в системе абсорбции. Для сушки гранул необходим теплоноситель, получаемый при сжигании природного газа в топочно-горелочных устройствах.

#### *Эксплуатационные данные*

Технология позволяет получать удобрения из пульп с широким интервалом влажностей от 6 до 60 масс. %.

*Применимость, техническая возможность (экономическая и практическая приемлемость)*

Технология отработана при получении МАФ, ДАФ, NPS, NPK, NK, PK, NS, P-удобрений. Достоинствами этого метода гранулирования являются высокая эффективность тепло- и массообмена, небольшая кратность ретура (во внешнем контуре — 1–2,5), хорошее качество и узкий гранулометрический состав продукта, возможность автоматизации процесса, применимость к широкому диапазону материалов.

К недостаткам следует отнести повышенные энергозатраты на распыливание жидкости и сушку продукта, возможность налипания на внутренние стенки барабана, а также плавления и разложения продукта.

#### *Движущая сила для внедрения технологии*

Возможность организации производства удобрений с использованием серийно выпускаемых аппаратов. Простота аппаратного оформления.

#### **6.4.2 Аммонизатор-гранулятор (АГ)— сушильный барабан (СБ)**

Два аппарата, установленные последовательно и имеющие свое назначение. АГ предназначен для получения гранул методом окатывания, СБ — для их сушки.

АГ позволяет совместить в одном аппарате процессы смешения, нейтрализации и гранулирования, что дает возможность уменьшить материало- и энергоемкость процесса, упростить технологическую схему, так как за счет тепла, выделяющегося при взаимодействии аммиака с кислотами в АГ, происходит подсушивание материала.

АГ представляет собой вращающийся барабан, установленный под углом 1–3° к горизонту. Частота вращения барабана составляет 8–12 об/мин. В торцах барабана установлены подпорные кольца, обеспечивающие необходимое заполнение барабана. Твердые компоненты (ретур, калийные соли и др.) подают в АГ через загрузочный лоток. Жидкие компоненты (NP / NPS-пульпа), служащие в качестве связующего, подаются по трубопроводам и распределяются на слой гранулируемого материала. Под слой продукта для нейтрализации свободной кислотности в гранулируемой шихте при помощи распределителей вводят жидкий аммиак, тепло нейтрализации используется для гранулирования и сушки продукта.

Процесс аммонизации при одновременном гранулировании наиболее эффективен, поскольку тепло реакции выделяется равномерно по всему объему материала в момент воздействия динамических нагрузок, что исключает локальные перегревы и потери тепла. При гранулировании орошение жидкостью ведут по поверхности гранул при достаточной влажности, поэтому реакция ее аммонизации проходит практически мгновенно.

Такая организация процесса позволяет ввести в удобрение значительное количество азота и других питательных компонентов (хлористого калия, сульфата аммония и др.). Гранулированный продукт выводят из АГ через выгрузочную камеру.

##### *Производительность*

НРК — до 80 т/ч.

##### *Экологические аспекты*

Использование аппаратов АГ возможно только при применении концентрированных кислот, в противном случае резко возрастает ретурность процесса и, соответственно, расход энергоресурсов.

##### *Воздействие на различные компоненты окружающей среды*

Использование схемы АГ — СБ позволяет вводить в процесс термически неустойчивые соединения (например, карбамид) из-за возможности организации стадий гранулирования и сушки в щадящем температурном режиме (в отличие от БГС).

##### *Эксплуатационные данные*

Технология позволяет получать широкий ассортимент удобрений с использованием только концентрированной кислоты.

*Применимость, техническая возможность (экономическая и практическая приемлемость)*

Технология отработана при получении широкого ассортиментного ряда МАФ, ДАФ, NPS, НРК, НК-удобрений, в том числе с большим содержанием калия и использованием карбамида в качестве азотсодержащего компонента.

##### *Движущая сила для внедрения технологии*

Широкий ассортиментный ряд и высокая производительность.

#### **6.4.3 Грануляционная башня**

Грануляционная башня представляет собой железобетонный корпус диаметром 10–20 м и высотой до 120 м, в котором наверху размещено оборудование, необходимое для приема плава и хлорида калия (или других добавок), их смешения и разбрызгивания, а также аппаратура для улавливания пыли и вредных примесей

из отходящих газов, а внизу — окна для забора воздуха и устройство для выгрузки гранул. Воздух протягивается вентиляторами, установленными в аппаратурной части, через нижние заборные окна. Затвердевшие гранулы падают на поворотное днище и выводятся через выгрузочное окно.

При производстве NPK перед подачей на разбрызгиватель плав азот- и фосфорсодержащих компонентов смешивают с нагретым и классифицированным хлоридом калия. Температуру плава в сборниках и смесителях поддерживают постоянной для предохранения плава от термического разложения.

Полнота кристаллизации, а следовательно, и время и высота падения гранул зависят от химического состава и концентрации плава.

Введение добавок также изменяет условия кристаллизации, для ускорения кристаллизации в расплав вводят мелкодисперсные твердые частицы. Образование мелких кристаллов способствует более плотной упаковке кристаллов в застывших гранулах.

Наличие твердых включений не всегда положительно сказывается на гранулообразовании. Примерами являются плавы NP- и NPK-удобрений, которые из-за повышенной вязкости распыливают грануляторами, имеющими увеличенные размеры отверстий истечения. Отсюда необходимость снижения плотности и равномерности орошения, увеличение времени кристаллизации и высоты падения. Дополнительные трудности возникают с NPK-плавом из-за ограниченной растворимости в нем хлорида калия и возможности нежелательной конверсии. Следует ограничивать время пребывания плава в смесителе и строго соблюдать температурный режим.

*Производительность*

До 80 т/ч.

*Экологические аспекты*

Образование и унос пыли, источниками которой являются мелкие капли, образующиеся при дроблении жидкости.

*Воздействие на различные компоненты окружающей среды*

Отходы производства отсутствуют.

Необходимость работы с плавами требует поддержания их температуры при транспортировке и смешении с другими компонентами в связи с чем необходим дополнительный расход энергоресурсов — пара.

*Эксплуатационные данные*

Процесс грануляции прост, экономичен, идет с небольшим выделением пыли и ретур. Потребление электроэнергии и тепла ниже, чем в барабанных грануляторах, механическое оборудование компактно (при этом требуется организация узла упарки пульп и затраты тепловой энергии).

Недостатки грануляционных башен: большие капитальные затраты на строительство; громоздкость, ограниченный ассортимент удобрений.

*Применимость, техническая возможность (экономическая и практическая приемлемость)*

Технология отработана при получении N-, NP-, NPK-удобрений и известково-аммиачной селитры. Ограничением является необходимость использования расплавов с четко определенной температурой плавления и относительно низкой вязкостью.

*Движущая сила для внедрения технологии*

Модернизация производств аммиачной селитры с расширением ассортиментного ряда продукции — NP / NPK / ИАС.

## **6.5 Охлаждение и кондиционирование готового продукта**

Охлаждение минеральных удобрений проводят не только для формирования гранул, но и для сохранения их физических свойств. Для снижения температуры сыпучих материалов до 40–50 °С применяются различные методы, в том числе конвективный, кондуктивный и смешанный теплообмен. Применение того или иного способа охлаждения зависит от свойств продукта и размера частиц.

### **6.5.1 Конвективные аппараты**

Конструктивное оформление таких холодильников может быть различным. В промышленности фосфорсодержащих удобрений наиболее часто применяют вращающиеся барабаны, что объясняется модернизацией старых схем производства с высвобождением таких аппаратов и приспособлением их для охлаждения продукта.

Более глубокое охлаждение достигается в противоточных барабанных холодильниках, снабженных в хвостовой части секторной насадкой, обеспечивающей большую поверхность контакта в зоне наиболее низких температур продукта.

Холодильники с псевдооживленным слоем (КС) также широко используются в технологии минеральных удобрений. Конструктивно они различаются количеством и расположением секций, формой корпуса: цилиндрическая, коническая, цилиндроконическая; с круглым, квадратным или прямоугольным сечением.

Равномерное распределение газообразного теплоносителя по сечению аппарата (отсутствие застойных зон и проскока газа) достигается применением перфорированных газораспределительных решеток заданного сопротивления. По сравнению с холодильными барабанами аппараты КС более интенсивны и компактны, но более энергоемки.

Наиболее эффективен двухъярусный КС, что объясняется изменением структуры потока твердой фазы, дважды вступающей в контакт с теплоносителем.

Преимущества конвективных холодильников в высоком коэффициенте теплопередачи (например, в одноярусном аппарате с псевдооживленным слоем от 1400–1500 ккал/м<sup>2</sup>ч°С), возможности одновременного обеспыливания. Однако для промышленных площадок с жарким и влажным климатом атмосферный воздух перед подачей в аппарат необходимо охлаждать за счет тепла испарения аммиака, используемого в технологии, и осушать.

*Производительность*

До 100 т/ч.

*Экологические аспекты*

Значительный объем запыленного воздуха, требующий дополнительной очистки.

*Воздействие на различные компоненты окружающей среды*

Отходы производства отсутствуют.

Обеспыливание на стадии охлаждения улучшает свойства продукта и предотвращает пыление при транспортировке, хранении и пересыпке.

*Эксплуатационные данные*

Эффективность работы зависит от температуры окружающего или охлажденного воздуха. Барабанные холодильники достаточно распространены ввиду надежности своей работы. Холодильники КС более компактны, однако требуют значительного расхода энергии.

*Применимость, техническая возможность (экономическая и практическая приемлемость)*

Общеприменимы.

*Движущая сила для внедрения технологии*

Улучшение свойств готового продукта.

### **6.5.2 Кондуктивные аппараты**

Кондуктивные аппараты включают охлаждающие элементы из нержавеющей стали в виде вертикальных гофрированных пластин или горизонтальных труб ромбического сечения. Внутри этих элементов проходит охлаждающая жидкость, а между ними самотеком поступает охлаждаемый продукт. Элементы объединены в секции, скомпонованные по вертикали. Число секций и количество охлаждающих элементов в каждой из них зависят от производительности и свойств продукта. Высушенный материал, поступающий на охлаждение, несет с собой влажный воздух из сушилки и продолжает обезвоживаться. При понижении температуры испаренная влага насыщает воздух в порах между частицами слоя и может конденсироваться, что чревато налипанием продукта на теплообменную поверхность. Для устранения этого явления аппарат продувают осушенным воздухом и поддерживают перепад температур между теплоносителем и продуктом не более 10–15 °С.

*Производительность*

До 75 т/ч.

*Экологические аспекты*

Малый объем отходящих газов. Требуется осушенный воздух.

*Воздействие на различные компоненты окружающей среды*

Отходы производства отсутствуют. Экономия электроэнергии.

*Эксплуатационные данные*

Простота обслуживания, компактность.

*Применимость, техническая возможность (экономическая и практическая приемлемость)*

В большей степени применимы для доохлаждения продукта. При использовании в качестве основного аппарата узла охлаждения следует учитывать свойства продукта (пылимость, грансостав, адгезионные свойства и т. д.).

В процессе охлаждения не происходит удаление пыли, поэтому оно должно быть предусмотрено на других стадиях процесса.

*Движущая сила для внедрения технологии*

Улучшение свойств готового продукта. Интенсификация узла охлаждения.

## **6.6 Оборудование для транспортировки сыпучих материалов**

В производстве минеральных удобрений для транспортировки сыпучих материалов нашли широкое применение ленточные конвейера, цепные скребковые и трубчатые транспортеры, ковшовые элеваторы.

При производстве удобрений по схеме АГ — СБ и БГС используются различные типы вертикальных ковшовых элеваторов — ленточные, с центральной цепью, с двумя цепями.

Применение цепных ковшевых элеваторов является оправданным для транспортировки шихты на выгрузке из барабанов (СБ или БГС) из-за присутствия комьев более 80 мм. На остальных позициях (подача готового продукта на кондиционирование, на склад готовой продукции и др.) целесообразно использовать ковшовые элеваторы с лентой из многослойной термостойкой (до 150 °С) резины с металлическим армированием ввиду их большей энергоэффективности, меньшей массы, стоимости и эксплуатационных затрат.

*Производительность*

До 2000 т/ч.

*Экологические аспекты*

Нет.

*Воздействие на различные компоненты окружающей среды*

Твердые отходы отсутствуют. Сточные воды отсутствуют.

*Эксплуатационные данные*

Низкие эксплуатационные затраты, высокая энергоэффективность.

*Применимость, техническая возможность (экономическая и практическая приемлемость)*

Применяется при получении широкого ассортиментного ряда удобрений: NP / NPKS, PKS.

*Движущая сила для внедрения технологии*

Энергоэффективность, низкие эксплуатационные затраты.

## **7 Наилучшие доступные технические методы при обращении с отходами производства для производства минеральных удобрений**

Наилучшими доступными техническими методами, наряду с методами, установленными для химической промышленности, при обращении с отходами производства для производства минеральных удобрений являются следующие методы.

### **7.1 Общие наилучшие доступные технические методы для обращения с отходами**

**НДТМ 1.** Разработка, внедрение и сертификация системы менеджмента окружающей среды (СМОС).

Система менеджмента окружающей среды должна соответствовать требованиям СТБ ISO 14001 и которую организация может использовать для улучшения своей пригодности в области окружающей среды, включая:

- улучшение пригодности в области окружающей среды;
- выполнение обязательств по соблюдению требований;
- достижение целей в области окружающей среды.

**НДТМ 2.** Разработка и внедрение процедуры определения характеристик отходов (описания состава) и приемки отходов (при осуществлении таких процессов).

Эти процедуры направлены на обеспечение технического (и юридического) соответствия операций по обращению с отходами конкретным видам отходов до их поступления. Они включают процедуры сбора информации о поступающих отходах, в том числе отбор проб и описание качественных характеристик отходов для получения достаточной информации об их составе. Процедуры предварительной приемки отходов основаны на оценке риска, принимая во внимание, например, опасные свойства отходов, риски, связанные с отходами с точки зрения безопасности процесса, безопасности труда и воздействия на окружающую среду, а также информацию, предоставленную предыдущими владельцами отходов.

**НДТМ 3.** Разработка и внедрение системы управления качеством продукции.

Данная технология включает в себя разработку и внедрение системы управления качеством продукции, для обеспечения того, что результаты использования отходов соответствуют ожиданиям.

Такая система управления также позволяет осуществлять мониторинг и оптимизацию процесса использования отходов и для этой цели может включать анализ потока материалов соответствующих компонентов на протяжении всего цикла подготовки отходов для использования. Использование анализа потока материалов основано на оценке риска, учитывая, например, опасные свойства отходов, риски, связанные с отходами с точки зрения безопасности процесса, охраны труда и воздействия на окружающую среду, а также информацию, предоставленную предыдущими собственниками отходов.

## **7.2 Наилучшие доступные технические методы для сбора отходов и их разделения по видам отходов**

**НДТМ 4.** Хранение и транспортировка отходов производства, образующихся при производстве минеральных удобрений (фосфогипс, шлам серный, шлам станции нейтрализации при очистке сточных вод, оксид кремния с вредными примесями (кремнегель), прочие минеральные шламы не вошедшие в группу б) в отвалах/шламохранилищах в смешанном виде в настоящий момент является одним из доступных технических методов, ввиду действующих процессов производства минеральных удобрений (отсутствие доступных технологий разделения производственных процессов и потоков).

Оксид кремния с вредными примесями (кремнегель) представляет собой аморфный осадок кремниевой кислоты. При механическом воздействии, возникающем при транспортировке, происходит разрушение структуры кремнегеля, выделяется значительное количество жидкой фазы, кремнегель становится студнеобразным, склонным к налипанию на поверхности. Для исключения налипания при перевозке автотранспортом выгрузка кремнегеля осуществляется на подложку шлама станции нейтрализации при очистке сточных вод.

Шлам станции нейтрализации при очистке сточных вод, образующей в результате производства, удаляется ленточным конвейером в бункер шлама. Из бункера шлама шлам автотранспортом вывозится в отвал. При необходимости вывоза кремнегеля в отвал предварительно автотранспорт загружается шламом из бункера шлама, заполняя поверхность днища, а затем автотранспорт направляется для дальнейшего заполнения кремнегелем

Выбор наиболее надежных и экономичных способов транспортирования и хранения отходов осуществляется с учетом конкретных условий каждого производства. При необходимости обеспечивается проведение комплекса проверочных мероприятий и тестов, направленных на обнаружение любых нежелательных и/или потенциально опасных химических реакций между отходами (например, полимеризация, выделение газа, экзотермическая реакция, разложение, кристаллизация, осаждение). Хранение осуществляется с соблюдением условий, установленных в разрешительной документации (разрешение на хранение и захоронение отходов производства/комплексном природоохранном разрешении).

Разрабатываемые в будущем технологические решения направлены на развитие системы раздельного сбора, хранения, переработки данных видов отходов с учетом экономической составляющей. Предлагаемые технические решения потребуют экспериментальной проверки на реальных средах для разработки технологического режима процесса, выбора оборудования, выделения дополнительных площадей, определения экономической эффективности.

Реализация данных технических решений позволит в перспективе существенно сократить массу отходов, размещаемых в отвалах/шламохранилищах, а также обеспечить последующее использование отходов.

## **7.3 Наилучшие доступные технические методы при удалении отходов**

**НДТМ 5.** В целях сокращения выбросов в атмосферный воздух твердых частиц (недифференцированной по составу пыли/аэрозоль) (далее – твердых частиц), в состав которых входят твердые частицы металлов, ПХДД/Ф и диоксиноподобных ПХБ, необходимо обеспечивать предотвращение распространения следующими методами:

- обеспечение хранения, погрузки и разгрузки отходов, которые могут служить источниками выбросов, в закрытых помещениях и/или в закрытом оборудовании (например, на конвейерных лентах);

- поддержание надлежащего давления в герметичном оборудовании или помещениях;
- сбор и направление выбросов на очистку.

**НДТМ 6.** Очистка отходящих газов при механической подготовке отходов с применением:

- циклонов;
- тканевых фильтров;
- мокрых скрубберов;

**НДТМ 7.** Подача воды в измельчитель. Отходы, подлежащие измельчению, увлажняются путем впрыскивания воды в измельчитель. Количество впрыскиваемой воды регулируется в зависимости от количества измельчаемых отходов (что может контролироваться с помощью энергии, потребляемой двигателем измельчителя). Отработанный газ, содержащий твердые частицы, направляется на очистку.

**НДТМ 8.** Соответствующие НДТМ уровни выбросов пыли от процесса механической подготовки составляют 2 – 5 мг/м<sup>3</sup>.

**НДТМ 9.** Необходимо обеспечить сбалансированную подачу отходов в измельчитель, чтобы избежать недостаточной или чрезмерной загрузки измельчителя, что в свою очередь может привести к его нежелательным остановкам и запускам.

#### **7.4 Наилучшие доступные технические методы для хранения отходов**

**НДТМ 8.** Оптимизированное место временного хранения отходов

Основными методами являются:

- установление операций хранения для случаев, когда транспортное средство, перевозящее отходы, должно останавливаться на ночь или на праздничные дни на территории предприятия, если территория предприятия не находится под наблюдением;
- четкое обозначение и оборудование дорожными знаками площадки для хранения ввиду количества и опасных свойств хранящихся там отходов;
- четкие и однозначные письменные указания общей максимальной емкости установки вместе с деталями метода, применяемого для расчета хранящихся отходов в сравнении с максимальной емкостью. Установленная максимальная емкость площадки для хранения не должна превышать;
- обеспечение свободного доступа к дороге (например, для автопогрузчиков и пешеходов) общей площадки для хранения, так, чтобы опорожнение баков не зависело от расстояния, случайно не блокировало проход, кроме баков в этом ряду;
- гарантия, что все соединения между баками закрыты соответствующими вентилями;
- обеспечение резервуаров и баков собственной системой безопасности, с измерителем уровня заполнения и сигналом при полном заполнении. Эта система должна быть надежной и регулярно обслуживаться, чтобы исключить пенообразование и образование шлама, влияющих на надежность измерителя уровня заполнения;
- гарантия того, что резервуар для хранения, содержащий воспламеняющиеся или легковоспламеняющиеся отходы, удовлетворяет определенным требованиям;
- преимущественно наземное расположение сетей;
- замена подземных или частично подземных баков без вторичного улавливающего устройства, например, бак с двойными стенками с детектором утечек, наземными конструкциями;
- гарантия, что закрытый бункер для хранения оснащен системой удаления частиц или оросительной системой;

- резервуар для хранения большого количества должен располагаться на водонепроницаемой поверхности, устойчивой к хранимому материалу. Резервуар должен иметь герметичные швы и ограниченную площадь, с соответствующей емкостью;

- гарантия, что относящиеся к резервуару конструкции, линии и соединения устойчивы к хранящимся веществам (и их соединениям);

- не применять резервуары с истекшим сроком службы, за исключением, если резервуар регулярно наблюдается и письменно удостоверяется, что он пригоден для внутреннего применения и толщина его стенок достаточна;

- хранение жидких органических отходов (например, с температурой воспламенения меньше, чем 21 °С) в атмосферном азоте, для сохранения их инертными. Каждый загрузочный резервуар находится в водонепроницаемой области и снабжен сигналом полного заполнения. Непредвиденные отработанные газы улавливаются и обрабатываются;

- обеспечение одного или всех резервуаров устройствами перелива на различных уровнях, для обеспечения извлечения определенного слоя содержимого;

Некоторые общие технологии для снижения запаха, связанного с хранением:

- оптимизация продолжительности контроля и температуры процесса осаждения;

- контроль отделения осевшего слоя посредством визуальной оценки проб с различной высоты;

- хранение кислотных и щелочных отходов, которые могут применяться для обработки запаха, рядом с бункером, и последующего установления оптимального кислотно-щелочного равновесия в большом резервуаре (или небольшой единице);

Обычно для приема отходов есть площадка приема, на которой отходы визуально оцениваются и сравниваются с представленными в документах данными, берутся пробы. Хорошей природоохранной практикой, применяемой в приемных устройствах, является:

- наличие на территории аккредитованной лаборатории, для исследования проб в рамках предварительных исследований и при приеме. Лаборатория, проводящая анализы, должна иметь систему менеджмента качеством, методы контроля качества и соответствующую маркировку анализов, документацию;

- обеспечение лаборатории контрольным оборудованием и приборами, необходимыми для обеспечения качества. Самоконтроль обычно признается не официально;

- наличие специальной карантинной зоны для временного хранения отходов, если критерии приема отходов не соблюдены. Такое хранение ограничивается максимум пятью рабочими днями, для обеспечения возможности взятия проб после разморозки. После приема отходы могут быть перемещены на другую площадку для хранения (для крупногабаритных отходов это обвалованная площадка);

- маркировка областей проверки, разгрузки и взятия проб на схеме расположения эксплуатационной территории, а также наличие собственной дренажной системы;

- перед предварительными приемами испытаниями нужно произвести загрузку отходов в резервуар на специально предназначенной для этого площадке;

- гарантия, что площадки для разгрузки, взятия проб/приема и промежуточного хранения имеют герметичную поверхность с дренажом, для предотвращения проникновения проливов и просыпаний в систему хранения или вывод с территории предприятия;

- гарантия, что эксплуатирующий персонал, участвующий в отборе проб, проверке и анализе, квалифицирован и обучен, регулярно повышает свою квалификацию;

- гарантия, что персонал на каждом этапе приема отходов (предварительные исследования, процедура приема, устройства приема), а также при взятии проб, имеет необходимый опыт и компетенцию.

Некоторые специфические методы, которые применяются при приеме груза:

- взвешивать прибывающий груз, если не предоставлены достоверные объемно-аналитические методы с данными о весе;
- не принимать груз, если в распоряжении не имеется достаточно площади;
- гарантия, что документы проверены и приняты, а все несоответствия устранены.

### **7.5 Методы по снижению накопления остатков на объекте**

**НДТМ 9.** Некоторые методы включают:

- четкое разграничение между работниками отдела продаж и технического обслуживания, а также их ролями и обязанностями

### **7.6 Наилучшие доступные технические методы для перевозки отходов**

**НДТМ 10.** Процедуры надлежащего обращения с отходами при их перевозке включают в себя:

- обеспечение перевозки отходов компетентным персоналом;
- обеспечение документирования процедуры перевозки отходов согласно законодательству;
- принятие мер по предотвращению, обнаружению и ликвидации утечек.

### **7.7 Наилучшие доступные технические методы при обращении со специфическими отходами**

*Фосфогипс*

**НДТМ 11.** Разработка технических условий на требуемый вид области применения фосфогипса

В настоящее время проведено большое количество научно-исследовательских и опытно-промышленных работ по различным направлениям непосредственного использования фосфогипса и переработки его в другие продукты. Множество разработок получили промышленное внедрение и зарекомендовали себя с положительной стороны. В результате была доказана техническая возможность и целесообразность использования фосфогипса в народном хозяйстве вместо традиционных видов сырья.

Основные направления использования фосфогипса:

1) производство гипсовых вяжущих и изделий из них:

а) высокопрочные и композиционные автоклавные гипсовые вяжущие на основе - полугидрата сульфата кальция или ангидрита, которые используются:

- в строительстве: непосредственное использование вяжущих с добавками и без них, в качестве штукатурного и шпаклевочного материала, для наливных самонивелирующихся оснований под полы, для производства строительных изделий (перегородочные плиты и панели, акустические и декоративные плиты, кирпичи и блоки для наружного ограждения зданий и др.);

- в шахтах угольной и других отраслей промышленности: заполнение закрепного пространства и выкладка охранных полос при бесцеликовой добыче;

- в низкотемпературных скважинах в нефтегазовой промышленности и в геологии — изготовление тампонажного цемента;

б) обжиговые вяжущие на основе -полугидрата сульфата кальция, которые используются в строительстве: в качестве штукатурного и шпаклевочного гипса, для производства строительных изделий (перегородочные плиты и панели,

гипсокартонные листы, гипсоволокнистые и гипсостружечные плиты, звукопоглощающие и декоративные плиты и др.).

2) цементная промышленность:

а) добавка к сырьевой смеси в качестве минерализатора;

б) добавка к цементному клинкеру перед его помолом в качестве регулятора сроков схватывания цемента (замена природного гипса).

3) сельское хозяйство:

а) кальцийсеросодержащее удобрение;

б) добавка при получении органоминеральных удобрений методом компостирования;

в) мелиорант для химической мелиорации солонцовых почв;

г) мелиорант в смеси с известковыми материалами для химической мелиорации кислых почв.

4) производство серной кислоты с попутным получением ряда продуктов (цемент, известь, силикатные материалы).

5) производство строительных изделий с использованием непереработанного фосфогипса:

а) блоки и панели, получаемые из смеси с летучей золой (из электрофильтров) и известью;

б) кирпичи, получаемые прессованием фосфогипса в смеси с гипсовым вяжущим;

в) изделия из фосфогипса и органических связующих (к примеру, карбамидной смолы).

6) производство удобрений и солей:

а) сульфат аммония и мел;

б) NS-удобрения (в смеси с карбамидом или нитратом аммония);

в) комплексные NPS / NPKS / PKS-серосодержащие удобрения.

7) применение в качестве наполнителя в различных отраслях промышленности:

в производстве бумаги, в лакокрасочной промышленности, в производстве пластмасс и др.

8) строительство автомобильных дорог, дамб.

**НДТМ 12.** Внедрение технических мероприятий по улучшению качества фосфогипса и ФПГ, с использованием одного или нескольких методов, включающих:

- стабилизацию технологического режима;

- увеличение количества воды на промывку;

- обработку или нейтрализацию кальцийсодержащим агентом;

- перекристаллизацию сульфата кальция.

**НДТМ 13.** Сухое дробление руды до флотационной крупности, уменьшающее переизмельчение руды, снижающее энергозатраты на рудоподготовку.

**НДТМ 14.** Объемное или тонкослойное укрытие не действующих отвалов для уменьшения растворения отходов и образования минерализованных вод в следствие воздействия на поверхность атмосферных осадков.

Для решения проблемы совместного складирования отходов в последние годы появилось промышленное оборудование нового поколения большой единичной мощности и непрерывного действия.

Предлагаемые технические решения требуют экспериментальной проверки на реальных средах для разработки технологического режима процесса и выбора оборудования.

*Оксид кремния с вредными примесями (кремнегель)*

**НДТМ 15.** Разработка технических условий на требуемый вид области применения оксида кремния с вредными примесями (кремнегель):

- использование кремнегеля в качестве сорбента отработанных нефтепродуктов

- получение окрашивающих покрытий для силикатного кирпича на основе натрий(калий)-силикатного связующего из кремнегеля.

#### *Шлам серный*

**НДТМ 16.** Разработка технических условий на требуемый вид области применения шлама серного:

- получение серобетона и изделий из него, а также сероасфальтобетонов. Стройматериалы с добавлением серы обладают высокими прочностными характеристиками, повышенной износо-, коррозионно- и химической стойкостью, низкой водопроницаемостью, большой устойчивостью к резким перепадам температур.

#### *Шлам станции нейтрализации при очистке сточных вод*

**НДТМ 17.** Разработка технических условий на требуемый вид области применения шлама станции нейтрализации при очистке сточных вод:

- гранулирование, смешение с различными компонентами и использование в виде добавок в других отраслях;

- использование в качестве добавки к исходному фосфатному сырью.

### **7.8 Наилучшие доступные технические методы при обращении с отходами, связанные с процессами производства минеральных удобрений и организации производства**

**НДТМ 18.** Организация природоохранной деятельности на предприятии согласно требованиям законодательства.

**НДТМ 19.** Организация и внедрение непрерывной системы повышения квалификации производственного персонала.

#### *Производство серной кислоты*

**НДТМ 20.** Перевод сернокислотных системы с промывным отделением на «короткую» схему.

**НДТМ 21.** Использование новых типов катализаторов, в том числе и цезий-промотированных.

**НДТМ 22.** Стабилизация работы технологической системы путем равномерного распределения производственной программы.

#### *Производство фосфорной кислоты*

**НДТМ 23.** Перевод на использование в качестве охлаждающей воды осветленной воды системы гидроудаления фосфогипса.

**НДТМ 24.** Использование охлажденной осветленной воды из гипсонакопителя для конденсации паров в системах создания вакуума экстракции-фильтрации.

**НДТМ 25.** Замена дозаторов фосфатного сырья.

**НДТМ 26.** Замена перемешивающих устройств.

**НДТМ 27.** Использование рукавных фильтров.

## Библиография

- 1] Закон Республики Беларусь от 26 ноября 1992 г. № 1982-XII «Об охране окружающей среды»
- 2] Закон Республики Беларусь от 20 июля 2007 г. № 271-3 «Об обращении с отходами»
- 3] Закон Республики Беларусь от 16 декабря 2008 г. № 2-3 «Об охране атмосферного воздуха»
- 4] Водный кодекс Республики Беларусь от 30 апреля 2014 г. № 149-3
- 5] EIPPCB (2007). «Large Volume Inorganic Chemicals – Ammonia, Acids and Fertilisers», Version 1.
- 6] EIPPCB (2016) «Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector»