

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОНВЕРСИОННЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КОМПЛЕКСНЫХ
МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ УДОБРЕНИЙ**

© О. Б. Дормешкин

Белорусский государственный технологический университет, Минск
E-mail: Dormeshkin@yandex.ru

Поступило в Редакцию 21 сентября 2015 г.

Изучены конверсионные процессы, протекающие при введении различных видов магнийсодержащего сырья на отдельных технологических стадиях получения комплексных NРудобрений на основе фосфатов аммония, а также NРКудобрений, полученных путем кислотного разложения фосфатного сырья. Установлено протекание процессов обменного взаимодействия, приводящих к образованию двойных сульфатов магния-аммония, гидро- и дигидрофосфатов магния, а также двойного гидрофосфата магния-аммония. Подтверждением участия соединений магния в процессах конверсии хлорида калия является образование гюлигалита.

Качество минеральных удобрений, производимых на всех предприятиях Беларуси, России и других стран СНГ, регламентируется соответствующей нормативной документацией — ГОСТ. ТУ и т. д. При этом основными показателями, регламентируемыми этими документами, являются содержание питательных элементов, прежде всего азота, фосфора и калия, а также физические свойства продукта. В то же время для выхода на зарубежные рынки согласно требованиям, действующим на территории стран ЕС, эти продукты (вещества) подлежат процедуре регистрации в соответствии с регламентом REACH, принципиальным отличием которого является необходимость указания всех идентификационных показателей веществ, включая химический состав (в том числе примеси и добавки), молекулярную и структурную формулу одно- и многосоставных веществ. ЕС-наименование и др. Как показывает опыт, в имеющейся на предприятиях технической документации, включая технологические регламенты, акты обследований, необходимые сведения отсутствуют. Данные, приводимые

отдельными авторами, существенно различаются. В то же время установлено, что при получении комплексных удобрений на отдельных стадиях, включая стадии гранулирования и сушки, происходят различные химические взаимодействия — обменные реакции хлорида калия с солями аммония, образование двойных солей (фосфатов и сульфатов), совместный гидролиз карбамида и дегидратация кислых фосфатов и фосфорной кислоты с образованием полифосфатов [1-3]. При введении хлорида кальция в частично либо полностью нейтрализованную фосфорнокислую суспензию в случае присутствия в ней сульфатов кальция происходит, кроме того, образование различных по составу и структуре серосодержащих соединений — симгенита $K^+Ca^{2+}SO_4^{2-}O$, гоергита $K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O$, двойных дигидрофосфатов и сульфатов калия-аммония, дигидрофосфата калия. Вводимый в процесс в качестве азотсодержащего компонента карбамид в зависимости от условий проведения процесса, количества и соотношения реагентов присутствует в продукте как индивидуально, так

и в виде соединения $\text{C}_0(\text{NH}_2)_2\text{NH}_4\text{Cl}$. Кроме того, идентифицируется образование аддукта тетракарбамида сульфата кальция $\text{CaSO}_4\text{-4CO}(\text{NH}_2)_2$.

Одной из устойчивых тенденций рынка комплексных NP и NPK удобрений является увеличение объемов производства магнийсодержащих удобрений. Для открытого грунта магнийсодержащие удобрения оказывают положительное действие на фоне NPK как на величину урожая, так и на его качество. Так, исследованиями НИУИФ (Россия) 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 [4]. В связи с этим большинство зарубежных производителей уже имеют в своем ассортименте комплексные магнийсодержащие удобрения, причем содержание в них магния достигает 8-10%. Очевидно, что введение соединений магния будет сопровождаться протеканием дополнительных химических процессов и приводить к усложнению фазового состава удобрений.

Целью исследований явилось изучение конверсионных процессов, протекающих при добавлении различных видов магнийсодержащего сырья на отдельных технологических стадиях получения комплексных NP и NPK удобрений.

Экспериментальная часть

В качестве базовой марки NP удобрения использовали удобрение на основе фосфатов аммония, полученное путем аммонизации экстракционной фосфорной кислоты до заданных значений pH по традиционной технологии получения аммофоса [5]. Количество вводимой магнийсодержащей добавки рассчитывали исходя из его содержания в целевом продукте 2 и 5 мас% в пересчете на MgO. При введении соединений магния в расчете на 2 мас% MgO аммонизацию фосфорнокислой суспензии проводили до pH 4.5, а при расчете на 5 мас% MgO — до pH 4.1. В качестве магнийсодержащей добавки использовали основной карбонат магния квалификации «чистый» с содержанием 41.5 мас% MgO и сульфат магния квалификации «чистый».

В качестве базовой марки NPK удобрения выбрана одна из наиболее востребованных на мировом рынке минеральных удобрений марка 15:15:15, которая является сбалансированным полным комплексным

удобрением. Так, по информации, представленной на конференции Argus FSU Fertilizer 2015. Production and Logistic, удельная доля этой марки удобрения в общем объеме российского экспорта комплексных удобрений в I кв. 2015 г. составляла 20% [6]. Количество вводимой магнийсодержащей добавки составляло 5 мас% в пересчете на MgO в продукте. В качестве магнийсодержащей добавки использовали муку известняковую (доломитовую) производства ОАО «Доломит» (Беларусь) с суммарной массовой долей карбонатов кальция и магния не менее 80 мас%. Доломит вводили на стадии кислотного разложения фосфатного сырья по разработанной при участии автора двустадийной схеме, обеспечивающей в оптимальных условиях достижение максимальной степени разложения сырья при поддержании оптимального технологического режима. В качестве фосфатного сырья использовали коворекий апатитовый концентрат, содержащий (мас%): P_2O_5 абш — 38.2, CaO — 52.92, MgO — 1.93, Fe_2O_3 — 0.39, Al_2O_3 — 1.26, F — 1.1, влаги — 0.42.

Для проведения качественных и количественных анализов при идентификации фазового состава пробы, отбираемые на отдельных технологических стадиях, анализировали на содержание соответствующих элементов с использованием общепринятых стандартных методов. Так, содержание различных форм фосфора определяли фотоколориметрическим методом с использованием фосфорнованадиевомолибденового комплекса. Определение содержания общего азота проводили гипохлоритным методом, аммиачного азота — хлораминовым. Содержание магния и кальция в исходном сырье, образующихся осадках и растворах определяли комплексонометрическим методом, калия — методом пламенной фотометрии.

За результат анализа принимали среднее арифметическое параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не превышали 0.2-0.5% при доверительной вероятности $P = 0.95$. Оценку погрешности результатов экспериментов при изучении отдельных технологических стадий выполняли путем составления покомпонентного материального баланса в соответствии с данными химических анализов.

Колориметрические определения проводили с использованием спектрофотометра SP 8001 (Тайвань), пламенно-фотометрические — на фотометре пламенном автоматическом PFP7 фирмы Jenvay (Англия). Контроль величины pH осуществляли с помощью pH-метра HI 221 фирмы Наши (Германия). Точность

измерения при $20^{\circ}\text{C} \pm 0.01$ рН. При моделировании процессов кислотного разложения использовали термостат жидкостный модели 50К-15/0.05 (Беларусь). Точность регулирования температуры 0.05° . Для обеспечения заданной интенсивности перемешивания суспензий использовали перемешивающее устройство с регулируемым числом оборотов IKA RW 20 (Германия). Для определения влажности образцов, а также их термообработки в изотермических условиях использовали анализатор влажности VPL 30 Sartorius (Германия).

Рентгенофазовый анализ проводили с использованием рентгеновского дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker (США). Межплоскостное расстояние рассчитывали по закону Вульфа—Брэгга. При расшифровке рентгенограмм использовали базу данных [7].

Обсуждение результатов

Результаты химического анализа полученных NP удобрений на содержание различных форм фосфора и магния при использовании различных видов магнийсодержащей добавки представлены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что независимо от вида магнийсодержащей добавки в целевом продукте присутствуют как растворимые в воде соединения магния и фосфора, так и нерастворимые. Доля водорастворимых соединений магния уменьшается при проведении аммонизации суспензии до более высокого значения рН. Из водорастворимых соединений магния в полученных продуктах возможно присутствие дигидрофосфата и сульфата, из нерастворимых в

воде — гидрофосфата и двойных фосфатов магния-аммония.

Как показал рентгенофазовый анализ, основной фазой полученных удобрений является дигидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_04$, что представляется закономерным (рис. 1,2). Однако рефлексии других фаз на рентгенограммах удобрений с содержанием соединений магния в количестве 2% MgO незначительны и не идентифицируются. В связи с этим приведенные на рис. 1, 2 данные рентгенофазового анализа относятся к удобрениям, содержащим 5% MgO. Рефлексии примесей, присутствующих в продукте, полученном при использовании добавки основного карбоната магния (рис. 1), идентифицируются и на рентгенограмме продукта, полученного при введении добавки сульфата магния (рис. 2). Вместе с тем на рентгенограмме последнего наблюдаются и более интенсивные рефлексии примесей, в частности, в областях 2θ 11-12, 20-22, 28-30°.

Очевидно, что при добавлении к фосфорной кислоте основного карбоната магния с последующей аммонизацией и сушкой образующейся суспензии будет происходить образование наряду с фосфатами аммония иных магнии- и фосфорсодержащих соединений. По данным рентгенофазового анализа в этом продукте идентифицируются: гидро- и дигидрофосфаты магния $\text{MgH}_2\text{P}_04 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{P}_04)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{P}_04)_2$, а также двойной гидрофосфат магния-аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{H}_2\text{P}_04)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1,2).

Образование указанных соединений может происходить в результате протекания следующих химических реакций:

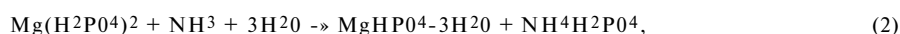
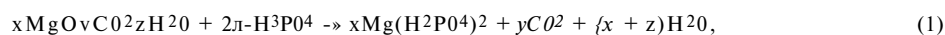


Таблица 1

Содержание отдельных компонентов в составе магнийсодержащих комплексных NP удобрений

Вид магнийсодержащей добавки	Содержание, мас%			
	р2		М	
	водорастворимого	усвояемого	водорастворимого	общего
Основной карбонат магния	46.0	56.3	3.7	5.7
Сульфат магния	42.3	46.2	3.8	5.5
	48.6	51.0	0.2	2.0

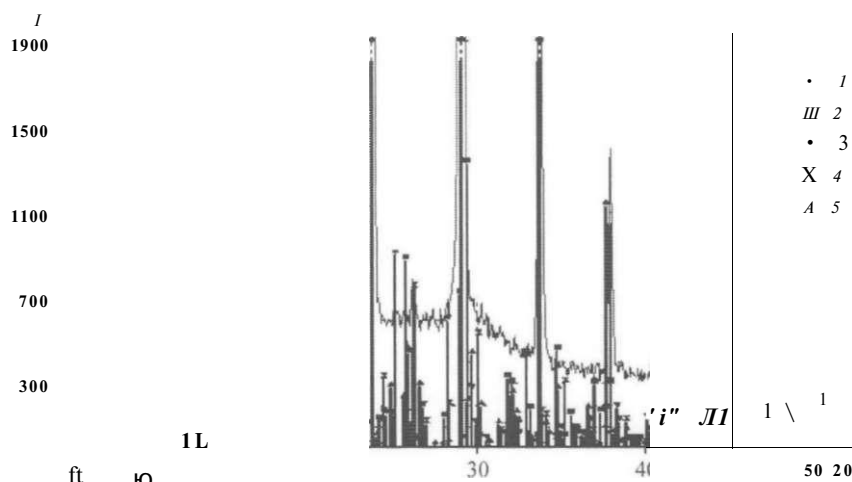
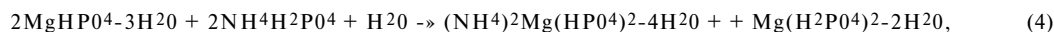
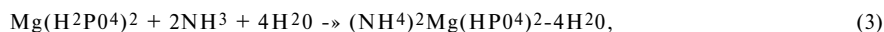


Рис. Рентгенограмма удобрения с добавкой основного карбоната магния.

/ — интенсивность, 2θ — угол Брэгга (град); то же для рис. 2.

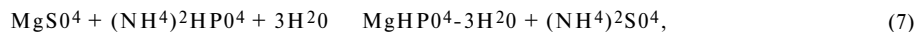
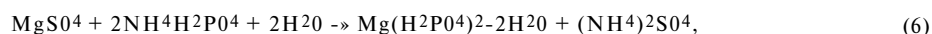
Фаза: / $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_4$; магниесодержащие фазы: 2 — $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 3 — $\text{Mg}(\text{H}, \text{P}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4 — $\text{Mg}(\text{H}, \text{P}_2\text{O}_4)_2$, 5 — $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



При идентификации фазового состава продукта, полученного при использовании в качестве магниесодержащей добавки сульфата магния, в первую очередь была проанализирована возможность присутствия в целевом продукте гидратов сульфатов магния. При этом установлено, что наиболее вероятными фазами являются $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2). Однако для этих фаз не характерны рефлексы при 2θ 28.5, 29.8° и некоторые другие. В то же время на рентгенограмме исследуемого продукта наблюдаются все рефлексы, в том числе и указанные, характерные для сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, а также двойных сульфатов магния-аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{S}_2\text{O}_8)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{S}_2\text{O}_8)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Наличие этих соединений

свидетельствует о протекании реакций обменного взаимодействия между сульфатом магния и фосфатами аммония, продуктами которых и являются фосфаты магния. Из рис. 2, б следует, что все рефлексы магниесодержащих фаз, входящих в состав удобрения с добавкой основного карбоната магния, присутствуют также на рентгенограмме удобрения с добавкой сульфата магния.

На основании полученных данных можно заключить, что при введении магния даже в виде растворимого сульфата происходит его частичная конверсия с образованием сульфата аммония, нерастворимых в воде фосфатов магния, а также двойных сульфатов и фосфатов магния-аммония по схемам



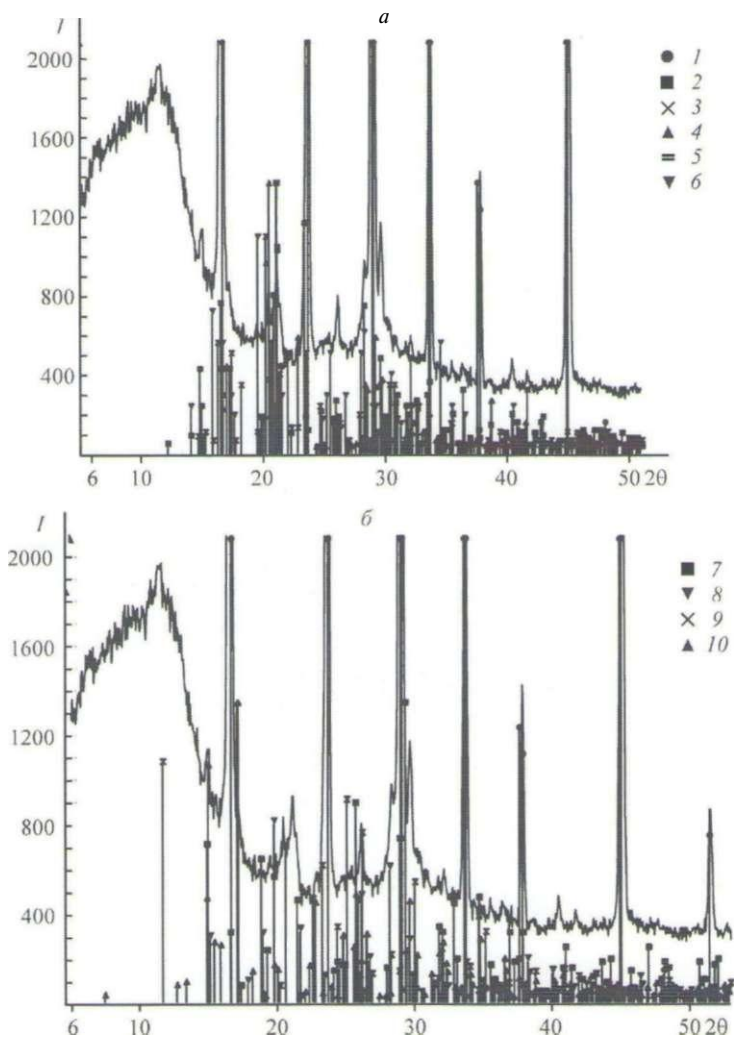
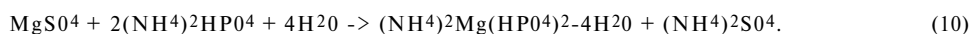


Рис. 2. Рентгенограмма удобрения с добавкой сульфата магния.

Фаза: / — $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_0_4$; а) сульфатные фазы: 2 — $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 3 — $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4 — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 5 — $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, б — $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; б) фосфатные фазы: 7 — $\text{MgH}_2\text{P}_0_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 8 — $\text{Mg}(\text{H}_2\text{P}_0_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 9 — $\text{Mg}(\text{H}_2\text{P}_0_4)_2$, 10 — $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{H}_2\text{P}_0_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



Результаты рентгенофазового анализа полученных НРКМг удобрений, приведенные в табл. 2, позволяют сделать вывод, что основными фосфатными фазами в полученных удобрениях являются кислые

ортофосфаты кальция, аммония, аммония-калия. Из полимерных фосфатов возможно присутствие полифосфатов аммония и дифосфатов аммония, кальция, аммония-кальция. Идентификация этих соединений

Таблица 2
Фазовый состав NPKMg удобрений

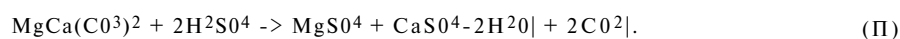
Фаза	Структурная формула
Основные соединения, содержащие фосфор, азот, калий, кальций	KCl, CO(NH ₂) ₂ , CO(NH ₂) ₂ -NH ₄ Cl, Ca(H ₂ P ₀₄) ₂ , CaHP ₀₄ , K ₂ S ₀₄ , CaS ₀₄ , K ₂ Ca(S ₀₄) ₂ H ₂ O, K ₂ Ca ⁵ (S ₀₄) ₆ H ₂ O NH ₄ H ₂ P ₀₄ , (NH ₄ , K)H ₂ P ₀₄ NH ₄ Cl, (NH ₄) ₂ S ₀₄ , (K, NH ₄) ₂ S ₀₄
Полифосфаты	(NH ₄ P ₀₃) _n , (NH ₄) ₂ H ₂ P ₂ O ₇ , Ca ₂ P ₂ O ₇ , CaH ₂ P ₂ O ₇ , NH ₄ CaHP ₂ O ₇
Магнийсодержащие соединения	MgS ₀₄ nH ₂ O, K ₂ MgCa(S ₀₄) ₃ H ₂ O, Mg(H ₂ P ₀₄) ₂ -2H ₂ O MgHP ₀₄ -3H ₂ O, NH ₄ MgP ₀₄ H ₂ O

соответствует результатам химического анализа по наличию в удобрениях водорастворимых и усвояемых орто- и полифосфатов, а также нерастворимых в воде солей аммония.

Основными азотсодержащими фазами являются карбамид, хлорид аммония, продукт их взаимодействия CO(NH₂)₂-NH₄Cl. фосфаты и сульфаты аммония, двойные аммонийные соли. Присутствие хлорида аммония подтверждает протекание взаимодействия хлорида калия с различными фосфатами и сульфатами с образованием сульфата калия, двойных солей калия-аммония и калия-кальция. Указанные соединения, а также непрореагировавший хлорид калия

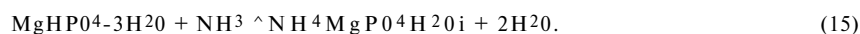
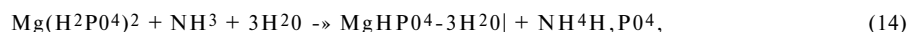
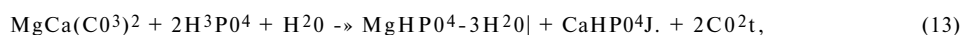
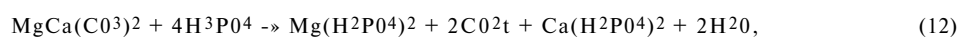
являются основными калийсодержащими фазами в полученных удобрениях.

Соединения магния представлены различными сульфатами и фосфатами. По данным рентгенофазового анализа в состав продуктов могут входить сульфаты магния MgS₀₄-nH₂O с n = 1-7. На стадии сушки удобрений происходит частичная дегидратация данных кристаллогидратов, поэтому более вероятно присутствие соединений с меньшим содержанием кристаллизационной воды. Поскольку доломит вводили в реакционную смесь на начальной стадии, процесс образования сульфата магния можно представить уравнением реакции

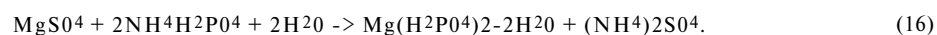


Кристаллизация гидратов сульфата магния происходит, очевидно, в процессе упаривания суспензии. Еще одним процессом, протекающим при получении магнийсодержащих удобрений, является образование

кислых фосфатов магния или двойных фосфатов аммония-магния: из доломита (на стадии кислотного разложения или аммонизации)

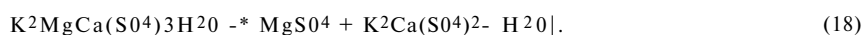
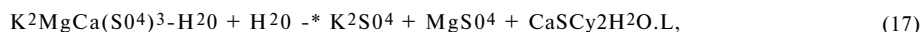


из сульфата магния (на стадии упаривании суспензии и сушки продукта):



Подтверждением участия соединений магния в процессах конверсии хлорида калия является также образование полигалита $K^2MgCa(SO_4)_3 \cdot H_2O$. По данным авторов [Я] одним из способов получения этой тройной соли является ее кристаллизация при упаривании водного раствора, содержащего сульфаты

калия, магния и гипс. Полигалит растворяется в воде инконгруэнтно с образованием гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ или сингенита $K^2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$. Таким образом, магний, содержащийся в составе полигалита, является водорастворимым:



Выводы

1. Установлено протекание процессов обменного взаимодействия с участием магнийсодержащих компонентов, вводимых в состав комплексных удобрений в виде карбонатов и сульфатов магния и приводящих к образованию двойных сульфатов магния-аммония $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, гидро- и дигидрофосфатов магния $MgH_2PO_4 \cdot 3H_2O$, $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Mg(H_2PO_4)_2$, а также двойного гидрофосфата магния-аммония $(NH_4)_2Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. При использовании в качестве исходного магнийсодержащего компонента сульфата магния, кроме того, идентифицируются гидраты $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и $MgSO_4 \cdot 6H_2O$.

2. В случае использования в качестве магнийсодержащего сырья для получения комплексных NPK удобрений доломита, вводимого на стадии кислотного разложения фосфатного сырья, в состав продуктов могут входить сульфаты магния $MgSO_4 \cdot nH_2O$ с $n = 1-7$. Еще одним процессом, протекающим при получении магнийсодержащих NPK удобрений, является образование кислых фосфатов магния или двойных фосфатов аммония-магния. Подтверждением участия соединений магния в процессах конверсии хлорида калия является образование полигалита $K^2MgCa(SO_4)_3 \cdot H_2O$.

3. Независимо от природы магнийсодержащего соединения, используемого при получении магнийсодержащих удобрений на основе фосфатов аммония, магний и связанный с ним фосфор будут присутствовать в конечном продукте как в растворимой, так и в нерастворимой в воде форме, соотношение между которыми определяется значением pH суспензии на стадии ее аммонизации.

Список литературы

- [1] Воробьев Н. И., Дармежют О. Б., Чернее Г. Х., Гаерыток А. Н. ИЖПХ. 2008. Т. 81. № 2. С. 200-206.
- [2] Дормешкэж О. Б., Воробьев Н. И., Черчес Г. Х., Гаврилюк А. Н. II Весні НАН Беларусь Сер. хим. наук. 2010. № 3. С. 98-106.
- [3] Дормешкин О. Б., Воробьев Н. И., Черчес Г. Х., Гаврилюк А. Н. II Весні НАН Беларусь Сер. хим. наук. 2012. № 1. С. 113-120.
- [4] Минет В. Г., Синдяшкина Р. И., Грызлов В. П. и др. Комплексные удобрения: Справ. пособие. М.: Агропромиздат, 1986. 368 с.
- [5] Дохолова А. Н., Карбышев В. Ф., Сидорина Л. В. Производство и применение фосфатов аммония. МЛ: Химия. 1986. 256 с.
- [6] Официальный сайт компании Argus (www.argus.ru).
- [7] JCPDS International Centre for Diffraction Data 2003.
- [8] Lehr J. R. Crystallographic Properties of Fertilizer Compounds. Chem. Eng. Bull., 1967. N 6. P. 37.