

О. Б. Дормешкин, профессор; Г. Х. Черчес, ст. науч. сотрудник; А. Н. Гаврилюк, аспирант

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПРОДУКЦИИ
ОАО «ГОМЕЛЬСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЗАВОД»,
ЭКСПОРТИРУЕМОЙ В СТРАНЫ ЕВРОПЕЙСКОГО СОЮЗА,
В СООТВЕТСТВИИ С ТРЕБОВАНИЯМИ РЕГЛАМЕНТА REACH**

The results of researches of JSC «Gomel Chemical Plant» products composition, exported to the European Union countries, are presented. The qualitative and quantitative composition of chemical substances, entering in the complement of products of enterprise such as technical fluoride of aluminium, artificial technical cryolite, waterless sulphite of sodium, NPK-complex fertilizers of brands 10:19:25, 16:16:16, 7:16:31 (B), ammoniated superphosphate, ammophos, and also bulk blending fertilizers, containing ammonia nitrate as the nitrogen component, is defined. Chemical, phase, quantitative and mineralogical composition of products are set and specified, physical, structural-mechanical and physical-chemical properties of products are studied with the use of methods of X-ray analysis, IR spectroscopy, thermal, electronic-microscopic, grain-size, mass spectroscopic analyses and also calculations of balances on separate cations and anions taking into account their charges.

Введение. Качество химической продукции, производимой на ОАО «Гомельский химический завод», а также на всех других предприятиях отрасли стран СНГ регламентируется соответствующей нормативной документацией – ГОСТами, ТУ. Основными показателями, регламентируемыми этими документами, являются содержание основных компонентов (для удобрений – главных питательных элементов, микроэлементов и ряда примесей, для технических продуктов – содержание основных компонентов), а также физические свойства продукта (гранулометрический состав, статическая прочность, рассыпчатость).

Согласно требованиям, вступившим в действие на территории стран Европейского Союза (ЕС), для выхода продукции на рынки этих стран продукты (вещества) подлежат процедуре «пре-регистрации» в период с 1 июня по 1 декабря 2008 г. в соответствии с нормативным документом – регламентом REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals). Принципиальным отличием требований регламента REACH от требований действующих нормативных документов является необходимость указания всех идентификационных показателей веществ, включая полный химический состав (в т. ч. примеси и добавки), молекулярную и структурную формулу одно- и многосоставных веществ, ЕС-наименование и другие идентификаторы веществ (для веществ с переменным составом).

На кафедре технологии неорганических веществ и общей химической технологии в рамках договора с ОАО «Гомельский химический завод» (ОАО ГХЗ) выполнен комплекс исследований по определению химического и фазового состава веществ, подлежащих предварительной регистрации в соответствии с регламентом REACH. В проведении исследований, помимо авторов, принимали участие научные сотрудники лаборатории физико-химических

методов исследования БГТУ Т. И. Баранникова, В. М. Кононович, Р. Я. Мельникова.

Методика эксперимента. В качестве объектов исследования использовали следующую химическую продукцию ОАО ГХЗ:

- криолит искусственный технический (стандартный образец и образец из технологического процесса) – ГОСТ 10561-80;
- алюминий фтористый технический (стандартный образец и образец из технологического процесса) – ГОСТ 19181-78;
- сульфит натрия безводный – ТУ РБ 400069905.031-2006;
- суперфосфат аммонизированный (на основе хибинского и ковдорского апатитов) – ТУ РБ 400069905.023-2004;
- аммофос (на основе хибинского и ковдорского апатитов) – ТУ ВУ 400069905.030;
- удобрение азотно-фосфорно-калийное комплексное сложносмешанное марок 10:19:25, 7:16:31 (на основе хибинского апатита) – ТУ РБ 400069905.022-2003;
- удобрение азотно-фосфорно-калийное комплексное сложносмешанное марки 16:16:16 (на основе хибинского и ковдорского апатитов) – ТУ РБ 400069905.022-2003.

Для установления фазового состава указанных продуктов выполнен их рентгенофазовый и ИК-спектральный анализы. Рентгенографическое исследование проводили с использованием рентгеновского дифрактометра «D8 Advance» фирмы «Bruker» (США). ИК-спектроскопические исследования осуществляли на инфракрасном Фурье спектрометре NEXUS компании NICOLET (США). ИК-спектры осадков записывали в области $300\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. При расшифровке данных рентгенофазового анализа использовали базу данных JCPDS International Centre for Diffraction Data, отнесение полос ИК-спектров проводили с использованием справочной литературы [1, 2]. Определение количественного содержания отдельных фаз выполня-

лось согласно разработанной авторами методики путем составления балансов по катионам и анионам с учетом их заряда и интенсивности рефлексов, на основании данных анализа химического состава.

Изучение гранулометрического состава образцов удобрений по фракциям и форме гранул проводили на анализаторе частиц с цифровой обработкой изображений CAMSIZER (Германия). Исследования однородности гранул удобрений и поэлементного распределения отдельных компонентов в гранулах – на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610LV (Япония) с использованием системы электронного зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа марки JED 22-01. Дериватографические исследования образцов комплексных удобрений выполнялись с использованием системы термического анализа METTLER TOLEDO STAR^e (модели TG-50 и DSC-30) с программным обеспечением STAR^e (Швейцария).

Содержание тяжелых металлов в образцах продуктов определяли согласно «Методике выполнения измерений содержания мышьяка, кадмия, хрома, кобальта, меди, свинца, никеля, селена, сурьмы, ванадия, марганца, олова, молибдена, цинка, железа в водных и твердых матрицах методом атомно-абсорбционной спектроскопии» (МВИ.МН 1137-99). Анализ подготовленных проб проводили на спектрометрах GBC Avanta GM и «Сатурн-3-П1» с электротермической атомизацией проб, обработку результатов – с использованием программного обеспечения спектрометров.

Результаты исследований и их обсуждение. Полученные результаты показали, что фазовый состав продуктов и распределение компонентов между отдельными фазами отличается как от данных, указанных в заводской технической документации – регламентах цехов, так и от показателей, определенных нормативными документами (ГОСТами, ТУ). Доказано протекание процессов обменного взаимодействия между компонентами систем с получением двойных солей и аддуктов при получении комплексных удобрений, которые оказывают существенное влияние на физические и физико-химические свойства продуктов.

В статье представлены результаты исследования криолита искусственного технического и сложносмешанных минеральных удобрений (ССМУ) различных марок.

Согласно ГОСТ 10561-80 криолит технический представляет собой двойную соль фтористого натрия и фтористого алюминия с химической формулой $AlF_3 \cdot nNaF$. Важным показателем качества является криолитовый модуль, представляющий отношение числа молекул NaF к числу молекул AlF_3 . При мо-

дуле 1,5–1,7 обеспечивается получение криолита, соответствующего требованиям ГОСТа.

Результаты химического анализа состава стандартного образца криолита ОАО ГХЗ, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав криолита (стандартного)

Компоненты	Содержание, мас. %
F	52,50±0,55
SiO ₂	1,28±0,08
Al	18,97±0,24
Na	20,46±0,36
H ₂ O	0,630
P ₂ O ₅	0,190
Fe ₂ O ₃	0,057

Сравнительный анализ данных по фазовому составу и количественному содержанию отдельных фаз, входящих в состав криолита, предоставленных Центральной заводской лабораторией (ЦЗЛ) ОАО ГХЗ, а также данных, полученных авторами в результате исследований (табл. 2), позволил сделать вывод, что фазовый состав выпускаемого на предприятии криолита практически по всем основным компонентам не соответствует известным литературным данным, а также данным, приведенным в нормативной документации.

Наличие в составе продукта криолита при модуле выше 1,5 подтверждается литературными данными. Присутствие в составе продукта кремнефторида алюминия подтверждается данными химического анализа (содержание SiO₂ составляет 1,28%), а фторида гидроксоалюминия – и данными ИК-спектрального анализа. В частности, полоса поглощения 3650 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям OH-группы (рис. 1). Кроме того, возможность образования данного соединения в указанной системе отмечена в [3]. В составе продукта имеется некоторое количество соединений фосфора и железа (табл. 1), однако поскольку их содержание не превышает 0,1–0,2%, то соответствующие соединения не могут быть идентифицированы физико-химическими методами, а указываются по брутто-формуле на основании балансовых расчетов.

Для установления фазового и минералогического состава комплексных удобрений был выполнен рентгенофазовый и ИК-спектральный анализ образцов, предоставленных ЦЗЛ завода. Основными фазами аммонизированного суперфосфата марок 8:30, 8:33 являются дигидрофосфат аммония, гидратированный сульфат кальция (табл. 3). Присутствие фосфора в продукте в составе фосфатов аммония принципиально отличает аммонизированный суперфосфат, производимый на ОАО ГХЗ от традиционных марок

суперфосфатов, в которых фосфор присутствует в виде дигидро- и гидрофосфатов кальция. Это различие обусловлено особенностью технологического процесса, разработанного при участии авторов статьи и предусматривающего использование в качестве исходного фосфорсодержащего сырья нерасфильтрованной фосфорнокислой суспензии, образующейся на стадии экстракции в производстве экстракционной фосфорной кислоты. Суммарное содержание полуторных оксидов по данным химического анализа достигает 3%, поэтому на рентгено-

грамме имеются рефлексы, характерные для средних фосфатов железа и алюминия (рис. 2). Обращает внимание отсутствие рефлексов, характерных для сульфата аммония (в пределах чувствительности метода), что является неожиданным, поскольку традиционно $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ считается одной из основных примесей в составе аммонизированного суперфосфата. В то же время имеются четкие рефлексы, характерные для двойных солей кальция-аммония, в частности коктаита $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. По нашему мнению, это обусловлено следующими причинами.

Таблица 2

Сравнительный качественно-количественный состав криолита искусственного технического

Химические вещества, входящие в состав продукта, включая примеси $\geq 1\%$ (по данным завода)	Содержание в продукте, %	Химические вещества, входящие в состав продукта, включая примеси $\geq 1\%$ (по результатам исследований)	Содержание в продукте, %
$\text{AlF}_3 \cdot 1,5\text{NaF}$ – тринатрий гексафтороалюминат	87	Na_3AlF_6 – криолит	14
		$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ – хиолит	65
		$\text{Al}(\text{OH}, \text{F})_3$ – фторид гидроксоалюминия	16
		$\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$ – кремнефторид алюминия	3,4
		H_2O – вода	0,6
AlPO_4 – фосфат алюминия	<1	AlPO_4 – фосфат алюминия	<1
FePO_4 – фосфат железа	<1	FePO_4 – фосфат железа	<1
SiO_2 – оксид кремния	1,5	SiO_2 – оксид кремния	<1
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат алюминия	<1	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат алюминия	<1
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат железа	<1	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат железа	<1

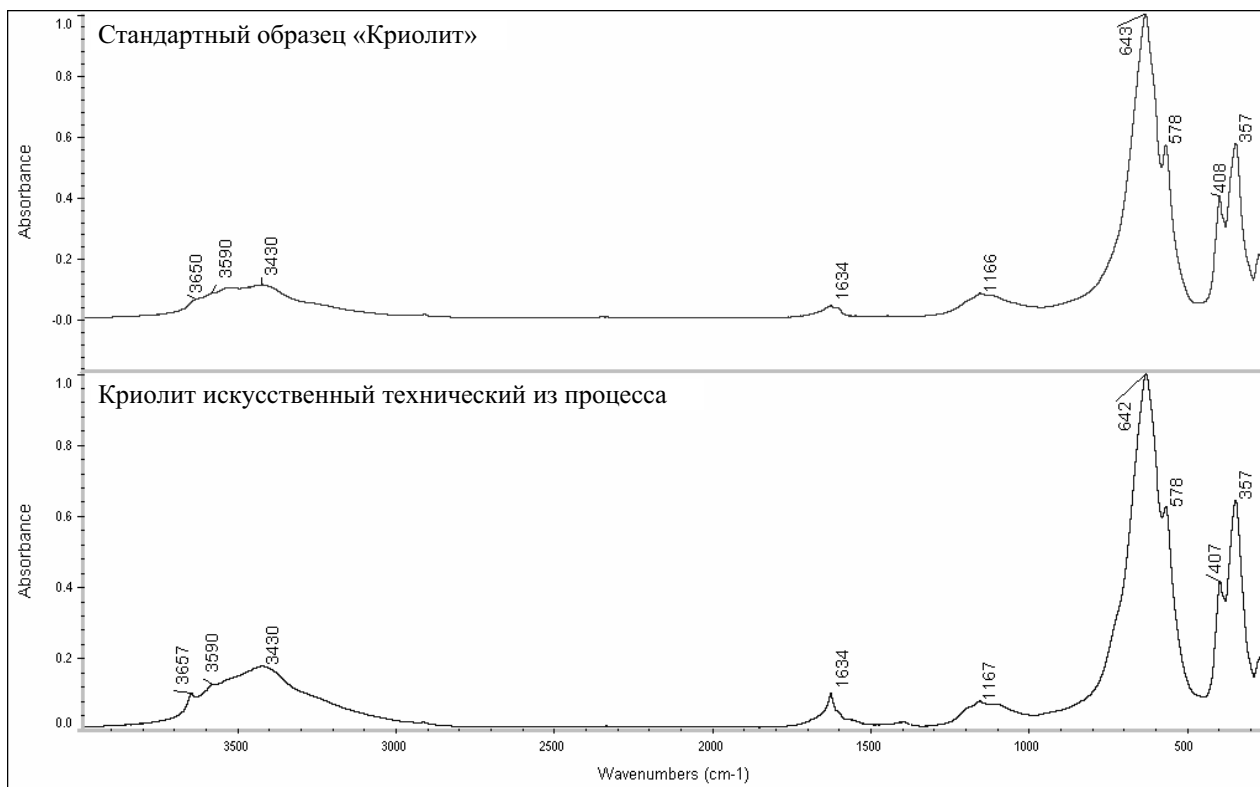


Рис. 1. ИК-спектр образца криолита «стандартного»

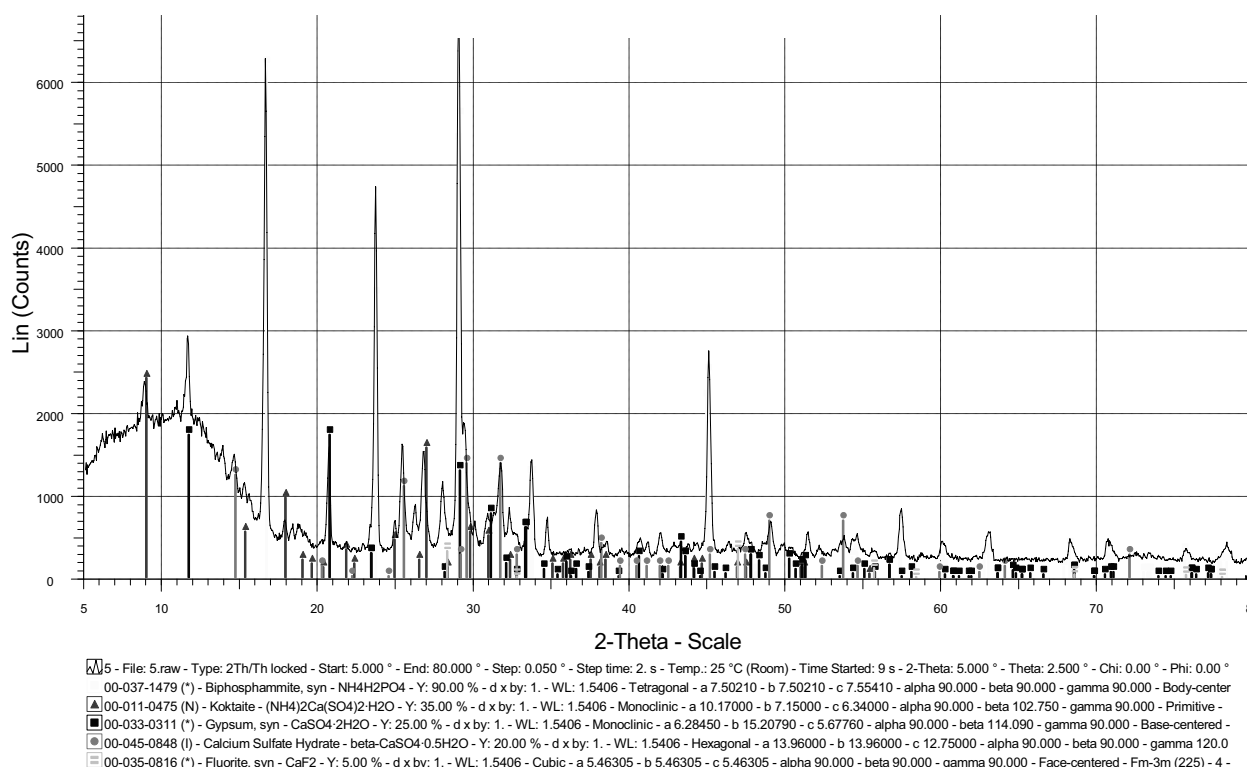


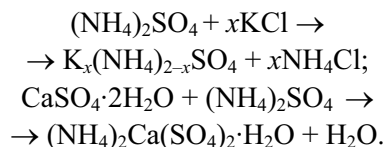
Рис. 2. Рентгенограмма суперфосфата аммонизированного из хибинского апатита марки 8:30

Таблица 3
Качественно-количественный состав суперфосфата аммонизированного из хибинского апатита марки 8:30

Все химические вещества, входящие в состав продукта (включая примеси $\geq 1\%$)	Содержание в продукте, %
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – дигидрофосфат аммония	45,1
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс	7,4
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – сульфат кальция полугидрат	17,0
$(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – коктаит	24,2
CaF_2 – фторид кальция	3,5
CaF_2 – фторид кальция	3,5
AlPO_4 – фосфат алюминия	1,0
FePO_4 – фосфат железа	1,8
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – сульфат аммония	–
CaHPO_4 – гидрофосфат кальция	–

Двойная соль кальция аммония является *инконгруэнтно растворимой* в воде, и в процессе растворения в раствор переходит только одна из солей – сульфат аммония, который и идентифицируется методами химического анализа. В то же время сульфат кальция, как труднорастворимое соединение, остается в твердой фазе. Присутствие в составе аммонизированного суперфосфата, а также ком-

плексных NPKS удобрений на его основе, двойных солей кальция аммония было установлено авторами ранее и детально описано в публикациях [4, 5]. Результаты исследований образца NPKS удобрения марки 10:19:25 представлены в табл. 4 (в скобках указано содержание компонентов по заводским данным). Обращает внимание отсутствие рефлексов, характерных для сульфата аммония, как и в случае с аммонизированным суперфосфатом. В то же время имеются четкие рефлексии, характерные для двойных солей калия-аммония, в частности для аммонийного арканита – $(\text{K}, \text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Возможность образования указанных соединений в исследуемой системе ранее описана авторами в работе [4]. Образование указанных двойных солей свидетельствует о протекании процесса конверсии хлорида калия с образующимся на стадии аммонизации сульфатом аммония по следующей схеме:



Присутствие рефлексов, отвечающих хлориду аммония, подтверждает протекание процесса конверсии и в случае введения хлорида калия совместно с ретуром в аммонизатор-гранулятор. Образование гидрофосфата аммония подтверждается значением pH водной

вытяжки, равным 7. Данные ИК-спектрального анализа подтверждают отсутствие сульфата аммония и присутствие группы HPO_4^{2-} .

Таблица 4

Качественно-количественный состав стандартного образца ССМУ марки 10:19:25

Все химические вещества, входящие в состав продукта (включая примеси $\geq 1\%$)	Содержание в продукте, %
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – дигидрофосфат аммония	16,9 (42)
KCl – хлорид калия	33,7
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – гидрофосфат аммония	13,7 (12)
$\text{K}_{0,5}(\text{NH}_4)_{1,5}\text{SO}_4$ – арканит	26,1
NH_4Cl – хлорид аммония	4,9
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – сульфат кальция полугидрат	0,5 (2)
CaHPO_4 – гидрофосфат кальция	0,4
CaF_2 – фторид кальция	0,8
AlPO_4 – фосфат алюминия	1,0
FePO_4 – фосфат железа	1,1
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – сульфат аммония	следы (38)

Основными фазами удобрения марки 16:16:16 являются: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – дигидрофосфат аммония (25,1%); $[\text{K}_{0,5}(\text{NH}_4)_{0,5}]_2\text{SO}_4$ – аммонийный арканит (35,3%); KCl – хлорид калия (9,0%); $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – карбамид (8,8%); NH_4Cl – хлорид аммония (8,0%); $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ – аддукт карбамида с хлоридом аммония (9,2%).

Полученные данные подтверждают протекание конверсионных процессов между хлоридом калия и другими компонентами системы, приводящих к образованию ряда двойных солей, а также хлорида аммония и его аддукта с карбамидом. Технология, лежащая в основе получения исследуемых марок ССМУ, предполагает введение хлорида калия по ретурному тракту на стадии гранулирования и сушки, поэтому до настоящего времени считалось, что в этом случае конверсионные процессы фактически не протекают, а весь введенный калий находится в продукте в виде хлорида калия. Таким образом, в результате выполненного комплекса исследований получены результаты, имеющие практическую значимость и научную новизну.

Результаты электронно-микроскопических исследований образцов гранулированных комплексных удобрений позволили получить данные об особенностях протекания процесса гранулирования, качестве гранул продукта и выдать практические рекомендации по его улучшению.

На микрофотографии ССМУ марки 10:19:25 (рис. 3) отчетливо видны вкрапления, а также зоны различной интенсивности. Анализ поэлемент-

ного распределения отдельных компонентов в гранулах ССМУ марки 10:19:25 (рис. 4) подтвердил факт значительной неоднородности состава гранул, неравномерности распределения основных элементов – фосфора, калия, азота – и позволил установить ее причину. Наибольшее содержание хлора и калия отмечается в местах вкраплений (зона 1), в то же время в отдельных зонах (зона 2) хлор и калий практически отсутствуют (рис. 3). Как показали исследования количественного поэлементного состава гранулы ССМУ марки 10:19:25 в зонах 1 и 2, выполненные с использованием системы электронного зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа марки JED 22-01, состав гранулы в зоне 1 полностью соответствует хлориду калия. Состав гранул в зоне 2 существенно различается по содержанию основных элементов. Это подтверждает ранее сделанные выводы о неравномерности распределения хлорида калия в составе гранул, что является следствием недостатков стадии гранулирования, обусловленных существующей технологией введения хлорида калия в технологический процесс. Наблюдаемая на микрофотографиях ССМУ марки 16:16:16 и аммонизированного суперфосфата однородность поверхности гранул подтверждается данными их поэлементного состава. В частности, состав гранул ССМУ марки 16:16:16 в различных зонах имеет незначительные различия в пределах погрешности измерений, что свидетельствует о хорошем протекании закатки гранул.

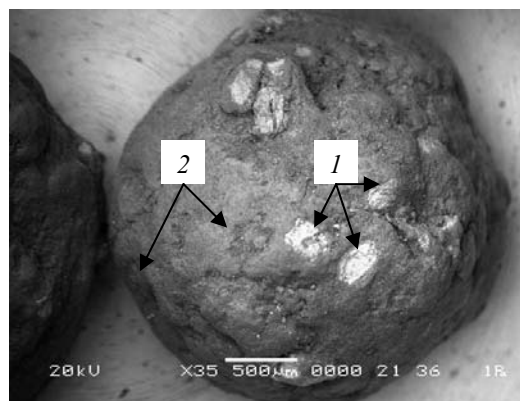


Рис. 3. Микрофотография гранулы ССМУ марки 10:19:25

Данные атомно-абсорбционной спектроскопии свидетельствуют о том, что содержание примесных элементов тяжелых, радиоактивных и других экологически вредных элементов в продукции предприятия не представляет какой-либо опасности и соответствует санитарным нормам. Дериватографические исследования образцов комплексных удобрений позволили сделать вывод об их хорошей термической стабильности. В температурном интервале до 150–160°C потеря массы не превышает 2–3%.

Для образцов комплексного удобрения марки 16:16:16 заметная потеря массы начинается в температурном интервале свыше 120°C, что обусловлено протеканием процесса разложения исходного карбамида.

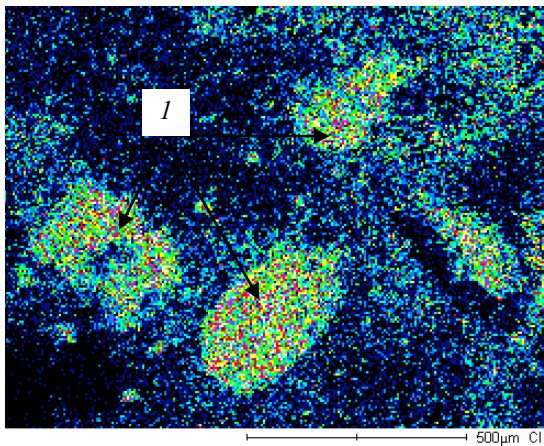


Рис. 4. Количественное распределение хлора на поверхности гранулы ССМУ марки 10:19:25

Заключение. В результате выполненного комплекса исследований установлен состав основных и примесных компонентов продукции ОАО ГХЗ. Полученные результаты позволили сделать вывод, что фазовый состав продуктов и распределение компонентов между отдельными фазами отличается как от данных, указанных в заводской технической документации – регламентах соответствующих цехов, так и от данных, приведенных в технической литературе. Доказано протекание процессов обменного взаимодействия между хлоридом калия, вводимым в технологический процесс при получении комплексных удобрений по сухому тракту стадии гранулирования, и другими компонентами

систем, приводящих к образованию ряда двойных солей, а также хлорида аммония и его аддукта с карбамидом, которые оказывают существенное влияние на свойства продуктов.

С помощью методов дериватографического, электронно-микроскопического с использованием системы электронного зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа, гранулометрического, масс-спектрометрического анализов изучены физические, структурно-механические и физико-химические свойства продукции и выданы рекомендации по улучшению ее качества.

Литература

1. Свойства и методы идентификации веществ в неорганической технологии / И. М. Жарский [и др.]. – Минск: Фонд фундамент. исслед., 1996. – 372 с.
2. Накомото, И. Инфракрасные спектры неорганических координационных соединений / И. Накомото; пер. с англ. А. И. Григоров, Э. Г. Тетерин. – М.: Мир, 1966. – 290 с.
3. Зайцев, В. А. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья / В. А. Зайцев, А. А. Новиков, В. И. Родин. – М.: Химия, 1982. – 248 с.
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 неорган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 3–8.
5. Дормешкин, О. Б. Ресурсосберегающие технологии получения комплексных удобрений на основе многокомпонентных водно-солевых систем: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.01 / О. Б. Дормешкин. – Минск, 2008. – 398 с.