

УДК: 661.632.1

## ВЛИЯНИЕ МАГНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ НА ПРОЦЕСС КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ КОМПЛЕКСНЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ УДОБРЕНИЙ

**Дормешкин О.Б.**

Белорусский государственный технологический университет, г. Иинск

КОМПЛЕКСНЫЕ УДОБРЕНИЯ, ДОЛОМИТ, ПРИРОДНОЕ СЫРЬЕ, МАГНИЙСОДЕРЖАЩИЕ УДОБРЕНИЯ, КИСЛОТА, РАЗЛОЖЕНИЕ, ТЕХНОЛОГИЯ, ОПТИМИЗАЦИЯ.

Работа посвящена исследованию влияния магнийсодержащего сырья-доломита на процессы серно- и фосфорнокислотного разложения в производстве комплексных фосфорсодержащих удобрений. Изучено влияние условий и способа введения магнийсодержащего сырья, продолжительности и температуры процесса разложения, а также концентрации кислот на процесс кислотного разложения и общую степень разложения сырья. Установлена возможность и оптимальные условия достижения высокой степени разложения фосфатного сырья при введении доломита на стадии разложения в производстве магнийсодержащих комплексных удобрений путем организации процесса в две стадии: первоначальное разложение фосфатного сырья смесью серной и фосфорной кислот при поддержании оптимальной концентрации в жидкой фазе серной и фосфорной кислот с введением доломита в одну из последующих секций реактора; температура составляет 80°C; суммарная продолжительность стадии разложения - 90-120 мин. В этих условиях общая степень разложения сырья достигает 96,85%. Последующее введение азот- и калийсодержащих компонентов в частично либо полностью нейтрализованную суспензию обеспечит получение полных комплексных магнийсодержащих удобрений с высокими технико-экономическими показателями.

## INFLUENCE OF MAGNESIUM-CONTAINING RAW MATERIALS ON ACID DECOMPOSITION PROCESS IN THE PRODUCTION OF COMPLEX PHOSPHATE FERTILIZERS

COMPLEX FERTILIZERS, DOLOMITE, RAW MATERIALS, MAGNESIUM CONTAINING FERTILIZERS, ACID, DECOMPOSITION, TECHNOLOGY, OPTIMIZATION.

The paper is dedicated to the study of the influence of magnesium-containing raw materials, i.e. dolomite on sulfuric and phosphate acid decomposition processes in the production of complex phosphorus fertilizers. It dwells upon the effect from the conditions and modes of adding magnesium-containing raw materials, from the duration and temperature of decomposition process as well as from acid concentration on the acid decomposition process and overall degree of raw material decomposition. Possibility and optimum conditions for high decomposition degree of phosphate raw materials have been identified when adding dolomite at the decomposition stage. In the production of magnesium-containing complex fertilizers this process has two stages: primary decomposition of phosphate raw materials by a mixture of sulphuric and phosphoric acids with maintained optimum concentration of in-liquid sulphuric and phosphoric acids, and adding dolomite to one of the downstream reactor sections, temperature being 80°C, total decomposition time being 90-120 min. These conditions make it possible to achieve the decomposition degree of 96.85%. The subsequent addition of nitrogen- and potassium-containing constituents to a partially or completely neutralized suspension will allow production of complete complex magnesium-containing fertilizers with high technical and economic performance.

# Производство генеральных удобрений

## Введение

Важным фактором эффективного применения минеральных удобрений является структура их ассортимента. Основным направлением оптимизации ассортимента в настоящее время является существенное увеличение объемов производства и применения полных комплексных удобрений, что позволяет на 65-70% снизить затраты на их внесение и оптимизировать минеральное питание растений. Среди перспективных направлений развития производства комплексных удобрений большое внимание уделяется магнийсодержащим удобрениям. Хорошее обеспечение растений магнием способствует усилению в них восстановительных процессов и приводит к большему накоплению восстановленных органических соединений [1, 2]. Ионы магния адсорбционно связаны с коллоидами клеток и наряду с другими катионами поддерживают ионное равновесие в плазме, а также участвуют как катализаторы в ряде биохимических реакций, происходящих в растении. При недостатке магния усиливаются окислительные процессы, возрастает активность фермента пероксидазы, снижается содержание сахара и аскорбиновой кислоты. Внесение азотных, фосфорных и калийных удобрений, как правило, усиливает потребность растений в магнии. При высоких урожаях сельскохозяйственные культуры потребляют магния от 1 до 7 г MgO с 1 м<sup>2</sup>. Доказано, что для открытого грунта магнийсодержащие удобрения оказывают положительное действие на фоне NPK как на величину урожая, так и на его качество. Так исследованиями НИУИФ (Россия) на дерново-подзолистой супесчаной и песчаной почве с рядом культур (озимая рожь, гречиха, просо, кукуруза и др.) установлено, что урожай зерна от применения магния на фоне NPK увеличивался в 1,5-2 раза. В других опытах внесение магниевых удобрений наряду с увеличением урожая повышало крахмалистость картофеля и сахаристость свеклы. На основании многочисленных агрохимических исследований доказано, что наиболее целесообразно применение многосторонних магнийсодержащих удобрений [3]. В связи с этим большинство зарубежных производителей уже имеют в своем ассортименте магнийсодержащие удобрения. Так, например польскими производителями предлагаются удобрения с содержанием магния от 0,3% (марка 4:16:18:25(CaO):4,5(S):0,3(MgO):0,49(Na<sub>2</sub>O), предприятие FOSFORNY) до 8% и более (марка 4:8:14:9,5(MgO):микроэлементы, предприятие INTERMAG).

В качестве источника магния могут выступать следующие виды сырья:

- силикаты магния - дунит, серпентинит, оливинит;
- карбонатные породы - доломит, магнезит и др.;
- сырые природные соли - карналлит, лангбейнит, каинит, полигалит и др.

Дунит и серпентинит представлены главным образом малорастворимыми силикатами, что ограничивает их переработку в производстве удобрений. Основными видами магнийсодержащего сырья в производстве удобрений служат доломитовый известняк, сульфат калия-магния и оксид магния, природные сырые соли. Однако сырые природные соли - магнезит, каинит, полигалит, а также сульфаты калия-магния и оксид магния являются привозным сырьем, а месторождения карналлита в Республике Беларусь хотя и значительны, но еще не разрабатываются. Следовательно, приоритет при выборе сырья для получения магнийсодержащих комплексных удобрений необходимо дать доломиту, запасы которого сосредоточены в месторождении «Руба» (Витебская область). По оценке специалистов они составляют свыше 750 млн. тонн. Значительные запасы доломита имеются в России (Липецкая, Владимирская обл., Урал), Казахстане и ряде других стран СНГ.

Большинство способов производства комплексных магнийсодержащих удобрений сводятся к разложению фосфорсодержащего сырья и последующему смешению образующейся суспензии с исходным магнийсодержащим сырьем. Так в работе [4] магнийсодержащие компоненты добавляются на конечной стадии гранулирования и сушки. Авторы [5] предлагают осуществлять разложение исходного магнийсодержащего сырья азотной кислотой с переводом его в нитрат магния с последующим добавлением в азотнокислую суспензию. Из известных способов получения NPKMg-удобрений представляет интерес совместное разложение полигалита и фосфорита азотной кислотой с последующим введением в азотно-кислотную вытяжку карбамида и хлористого калия [6]. Однако в связи с отсутствием в Республике Беларусь производства нитрофосфатов, реализация данного способа не представляется возможной. Производимые в Беларуси комплексные удобрения базируются на кислотной переработке фосфатного сырья с получением суперфосфатов либо фосфатов аммония и последующим введением в технологический процесс азот- и калийсодержащих компонентов.

Изучению влияния MgO на кислотное разложение фосфатного сырья посвящены работы [7, 8], авторами которых установлено, что в присутствии MgO степень разложения сырья значительно

уменьшается, а наличие в составе доломита карбонатов приводит к дополнительному снижению общей степени разложения и повышению расходных коэффициентов по кислоте. Предлагаются разные способы исключения этого влияния, вплоть до проведения обезмагния сырья перед его переработкой в фосфорную кислоту [7, 9], что сильно усложняет технологическую схему их переработки.

Целью исследований, результаты которых представлены в настоящей статье, явилось изучение влияния магнийсодержащего сырья - доломита на процессы серно- и фосфорнокислотного разложения фосфоритов, установление способа и места введения доломита в технологический процесс и определение оптимального технологического режима.

### ^кспериментальная часть

В качестве базовой марки удобрений выбрана одна из наиболее востребованных на рынке минеральных удобрений марка 15:15:15:2, которая является уравновешенным полным комплексным магнийсодержащим удобрением.

В качестве магнийсодержащего сырья использовалась мука известняковая (доломитовая) месторождения «Руба», производимая на ОАО «Доломит» и содержащая по данным химического анализа (мае. %): MgO - 18,4, CaO - 26,40, H<sub>2</sub>O - 0,7, нерастворимый осадок - 13,00.

В ходе исследований изучено влияние условий введения магнийсодержащего сырья, продолжительности и температуры процесса разложения, а также концентрации серной кислоты на процесс кислотного разложения и общую степень разложения фосфатного сырья.

Процесс проводили в термостатируемом реакторе, снабженном перемешивающим устройством, обратным холодильником и термометром. К раствору серной, фосфорной кислоты или их смеси добавляли фосфат- либо магнийсодержащее сырье, полученную суспензию перемешивали в течение заданного периода времени, при фиксированной скорости вращения мешалки и температуре. Полученную суспензию расфильтровывали, а осадок и жидкую фазу анализировали на содержание различных форм фосфора по стандартным методикам. За результат анализа принимали среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не превышали 0,2-0,5% при доверительной вероятности P = 0,95.

По результатам химических анализов рассчитывали коэффициенты разложения сырья как по содержанию водорастворимого и лимоннораствор-

имого P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, т.е. усвояемого P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (K<sub>1</sub>), так и по разности между общим и лимоннорастворимым P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, т.е. по содержанию неусвояемого P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (K<sub>2</sub>). Кроме того, рассчитывали среднее значение K, (K<sub>ср</sub>):

- при сернокислотном разложении:

$$K = (m(P_{2O_5}^{вод}) + t(P_{2O_5}^{всв}))/t(P_{2O_5}^{исх});$$

- при разложении фосфорной кислотой или смесью серной и фосфорной кислот:

$$K = (t(P_{2O_5}^{вод}) - t(P_{2O_5}^{ЭФК}) + t(P_{2O_5}^{всв}))/t(P_{2O_5}^{исх});$$

- при сернокислотном и фосфорнокислотном разложении:

$$K_2 = (1 - \frac{m(P_{2O_5}^{общ ос})}{m(P_{2O_5}^{всв})}) - t(P_{2O_5}^{исх})/m(P_{2O_5}^{исх});$$

$$K = (K_1 + K_2)/2,$$

где t(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>исх</sup>) - масса P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в навеске апатита или фосфорита; m(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>вод</sup>) - масса водорастворимого P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; m(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>ЭФК</sup>) и m(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>всв</sup>) - массы усвояемого и общего P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в высушенном осадке; m(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>ос</sup>) - масса P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в навеске ЭФК.

Оценку погрешности результатов экспериментов при изучении отдельных технологических стадий выполняли путем составления покомпонентного материального баланса в соответствии с данными химических анализов.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Как видно из данных, представленных в *таблице 7*, совместное введение доломита с фосфатным сырьем оказывает негативное влияние как на содержание различных форм P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, которое снижается с 65,147% до 49,09%, так и на общую степень разложения фосфатного сырья, которая снижается с 66,4% до 48,46%. Оптимальным является стадийное разложение сырья, предполагающее введение доломита после разложения основной части апатита в одну из последующих секций реактора. Резкое снижение общей степени разложения до 48,46%, а также содержания водорастворимых и усвояемых форм фосфора при совместном введении доломита и апатита обусловлено присутствием магния в системе, который, согласно [7, 8], оказывает негативное влияние на коэффициент разложения фосфатного сырья. При введении исходных реагентов норма расхода серной кислоты рассчитывалась на совместное разложение апатита и доломита, поэтому в случае введения апатита в начале процесса фактическое количество серной кислоты превышает стехиометрическую норму, необходимую для разложения апатита, что способствовало достижению максимальной степени разложения сырья (K<sub>ср</sub> = 66,40%).

Результаты исследования влияния температуры на общую степень разложения апатита в присутствии доломита, представлены в *таблице 2*.

## Производство минеральных удобрений

Максимальная степень разложения 96,37% достигается при температуре 90°C, однако в процессе разложения наблюдалось существенное загустевание суспензии вплоть до полной потери ее текучести. Данный факт обусловлен негативным влиянием образующихся фосфатов магния, что подтверждается литературными данными. Дополнительное введение жидкой фазы до достижения достаточной текучести, обеспечивающей возможность дальнейшей переработки суспензии приведет к существенному нарушению водного баланса и увеличению энергетических затрат на ее последующее удаление на стадии сушки. Поэтому оптимальной температурой является 80°C, при которой степень разложения достигает 91,26%, при поддержании высокой подвижности образующейся суспензии.

Из анализа результатов исследования влияния продолжительности процесса на общую степень

разложения апатита в присутствии доломита, представленных в *таблице 3* следует, что основное разложение сырья протекает в течение первых 90 мин, а при дальнейшем увеличении времени разложения до 180 мин. и более наблюдается загустевание суспензии вплоть до полной потери текучести. Это объясняется протеканием процесса роста и формирования частиц сульфата кальция, образующегося как при разложении фосфатного сырья, так и доломита, что делает невозможным последующую переработку образующейся суспензии по существующей технологии. Таким образом, оптимальная продолжительность процесса должна составлять 90-120 мин.

Однако даже в оптимальных условиях общая степень разложения при использовании только серной кислоты не превышает 90-92%. Поскольку для выхода на заданную марку удобрений согласно технологическим балансам необходимо дополни-

**Таблица 1.** Влияние условий введения магниевых- и фосфорсодержащего сырья на процесс сернокислотного разложения

Условия введения реагентов	Распределение различных форм P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % от P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>p</sub>
	вод.	ув. ос.	общ. ос.			
Совместное разложение доломита и Ковдорского апатита	49,09	1,39	54,95	50,48	46,44	48,46
Разложение доломита, с последующим введением апатита через 15 мин	65,14	1,23	39,31	66,37	61,92	64,15
Разложение апатита, с последующим введением доломита через 75 мин	63,29	0,88	32,25	64,17	68,63	66,40

Примечание: концентрация серной кислоты - 45 мас. %; температура - 65°C; общая продолжительность разложения - 90 мин.; массовое соотношение фосфатное сырье : доломит 1,5.

**Таблица 2.** Влияние температуры на процесс сернокислотного разложения

Температура, °C	Распределение различных форм P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % от P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>p</sub>	Вязкость, мПа·с
	вод.	ув. ос.	общ. ос.				
65	63,29	0,88	32,25	64,17	68,63	66,4	1298
70	87,12	0,59	11,5	87,71	89,09	88,4	1375
80	92,01	0,24	9,97	92,25	90,27	91,26	1543
90	95,19	0,6	3,66	95,79	96,94	96,37	3157

Примечание: концентрация серной кислоты - 45 мас. %; общая продолжительность разложения - 90 мин.; введение доломита через 75 мин. от начала процесса; массовое соотношение фосфатное сырье : доломит 1,5.

## Производство минеральных удобрений

тельное введение фосфора, то представляет интерес изучение процесса разложения магний- и фосфорсодержащего сырья смесью серной и фосфорной кислот.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что при совместном разложении фосфатного и магнийсодержащего сырья смесью кислот коэффициент разложения увеличивается по сравнению с разложением только серной кислотой с 90-92% до 97,55% (таблица 4).

### Выводы

Выполненный цикл исследований показал, возможность достижения высокой степени разложения фосфатного сырья при введении доломита на стадии разложения в производстве магнийсодер-

жащих комплексных удобрений путем организации процесса разложения в две стадии. Установлены оптимальные условия стадии кислотного разложения: первоначальное разложение фосфатного сырья смесью серной и фосфорной кислот при поддержании концентрации в жидкой фазе серной кислоты 55 мае. %, фосфорной - 22 мае. % с последующим введением магнийсодержащего сырья - доломита в одну из последующих секций реактора; температура разложения составляет 80°C; суммарная продолжительность стадии разложения — 90-120 мин. При этих условиях общая степень разложения сырья достигает 96,85%. Последующее введение в образующуюся фосфорнокислую суспензию азотсодержащего компонента в составе аммиака и карбамида, а также калийсодер-

**Таблица 3.** Влияние продолжительности процесса на сернокислотное разложение магний- и фосфорсодержащего сырья

Продолжительность, мин.	Распределение различных форм P O , % от P D <sub>2 5 нск</sub>			K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>p</sub>	Вязкость, мПа·с
	вод.	ув. ос.	общ. ос.				
30	69,75	0,32	30,84	70,07	69,48	69,775	1065
90	87,12	0,59	11,5	87,71	89,09	88,4	1353
120	87,72	0,85	14,73	88,57	86,12	87,345	1521
180	90,62	1,29	13,62	91,91	87,67	89,79	1738
240	88,95	1,57	11,07	90,52	90,50	90,51	2954

Примечание: концентрация серной кислоты - 45 мае. %; температура - 70°C; введение доломита через 80% времени от продолжительности процесса; массовое соотношение фосфатное сырье : доломит 1,5.

**Таблица 4.** Результаты исследования процесса разложения сырья смесью серной и фосфорной кислот (общая продолжительность разложения - 90 мин.; температура - 80°C.)

Содержание кислоты в жидкой фазе, мае. %		Содержание различных форм P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в осадке, % от P <sub>2</sub> O <sub>5 нск</sub>		K <sub>2</sub> , %
серная	фосфорная	Ш@5 <sub>общ.</sub>	P a O <sub>5</sub> у с в.	
25	10	8,05	1,08	93,03
35	14	3,01	0,56	97,55
45	18	27,52	1,11	73,59
55	22	4,8	1,13	96,33
63,62	25	8,04	0,47	92,43

## Производство глинерольных удобрений

**Таблица 5.** Влияние продолжительности процесса на разложение сырья смесью серной и фосфорной кислот (концентрация серной кислоты - 55 мае. %, фосфорной - 22 мае. %, концентрация серной кислоты - 45 мае. %, температура - 80°C)

Продолжительность, мин.	Содержание различных форм $P_2O_5$ в осадке, % от $P_2O_5$		$K_2$ , %
	$P_2O_5$ общ.	$P_2O_5$ в ос.	
60	25,56	0,74	75,18
90	4,8	1,13	96,33
120	3,74	0,59	96,85
240	3,95	0,98	97,03

жашего компонента - хлорида калия в частично либо полностью нейтрализованную суспензию обеспечит получение полных комплексных магнийсодержащих удобрений с высокими технико-экономическими показателями.

### Ф

#### Библиография

1. Роль элементов в жизни растений // Наука. Новости науки и техники [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://enc.sci-lib.com/> (дата обращения: 08.08.2014).
2. Васяев Г. Роль магния и кальция в питании растений [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://www.floraprice.ru/> (дата обращения: 13.08.2014).
3. Минеев В. Г., Синдяшкина Р.И., Грызлов В.П. и др. Комплексные удобрения: справочное пособие. М.: Агропромиздат, 1986. 368 с.
4. Олав Кьель, Торстейн Обрештад, Ханс Греланд. Способ получения комплексного NPK-удобрения. Патент РФ № 2071457, МПК7 С 05 D 1/02 Бюлл. № 1, 1997.
5. Абрамов О. Б. Способ получения сложного удобрения. Патент РФ № 2294908, МПК С 05 В 11/06, С 05 D 5/00 Бюлл. № 7, 2007.
6. Кармышов В. Ф. Химическая переработка фосфоритов. М.: Химия, 1983. - 304 с.
7. Классен П. В., Шуб Б.И., Хлебодарова Э. В. Технология экстракционной фосфорной кислоты из Ковдорского апатитового концентрата // Труды НИУИФ к 85-летию НИУИФ. М.: НИУИФ, 2004. - С. 83-88.
8. Козлова Т. Г., Копылев Б. А. О влиянии ионов магния на процесс сернокислотного разложения апатита // Технология минеральных удобрений (Новые пути получения): сб. трудов. - 1973. Вып. 4, С. 74-84.
9. Завертяева Т. И. Исследование технологии фосфорной кислоты и концентрированных фосфорсодержащих удобрений из ковдорского апатита // Хим. пром-ть. - 1986, № 9, С. 532-535.

#### References

1. The role of elements in plant life. Science. News of science and technology [electronic resource]: Access: <http://enc.sci-lib.com/> (date accessed: 08/08/2014) (in Russ.).
2. Vasjaev G. The role of magnesium and calcium in plant nutrition [electronic resource]: Access: <http://www.floraprice.ru/> (date accessed: 13/08/2014) (in Russ.).
3. Mineev V.G., Sindashkina R.I., Gryzlov V.P. i dr. Complex fertilizers: handbook. M.: Agropromizdat, 1986, 368 p. (in Russ.).
4. Olav Kel, Torsten Obreshtat, Hans Grelan.. Method of obtaining complex NPK fertilizers., RU № 2071457, 1997 (in Russ.).
5. Abramov O.B. Method of obtaining complex fertilizer. Abramov O.B. RU № 2294908, 2007 (in Russ.).
6. Karmyshov V. F. Chemical processing of phosphate rock. M.: Khimiya, 1983, 304 p. (in Russ.).
7. Classen P.V., Shub B.I., Hlebodarova A.V. Technology of wet-process phosphoric acid from apatite concentrate Kovdor. Trudy k 85-letiju NIUIF [Works to 85-th anniversary of NIUIF], M.: NIUIF, 2004, pp.83-86 (in Russ.).
8. Kozlova T. G., Kopylev B. A. On the influence of magnesium ions on sulfuric acid decomposition process of apatite. Sbornik trudov "Tekhnologii mineralnykh udobrenij (Novye puti)" [Collection of works "Technology of mineral fertilizers (New way)"], 1973, V. 4, pp. 74-84 (in Russ.).
9. Zavertjaeva T.I. Study of technology of phosphoric acid and phosphatic fertilizer from concentrates of kovdor apatite. Khimicheskaja promyshlennost [Chemical Industry], 1986, no. 9, pp. 532-535 (in Russ.).

#### Автор

##### Дормешкин Олег Борисович

Белорусский государственный технологический университет, доктор технических наук, проректор по научной работе, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и общей химической технологии

Адрес: 220006, г. Минск, ул. Свердлова 13а, Республика Беларусь.

Тел. раб. (+37517) 3278944

E-mail: [Dormeshkin@vandex.ru](mailto:Dormeshkin@vandex.ru)