

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ И ТЕХНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ПРЕДПРИЯТИЙ БЕЛАРУСИ В СООТВЕТСТВИИ С ТРЕБОВАНИЯМИ ЕВРОПЕЙСКОГО РЕГЛАМЕНТА REACH

Дормешкин О.Б., Гаврилюк А.Н., Мохорт М.С.

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

+375296861981

Качество химической продукции, производимой на предприятиях минеральных удобрений и основного неорганического синтеза стран СНГ регламентируется соответствующей нормативной документацией. Основными показателями, регламентируемыми этими документами, являются содержание основных компонентов (для удобрений - азота, фосфора, калия и микроэлементов) и ряда примесей, а также физические свойства продукта (гранулометрический состав, статическая прочность, рассыпчатость и др.). Согласно требованиям стран Европейского экономического сообщества (ЕС), в соответствии с нормативным документом регламентом REACH, требуется указание 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. В связи с чем, авторами по инициативе профильных предприятий был выполнен комплекс исследований по уточнению химического, фазового, минералогического составов продукции согласно требованиям REACH. В частности, были исследованы образцы продукции ОАО «ГродноАзот»: аммиак безводный (в баллонах) и водный технический; сульфат аммония кристаллический; капролактамы кристаллический; метиловые эфиры жирных кислот; гидроксилсульфат кристаллический; метанол технический; карбамид; раствор карбамида и нитрата аммония (КАС); азотная и серная кислоты.

Кроме того, была исследована продукция ОАО «Гомельский химический завод», в частности: алюминий фтористый технический AlF_3 ; криолит искусственный технический марки КП Na_3AlF_6 ; сульфит натрия безводный фотографический Na_2SO_3 ; пиросульфит натрия технический $Na_2S_2O_5$; суперфосфат аммонизированный марок 9-30, 12-24, 16-20; азотно-фосфорно-калийное удобрение 16-16-16, выпускаемое с использованием в качестве азотного сырья как приллированного так и гранулированного карбамида; азотно-фосфорно-калийное удобрение 16-16-16-6(S), выпускаемое с использованием сульфата аммония; азотно-фосфорно-калийное удобрение 5-15-30, выпускаемое в цехе гранулированного аммофоса на основе фосфатов аммония; азотно-фосфорно-калийное удобрение 8-19-29, выпускаемое в цехе сложно-смешанных удобрений.

Для установления фазового состава указанных продуктов выполнен их рентгенофазовый и ИК-спектральный анализ, жидкостная хроматография, газовая хромато-масс-спектрометрия, и ядерно-магнитный резонанс. Определение количественного содержания отдельных фаз выполнялось согласно разработанной авторами методики путем составления балансов по катионам и анионам с учетом их заряда и интенсивности рефлексов, на основании данных анализа химического состава.

В результате проведенных исследований была подтверждена структура и состав химических веществ, подлежащих регистрации в составе продукции ОАО «Гродно Азот». В частности, рентгенограмма сульфата аммония соответствует эталонному образцу базы данных JCPDS. Наблюдается частичное перераспределение интенсивностей некоторых рефлексов, вызванное наличием преимущественной кристаллографической ориентацией. Рентгенограмма исследованного образца карбамида также соответствует эталонному образцу. Относительная интенсивность наблюдаемых рефлексов, не характерных для карбамида, составляет не более 2%, что вероятно указывает на присутствие примесей биурета и триурета в незначительном количестве. В ИК-спектре исследованного образца КАС присутствуют полосы поглощения, имеющиеся в ИК-спектрах карбамида и нитрата

аммония. На рентгенограмме исследованного образца гидроксиламинсульфата наблюдаются незначительные отличия от имеющихся в литературе данных – небольшое смещение максимального рефлекса, перераспределение интенсивностей некоторых рефлексов вплоть до их практического исчезновения.

Более сложный химический и минеральный состав продукции ОАО «Гомельский химический завод», особенно комплексных удобрений, а также особенности применяемой на предприятии технологической схемы, предусматривающей переработку нерасфильтрованной фосфорнокислой суспензии без промежуточного выделения фосфогипса, обуславливает более значительные отличия фазового состава продуктов и распределения компонентов между отдельными фазами как от данных, указанных в заводской технической документации – регламентах цехов, так и от показателей, определенных нормативными документами. В частности, фазовый состав товарного сульфита натрия включает следующие фазы: Na_2SO_3 (Sodium Sulfitе), NaCl (Sodium chloride), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Sodium thiosulfate), Na_2CO_3 (Sodium carbonate), SiO_2 , FeSO_3 (Iron Sulfitе). Сравнительный анализ данных по фазовому составу и количественному содержанию отдельных фаз, входящих в состав криолита, позволил сделать вывод о существенном отличии в составе выпускаемого на предприятии криолита от данных, приведенных в нормативной документации.

Таблица

Сравнительный качественно-количественный состав криолита искусственного технического

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

Результаты исследований образцов NPK удобрений 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. Так 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 %). Обращает внимание отсутствие рефлексов, характерных для сульфата аммония, как и в образцах аммонизированного суперфосфата. В то же время имеются четкие рефлексы, характерные для двойных солей калия-аммония. Возможность образования указанных соединений в исследуемых система ранее описана авторами. Образование указанных двойных солей свидетельствует о протекании процесса конверсии хлорида калия с образующимся на стадии аммонизации нерасфильтрованной суспензии сульфатом аммония. Кроме того, установлено протекание процессов обменного взаимодействия между хлоридом калия, вводимом в технологический процесс при получении комплексных удобрений по сухому ретурному тракту стадии гранулирования, и другими компонентами систем, приводящих к образованию ряда двойных солей, а также хлорида аммония и его аддукта с карбамидом.