

УДК 661.833

**О. Б. Дормешкин**, доктор технических наук, доцент, проректор по научной работе (БГТУ);**Н. И. Воробьев**, доктор технических наук, профессор (БГТУ);**Г. Х. Черчес**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник (БГТУ);**А. Н. Гаврилюк**, ассистент (БГТУ)

### ВЛИЯНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА NP- и NPK-УДОБРЕНИЙ

Изучен фазовый состав и физико-механические свойства NP- и NPK-удобрений, полученных на основе аммофоса. Установлено, что для получения комплексных удобрений из аммофоса с уравновешенным составом, хорошими физико-механическими свойствами, предпочтительным является введение одного азотсодержащего компонента – аммонийной селитры или карбамида, а не их смеси.

The phase composition and physical-mechanical properties of NP and NPK fertilizers derived from ammophos is studied. It is established that upon receipt of complex fertilizers from ammophos with a balanced composition, good physical-mechanical properties, preferred is the introduction of a nitrogen-containing component – ammonium nitrate or urea, but not a mixture thereof.

**Введение.** В настоящее время ОАО «Гомельский химический завод» осуществляет выпуск сложных и сложно-смешанных удобрений на основе экстракционной фосфорной кислоты и фосфорнокислотной гипсосодержащей суспензии – аммофоса (марка 12 : 50), аммонизированного суперфосфата (марка 8 : 30), NPK-удобрений разных марок. Аммофос является концентрированным NP-удобрением, но неуравновешенным по соотношению питательных элементов. Для получения удобрений сбалансированных марок в реакционную смесь, полученную после аммонизации ЭФК, добавляют азотсодержащие (нитрат аммония, карбамид) и калийсодержащие компоненты. Получаемые при этом NP(K)-удобрения [нитроаммофос(ки), карбоаммофос(ки)] являются высококонцентрированными безбалластными удобрениями, содержащими все питательные элементы в водорастворимой форме, и их можно получить с любым заданным соотношением питательных веществ [1]. Разработаны также способы получения сложных удобрений на основе азотнокислотной, а также азотно-серноокислотной и азотно-фосфорнокислотной переработки фосфатного сырья с введением, в том числе, соли калия. Образующиеся в результате этих процессов удобрения [нитрофос(ки)] характеризуются различным фазовым составом, зависящим от способа получения [1]. При введении в такие системы карбамида получают сложные удобрения (карбонитрофоски) с повышенным содержанием азота и водорастворимых фосфатов [2]. Обзор литературы по способам получения комплексных удобрений представлен в отчете [3], по конверсионным процессам, протекающим в многокомпонентных системах при получении комплексных удобрений в статье [4]. Однако в литературе отсутствуют достоверные данные о химических процессах, протекающих на стадиях грануляции и сушки в многокомпо-

нентных системах при получении NP- и NPK-удобрений путем смешения аммофоса с азот- и калийсодержащими компонентами, а также об их влиянии на физико-механические свойства целевого продукта.

В связи с изложенным целью настоящей работы являлось изучение влияния карбамида на фазовый состав и свойства карбонитроаммофоса и карбонитроаммофоски – NP- и NPK-удобрений, получаемых смешением аммофоса, аммонийной селитры, карбамида, хлорида калия, а также установления химизма процессов, протекающих на стадии грануляции и сушки между отдельными компонентами.

**Основная часть.** В качестве объектов исследования выбраны удобрения с массовым соотношением питательных веществ  $N : P_2O_5 : K_2O$ , равным 1 : 1 : 0 и 1 : 1 : 1, и соотношением азота аммонийной селитры к азоту карбамида  $N(NH_4NO_3) : N[CO(NH_2)_2]$ , равным 1 : 0; 3 : 1; 1 : 1; 1 : 3; 0 : 1. Получение всех марок удобрений проводили по расходным нормам, приведенным в табл. 1.

Следует отметить, что сушка удобрений, содержащих смесь аммонийной селитры и карбамида, занимает более длительный период времени по сравнению с удобрениями, включающими один из азотсодержащих компонентов. Это может быть связано с образованием эвтектической смеси  $NH_4NO_3$  и  $CO(NH_2)_2$ , содержащей 53,5%  $NH_4NO_3$  и плавящейся при температуре 44,6°C [5]. Кроме того, имеются данные о взаимном увеличении растворимости обоих веществ в системе  $NH_4NO_3 - CO(NH_2)_2 - H_2O$  [6]. Это приводит к увеличению массы и концентрации жидкой фазы во влажном продукте, что затрудняет удаление воды при его сушке. Очевидно по этим же причинам не удалось получить удобрения с соотношением  $N(NH_4NO_3) : N[CO(NH_2)_2]$ , равным 1 : 1 и 1 : 3, в гранулированном виде.

Таблица 1

## Рецептура удобрений на основе аммофоса

N(NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ) : N[CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	Вид удобрения	Расход исходных веществ в расчете на 100 г удобрения, г				Марка удобрения
		Аммофос	Аммонийная селитра	Карбамид	Хлорид калия	
1 : 0	NP	46,08	53,92	–	–	24,0 : 24,0
3 : 1		47,74	41,88	10,38	–	24,8 : 24,8
1 : 1		49,53	28,93	21,54	–	25,8 : 25,8
1 : 3		51,42	15,04	33,54	–	26,7 : 26,7
0 : 1		53,49	–	46,51	–	27,8 : 27,8
1 : 0	NPK	32,90	38,50	–	28,60	17,1 : 17,1 : 17,1
3 : 1		33,77	29,62	7,34	29,27	17,6 : 17,6 : 17,6
1 : 1		34,63	20,23	15,06	30,08	18,0 : 18,0 : 18,0
1 : 3		35,57	10,41	23,20	30,82	18,5 : 18,5 : 18,5
0 : 1		36,54	–	31,77	31,69	19,0 : 19,0 : 19,0

Результаты рентгенофазового анализа полученных удобрений представлены в табл. 2.

По данным рентгенофазового анализа исходных удобрений в аммофосе содержится примесь сульфата аммония в заметном количестве – относительная интенсивность максимального рефлекса (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на рентгенограмме аммофоса составляет 10%. Содержание других примесей в аммофосе, а также всех примесей в аммонийной селитре, карбамиде и хлориде калия незначительно. На их рентгенограммах относительная интенсивность рефлексов, не относящихся к основному веществу, не превышает 4%. Тем не менее, следует отметить, что в аммонийной селитре можно идентифицировать примеси (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и смешанной соли (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>.

При анализе рентгенограмм также установлено, что NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> и CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> входят в состав NP-удобрений без изменений. При этом относительная интенсивность рефлексов CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> увеличивается с ростом его содержания в смеси. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> присутствует в виде индивидуального соединения только в удобрениях с соотношением N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) : N[CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] ≥ 3. При соотношении N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) : N[CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] ≤ 1 нитрат соотношении N(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) : N[CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] ≤ 1 нитрат аммония входит в состав удобрений в виде смешанной соли с сульфатом аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>. В свою очередь, примесь (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в виде индивидуального соединения появляется в удобрениях только с небольшим содержанием аммонийной селитры или при ее отсутствии.

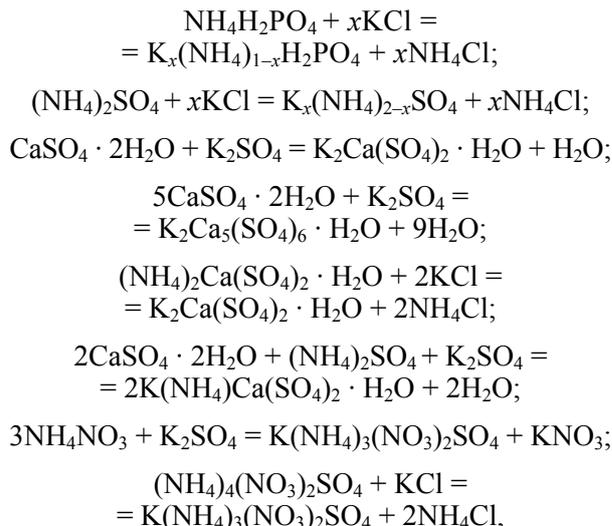
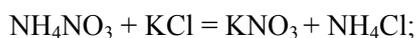
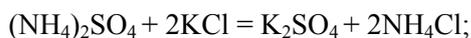
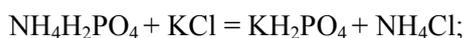
Таблица 2

## Фазовый состав удобрений на основе аммофоса

N(NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ) : N[CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	Основные фазы	Примеси
<i>NP-удобрения</i>		
1 : 0	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ; NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>
3 : 1	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ; NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ; CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	
1 : 1	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ; CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ; (NH <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
1 : 3	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ; CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ; (NH <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
0 : 1	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ; CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<i>NPK-удобрения</i>		
1 : 0	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ; KNO <sub>3</sub> ; NH <sub>4</sub> Cl	(K, NH <sub>4</sub> )NO <sub>3</sub> ; K(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; K <sub>2</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; KCl
3 : 1	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ; KNO <sub>3</sub> ; NH <sub>4</sub> Cl; CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·NH <sub>4</sub> Cl	
1 : 1	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ; KNO <sub>3</sub> ; NH <sub>4</sub> Cl; CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ; CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·NH <sub>4</sub> Cl	(K, NH <sub>4</sub> )NO <sub>3</sub> ; K(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; K <sub>2</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ; K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; KCl
1 : 3	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ; CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ; CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·NH <sub>4</sub> Cl; KCl; (K, NH <sub>4</sub> )NO <sub>3</sub>	K(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; K <sub>2</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ; NH <sub>4</sub> Cl; (K, NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0 : 1	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ; (K, NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ; KCl; CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·NH <sub>4</sub> Cl	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ; K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

При введении в смесь азотсодержащих удобрений хлорида калия происходит его взаимодействие с солями аммония, в результате которого в состав всех продуктов входит  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или его соединение с карбамидом  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ . Как и в случае получения удобрений на основе фосфорнокислотной суспензии с использованием в качестве азотсодержащих компонентов смеси аммонийной селитры и карбамида, из присутствующих солей аммония в первую очередь подвергается конверсии  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . При этом основной калий- и нитратсодержащей фазой в удобрениях с соотношением  $\text{N}(\text{NH}_4\text{NO}_3) : \text{N}[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \geq 1$  является  $\text{KNO}_3$ , присутствуют также примеси других нитратов и солей калия. При небольшом содержании аммонийной селитры индивидуальный  $\text{KNO}_3$  не обнаруживается; установлено, что он входит в состав удобрений в виде нитратов и нитратов-сульфатов калия-аммония. Из других солей калия в незначительном количестве обнаружено присутствие в продуктах примесей  $\text{KCl}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{K}, \text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Взаимодействие  $\text{KCl}$  с  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  в значительной степени происходит только при получении удобрения без добавления аммонийной селитры. Основной фосфатной фазой в этом продукте является  $(\text{K}, \text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ .

Уравнения химических реакций с участием присутствующих исходных веществ и продуктов, образующихся в данных системах на стадиях введения  $\text{KCl}$  и сушки продуктов – реакция обмена между  $\text{KCl}$  и солями аммония с образованием  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , солей калия-аммония, калия-кальция и других соединений сложного состава, имеют следующий вид:



а также образование аддукта карбамида с хлоридом аммония  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и дегидратация присутствующих в суспензии  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Образование указанных продуктов находится в соответствии с приведенными литературными данными о конверсионных процессах [4], протекание которых возможно в многокомпонентных системах при получении комплексных удобрений.

Результаты химического анализа и исследования гигроскопичности полученных удобрений представлены в табл. 3. Абсолютное отклонение экспериментальных значений от расчетных практически для всех образцов и компонентов составляет  $\pm(0,2-3,0)\%$ . Содержание полимерных фосфатов в полученных удобрениях незначительно. При более длительной сушке удобрений, содержащих примерно равное количество аммонийной селитры и карбамида, возможно превращение в небольшой степени амидного азота в аммонийный. С этим может быть связано присутствие в соответствующих продуктах примеси  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .

Таблица 3

Состав и свойства комплексных удобрений на основе аммофоса

N( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) : N[CO( $\text{NH}_2$ ) <sub>2</sub> ]	Содержание, %				Гигроскопическая точка, %
	N( $\text{NH}_4^+$ )	CO( $\text{NH}_2$ ) <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> водн	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> усв	
<i>NP-удобрения</i>					
1 : 0	15,0	–	19,6	21,0	51
3 : 1	13,3	9,5	22,6	24,6	20
1 : 1	11,7	18,9	25,4	26,8	18
1 : 3	9,5	33,0	25,7	26,9	33
0 : 1	6,5	48,4	23,9	25,7	48
<i>NPK-удобрения</i>					
1 : 0	11,2	–	13,8	14,1	47
3 : 1	10,5	6,7	16,1	16,5	35
1 : 1	9,9	15,5	22,2	23,3	25
1 : 3	6,9	21,4	17,8	19,0	38
0 : 1	5,2	30,3	17,9	18,3	48

Приведенные в табл. 3 данные указывают на то, что измельченные удобрения, полученные с введением одного азотсодержащего компонента, характеризуются более низкой гигроскопичностью по сравнению с удобрениями, содержащими смеси аммонийной селитры и карбамида. При этом гигроскопичность зависит от состава этой смеси: наиболее гигроскопичными являются удобрения с соотношением  $N(NH_4NO_3) : N[CO(NH_2)_2] = 1 : 1$ . Гигроскопическая точка гранулированных удобрений также невысока и составляет 35–40%.

Причиной высокой гигроскопичности полученных удобрений может являться присутствие в их составе смешанных и двойных солей. В литературе имеются сведения о том, что в удобрениях, получаемых смешиванием аммонийной селитры с сульфатом аммония или с хлоридом и нитратом калия, присутствуют соединения  $3NH_4NO_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ ,  $2NH_4NO_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$  или  $NH_4NO_3 \cdot 2KNO_3$ . Отмечается, что эти соединения являются гигроскопичными [7].

**Заключение.** Таким образом, на основании проведенного исследования можно заключить, что комплексные NP- и NPK-удобрения на основе аммофоса представляют собой многокомпонентные системы, в состав которых входят кислые фосфаты аммония, калия, калия-аммония; сульфаты калия, калия-аммония; карбамид и его соединения с присутствующими солями; хлориды аммония и калия. Указанные вещества оказывают существенное влияние на физико-механические свойства конечного продукта и могут присутствовать в удобрениях в виде индивидуальных соединений и твердых растворов.

На основании результатов проведенных исследований можно заключить, что при по-

лучении комплексных удобрений уравновешенного состава с малой гигроскопичностью на основе аммофоса предпочтительным является введение одного азотсодержащего компонента – аммонийной селитры или карбамида, а не их смеси.

### Литература

1. Эвенчик, С. А. Технология фосфорных и комплексных удобрений / под ред. С. А. Эвенчика, А. А. Бродского. – М.: Химия, 1987. – 464 с.
2. Исследование фазового состава карбонитрофосфки / Я. С. Шенкин [и др.] // Химическая промышленность. – 1986. – № 2. – С. 89–90.
3. Исследовать физико-химические закономерности процессов, протекающих в многокомпонентных карбамидсодержащих водно-солевых системах при получении комплексных удобрений: отчет о НИР (промежут.) / Белорус. гос. технол. ун-т; рук. темы Н. И. Воробьев. – Минск, 2006. – 44 с. – № ГР 20063595.
4. Дормешкин, О. Б. Малоотходная технология получения новых видов серосодержащих комплексных NPKS-удобрений / О. Б. Дормешкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 3–8.
5. Кучерявый, В. И. Синтез и применение карбамида / В. И. Кучерявый, В. В. Лебедев. – Л.: Химия, 1970. – 448 с.
6. Дормешкин, О. Б. Производство бесхлорных водорастворимых комплексных удобрений / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев. – Минск: БГТУ, 2006. – 262 с.
7. Lehr, J. R. Crystallographic properties of fertilizer compounds / J. R. Lehr [et al.] // Chem. eng. bull. – 1967. – № 6. – P. 37.

*Поступила 05.03.2011*