

# ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ

УДК 661.833

О. Б. Дормешкин, доцент; Н. И. Воробьев, профессор;  
Г. Х. Черчес, ст. науч. сотрудник, А. Н. Гаврилюк, студент

## МАЛООТХОДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ВИДОВ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫХ NPKS УДОБРЕНИЙ

This work is devoted to research of the new forms of complex NPKS fertilizers technology. Process is based on decomposition of phosphate raw materials by sulfuric acid without intermediate branch of phosphogypsum with formation of not getting thick mobile superphosphate suspension, with its subsequent processing with reception of final complex NPKS fertilizers, containing from 36 up to 45 % of nutrients and up to 8 % of sulphur. It has been established, that the mechanism interaction and phase composition of the products has essential difference from traditional superphosphate, combine fertilizers on its base and combine fertilizers on the base of urea-ammoniumphosphates. As have shown the results of researches, introduction of the urea in structure of superphosphate suspension is accompanied by formation of adducts. As a result – the received fertilizers on its physical and agrochemical properties surpass similar marks of fertilizers which are released by the industry. The new technology of reception of complex fertilizers on the basis of the urea-superphosphate systems allows to lower considerably the phosphogypsum formation and receive the concentrated complex fertilizers of the prolonged action. Obtained data about character of change of viscosity for phosphate suspensions at various technological stages can be used at selection of the corresponding equipment.

The developed technology is put in a basis of initial data of construction of new shop of complex fertilizers on the Gomel chemical plant by capacity 500 thousand tons a year. Introduction of the developed technology will allow to expand essentially assortment of released marks of complex fertilizers at improvement of its basic physical properties, to optimize the charge of phosphate raw material, and simultaneous decrease in the volumes of formed wastes.

**Введение.** В связи с доминирующей в течение длительного времени тенденцией перехода на выпуск концентрированных удобрений значительно возрос дефицит серы в почвах. Для восполнения недостатка серы ее дополнительно вносят в почву в виде природного гипса либо фосфогипса, что удорожает конечную сельскохозяйственную продукцию и противоречит здравой логике. Поскольку на стадии производства экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) сульфат кальция удаляется в отвал в виде фосфогипса, потребители вынуждены нести затраты по дополнительному внесению сульфата кальция в почву в виде того же фосфогипса. Основным видом минеральных удобрений, содержащих в своем составе серу, является простой суперфосфат. Однако он содержит от 15 до 20 % фосфора (в пересчете на  $P_2O_5$ ) и является низкоконцентрированным фосфорным удобрением. Специалистами Гомельского химического завода во второй половине 1990-х годов была выполнена реконструкция цеха двойного суперфосфата с его переводом на выпуск аммонизированного суперфосфата. Исходные данные на реконструкцию разработаны учеными кафедры ТНВи-

ОХТ БГТУ совместно со специалистами завода. Данная технология принципиально отличается от известного способа производства аммонизированного суперфосфата и позволяет получать продукт, содержащий от 24 до 30 %  $P_2O_5$  и 7–8 % азота. Технология эксплуатируется и по настоящее время.

Однако по данным ученых-агрохимиков института БелНИИПА НАН Беларуси [1], основным направлением оптимизации ассортимента минеральных удобрений в республике должно быть существенное увеличение объемов производства и применения полных комплексных удобрений. Это позволит на 65–70 % снизить затраты на внесение удобрений и оптимизировать минеральное питание растений, что практически очень трудно при использовании простых форм удобрений и существующей технике для их внесения.

В настоящее время исследователи и производители большое внимание уделяют процессам получения комплексных удобрений с введением карбамида. Использование карбамида в процессах получения сложных удобрений на основе продуктов кислотной переработки фосфатов целесообразно с агрохими-

ческой точки зрения. Установлено, что при введении карбамида происходит повышение не только содержания азота в продукте, но и, в случае одновременного снижения рН суспензии, доли  $P_2O_5$  в водорастворимой форме. Интерес к системам карбамид – суперфосфат, карбамид – фосфаты аммония связан также с тем, что между компонентами протекают реакции аддуктообразования. Удобрения, содержащие аддукты карбамида с сульфатом кальция и монокальцийфосфатом, выделяют азот в почву со значительно меньшей скоростью по сравнению с карбамидом, что позволяет получать на их основе комплексные удобрения пролонгированного действия и снизить потери питательных компонентов в почвах. Однако получение комплексных удобрений с введением карбамида является достаточно непростой задачей. Непосредственное смешение карбамида и суперфосфата (фосфатов аммония) нежелательно, поскольку различия физических свойств этих удобрений, в частности насыпной плотности, приводят к неравномерности состава смеси и неравномерности распределения отдельных компонентов на полях. Введение карбамида непосредственно в производстве суперфосфата, в частности совместно с ретуром, также является непростой задачей, поскольку связано с высвобождением воды и образованием большого количества дополнительной жидкой фазы, увеличением ретурности, повышением энергозатрат и возрастанием слеживаемости конечного продукта.

Целью исследований, результаты которых представлены в настоящей статье, явилось установление физико-химических закономерностей процесса получения удобрений на основе продуктов кислотной переработки фосфатного сырья, карбамида, хлорида калия. Полученные результаты явились основой для разработки новой малоотходной технологии получения серосодержащих комплексных NPKS удобрений.

**Результаты исследований и их обсуждение.** На основе маркетингового обзора рынка производителей комплексных удобрений [2],

данных Белорусского института почвоведения и агрохимии НАН Беларуси о потребности сельского хозяйства республики совместно со специалистами ОАО «Гомельский химический завод» (ГХЗ) определены следующие базовые марки удобрений: 7:15:19; 10:15:15; 20:15:10; 16:12:20, 15:15:15.

Были рассчитаны рецептуры получаемых марок комплексных удобрений (табл. 1). В качестве азотсодержащих компонентов, помимо аммиака, предполагается введение карбамида, а также сульфата аммония (серной кислоты с ее последующей аммонизацией). В качестве калийсодержащего компонента предполагается введение мелкокристаллического хлорида калия (флотационного либо галургического). В качестве фосфорсодержащего компонента предусматривается использование нерасфильтрованной фосфорно-кислой суспензии, образующейся на стадии экстракции в цехе ЭФК-1 ГХЗ.

Из данных табл. 1 следует, что состав исходных компонентов варьируется в зависимости от выпускаемой марки и соотношения в ней отдельных питательных элементов. Так, для выхода на марку 7:15:19 в качестве азотсодержащего компонента, помимо аммиака, предполагается введение сульфата аммония (серной кислоты с последующей ее аммонизацией), для выхода на марки 10:15:15 и 15:15:15 – сульфата аммония и карбамида, для выхода на марки 20:15:10 и 16:12:20 – карбамида.

На основании приведенных рецептур марок комплексных удобрений были получены и исследованы образцы продуктов. Химический анализ на содержание основных компонентов проводился по стандартным методикам, при рентгенографическом исследовании образцов использовался рентгеновский дифрактометр D8 Advance фирмы Bruker, который имеет рентгеновскую трубку с медным катодом.

Как показал рентгенофазовый анализ полученных образцов, рентгенограммы образцов удобрений марок 10:15:15 и 16:12:20 различаются незначительно, тогда как рентгенограмма образца удобрений марки 15:15:15 отличается от них существенно.

Таблица 1

Рецептуры комплексных удобрений

Марка удобрения	Основной ингредиент						
	фосфорно-кислая суспензия	стоки	серная кислота	карбамид	KCl	NH <sub>3</sub>	фосфогипс
7:15:19	+	+	+	–	+	+	+
10:15:15	+	+	+	+	+	+	–
20:15:10	+	+	–	+	+	+	–
16:12:20	+	+	–	+	+	+	–
15:15:15	+	+	+	+	+	+	–

В табл. 2 представлены основные фазы, присутствующие в полученных образцах удобрений разных марок. Характеристики  $d$  и  $I/I_0$  даны для наиболее интенсивных рефлексов и, в некоторых случаях, для других рефлексов, использованных для идентификации.

Из анализа фазового состава полученных удобрений (табл. 2) следует, что в процессе аммонизации суспензий, смешения их с карбамидом и хлоридом калия с последующей сушкой происходит ряд химических превращений, определяющих состав и свойства получаемых удобрений. В первую очередь следует отметить присутствие на рентгенограммах рефлексов, характерных для хлорида аммония или его соединения с карбамидом  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  в системах, содержащих карбамид.

Соли калия в зависимости от марки удобрения представлены в виде сингенита  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , двойных дигидрофосфатов или сульфатов калия-аммония. Это указывает на протекание процесса обменного разложения (конверсии) сульфата и дигидрофосфата аммония хлоридом калия с участием также и сульфата кальция.

Взаимосвязь фазового состава и марки удобрения или, другими словами, зависимость процесса конверсии от соотношения реагентов заключается в следующем. В удобрениях марок 7:15:19 и 10:15:15, в рецептуру которых входит серная кислота, присутствуют сингенит, хлорид аммония, дигидрофосфаты аммония и калия-аммония и при высоком содержании серной кислоты – сульфаты калия-аммония, при этом сульфаты аммония и кальция не обнаруживаются. В удобрениях марок 20:15:10 и 16:12:20, в рецептуру которых входит карбамид и не входит серная кислота, присутствуют аддукт карбамида с хлоридом аммония, дигидрофосфаты аммония или калия-аммония, сульфаты кальция и калия-аммония, а при добавлении большого количества хлорида калия – дигидрофосфат калия. В то же время сингенит в этих образцах не обнаруживается. Вводимый в процесс карбамид и образующийся хлорид аммония в зависимости от условий проведения процесса, количества и соотношения реагентов могут присутствовать в конечном продукте, наряду с  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ , и в чистом виде.

Таблица 2

Фазовый состав комплексных удобрений

Марка удобрения	Идентифицированные фазы	Характеристика основных пиков $d, \text{Å}$ ( $I/I_0, \%$ )
7:15:19	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{Cl}$ $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$	2,85 (34); 3,17 (74) 2,73 (100) 3,74 (59); 5,26 (45); 3,04 (54);
10:15:15	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ $\text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ $(\text{K}, \text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2,86 (27); 3,19 (20) 5,30 (42); 3,06 (64); 3,75 (44) 2,74 (100) 2,92 (18); 4,23 (16); 3,98 (8); 2,91 (17) 2,92 (18); 4,23 (16); 3,06 (64)
15:15:15	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{CaSO}_4$ $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$ $\text{K}_2\text{Ca}_5(\text{SO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,92 (100); 4,28 (33); 3,95 (50); 2,90 (92) 4,02 (41) 2,85 (57); 3,16 (64) 2,9 (3,50); 2,85 (57); 2,24 (27) 3,74 (45); 5,24 (35); 3,03 (72) 2,98 (31); 3,16 (64); 2,82 (58)
20:15:10	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ $\text{CaSO}_4$ $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$ $(\text{K}, \text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $\text{NH}_4\text{Cl}$	2,93 (88); 4,27 (30); 3,95 (55); 2,91 (100) 3,99 (97) 3,51 (25); 2,82 (45); 2,22 (11) 3,74 (63); 5,29 (50); 3,03 (70) 2,91 (100); 4,22 (39); 3,05 (81) 2,74 (18)
16:12:20	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ $\text{KH}_2\text{PO}_4$ $\text{CaSO}_4$ $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$ $(\text{K}, \text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $\text{KCl}$	2,93 (45); 4,28 (10); 3,96 (27); 2,90 (100) 3,99 (57) 3,74 (31); 2,90 (100); 5,07 (26) 3,51 (16); 2,82 (27); 2,21 (10) 3,74 (31); 5,24 (19); 3,01 (38) 2,93 (45); 4,19 (13); 3,04 (25) 3,16 (89)

Удобрение марки 15:15:15 является промежуточным между указанными марками: для его получения используется и серная кислота, и карбамид. Фазовый состав этого удобрения наиболее сложен и представлен практически всеми упомянутыми соединениями: дигидрофосфатом и сульфатом калия-аммония, карбамидом и его аддуктом с хлоридом аммония, сингенитом и сульфатом кальция, возможно также присутствие гоергеита  $\text{Ca}_5\text{K}_2(\text{SO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – сульфата калия-кальция с более высоким, по сравнению с сингенимом, содержанием сульфата кальция.

Следует отметить, что соединения  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , а также двойные соли разного состава  $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{H}_2\text{PO}_4$  и  $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{2-x}\text{SO}_4$  характеризуются близкими межплоскостными расстояниями, и отличия на их рентгенограммах проявляются либо в положении рефлексов малой интенсивности, либо в различной интенсивности основных рефлексов. В особенности это относится к дигидрофосфатам аммония и калия-аммония. Поэтому не исключается присутствие в небольших количествах всех этих соединений.

Есть и другие пары веществ, образование которых возможно в данных системах, имеющих близкие рентгенограммы или совпадающие основные межплоскостные расстояния, и

поэтому трудно поддающиеся идентификации. Выводы об их присутствии или отсутствии сделаны на основании, помимо детального анализа рентгенограмм, расчета возможного солевого состава удобрения данной марки с учетом точно установленных фаз.

Описанные превращения можно изобразить в виде схемы, представленной на рисунке.

Таким образом, удобрения исследованных марок можно разделить по фазовому составу на два вида, причем это разделение обусловлено соотношением аммонийной и амидной форм азота или с точки зрения рецептуры – соотношением введенных  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_3$  и  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Удобрения, в которых азот присутствует главным образом в аммонийной форме, содержат калий преимущественно в виде сульфата калия-кальция – сингениита; в удобрениях, содержащих большее количество азота в амидной форме, калий присутствует в виде дигидрофосфатов и сульфатов, кроме того, в состав этих удобрений входит сульфат кальция. Поскольку растворимость в воде сингениита не велика (0,25 г на 100 г  $\text{H}_2\text{O}$ ), содержащие его удобрения будут обладать свойствами медленнодействующих по калию. Фосфор во всех марках удобрений представлен дигидрофосфатами аммония, калия и их двойными солями.

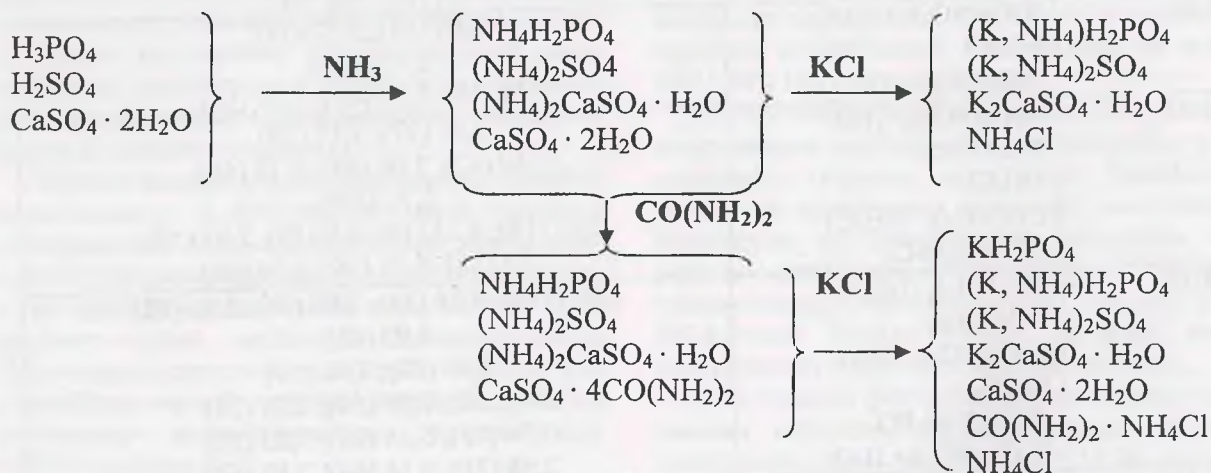
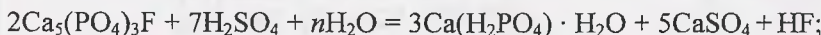
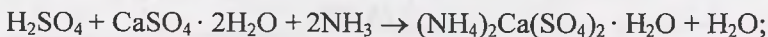
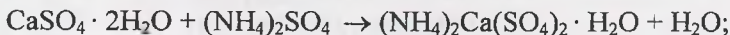
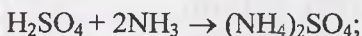
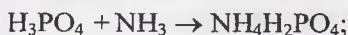


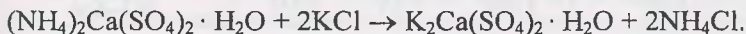
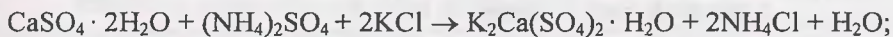
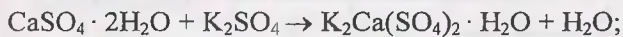
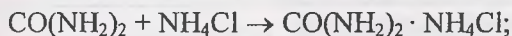
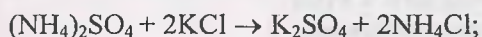
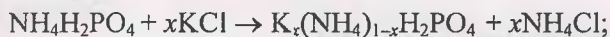
Рисунок. Схема превращений

Процесс получения простого суперфосфата описывается следующими уравнениями реакции:



При получении комплексных NPKS удобрений на основе фосфорнокислой суспензий имеют место следующие реакции:





Для установления возможного фазового состава продуктов при других вариантах смешения компонентов или NP удобрений было проведено рентгенографическое исследование высушенных суспензий, образующихся на различных технологических стадиях: после аммонизации без введения карбамида и хлорида калия и после аммонизации и введения карбамида без хлорида калия. При этом установлено, что в состав высушенных аммонизированных суспензий входят дигидрофосфат аммония, коктаит  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и сульфаты кальция с различной степенью гидратности. В системах, в рецептуру которых включена серная кислота, присутствует также сульфат аммония. После введения карбамида в высушенных суспензиях появляется его соединение с сульфатом кальция  $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Эти соединения будут входить в состав удобрений при введении хлорида калия на стадии грануляции и сушки в виде ретура.

Из результатов проведенного рентгенографического исследования можно сделать вывод, что химизм разработанного процесса получения комплексных удобрений и фазовый состав образующихся продуктов принципиально отличаются от химизма классического получения аммонизированного суперфосфата и фазового состава комплексных удобрений на его основе [3].

Как следствие – полученные удобрения по своим физическим и агрохимическим свойствам превосходят аналогичные по содержанию питательных веществ марки комплексных удобрений, выпускаемых промышленностью. Так, прочность гранул составляет 2,5–2,8 МПа, скорость поглощения влаги не превышает 0,06–0,37 ммоль  $\text{H}_2\text{O}/(\text{г} \cdot \text{ч})$ . Слеживаемость образцов удобрений при содержании влаги от 2 до 4% и нагрузке (слеживающее усилие) 0,5 кг/см<sup>2</sup> составляет от 0,16 до 0,39 кгс/см<sup>2</sup>, т. е. удобрение практически не будет слеживаться при хранении на складе. Полученные гранулы характеризуются однородным монодисперсным составом, без видимых вкраплений хлорида калия. Еще одним положительным свойством получаемого удобрения является снижение скорости вымывания азота за счет образования аддукта от 10 до 30 раз.

Как следует из данных табл. 3, использование в качестве исходного фосфорсодержащего компонента нерасфильтрованной фосфорнокислой суспензии обеспечивает значительное (в 10 раз) снижение количество удаляемого в отвалы фосфогипса, это позволяет рассматривать данную технологию как малоотходную. Сульфат кальция, образующийся при производстве, не идет в отвалы, а входит в состав конечного продукта и действует как серокальциевое удобрение.

Одной из важных задач, необходимых для разработки технологической схемы процесса является определение места введения азот- и калийсодержащих компонентов – карбамида и хлорида калия в фосфорнокислые суспензии. С этой целью были исследованы реологические свойства суспензии, в частности их вязкость в зависимости от различных условий: температуры, продолжительности процесса смешения и точки ввода компонентов в технологический процесс. Исследования проводили с использованием ротационного вискозиметра марки Brookfield (США) модели LV-2 в политермических условиях (температура 60 и 20 °С).

Первый вывод, который был сделан, заключается в том, что введение карбамида способствует улучшению реологических свойств (снижается вязкость, возрастает текучесть) не зависимо от места его введения.

Поэтому карбамид может вводиться в любом месте технологического процесса. Однако, по нашему мнению, оптимальным вариантом является введение карбамида в кислую суспензию после стадии разложения, так как суспензия в таком случае обладает наименьшей вязкостью (для марок, предусматривающих введение карбамида). Установлено, что протекание конверсионных процессов при введении хлорида калия в суспензию также оказывает влияние на реологические свойства суспензий, однако не приводит к потере текучести. Как показали опыты, введение хлорида калия приводит к существенному повышению вязкости суспензии, однако для всех марок удобрений в температурном интервале свыше 40 °С суспензия оставалась достаточно подвижной и текучей при введении хлорида калия непосредственно в суспензию до либо после нейтрализации.

**Выход твердых отходов (фосфогипса) на 1 т P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
в различных видах фосфорсодержащих удобрений, т**

Удобрения							
аммофос	двойной суперфосфат	аммофосфат	аммонизированный суперфосфат				комплексные NPKS
			А		Б	В	
			высший сорт	I сорт			
4,45	3,94	3,59	2,98	1,85	1,35	0,95	0,1–0,4

Введение хлорида калия в кислую суспензию может привести к протеканию реакции с образованием HCl. Поэтому оптимальным является введение KCl в частично нейтрализованную суспензию ( $\text{NH}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 0,7-0,9$ ).

На основании проведенного комплекса исследований разработаны исходные данные на выполнение проекта реконструкции цеха аммонизированного суперфосфата с переводом на выпуск комплексных удобрений, которые приняты к внедрению на ОАО «Гомельский химический завод». Выпуск комплексных NPS и NPKS удобрений организуется на базе действующей технологической схемы производства аммонизированного суперфосфата. Технологический процесс является гибким, конкретная марка выпускаемого комплексного удобрения может изменяться путем изменения расходных норм по отдельным ингредиентам сырья. Кроме того, данная технология положена в основу исходных данных обоснования инвестиций строительства нового цеха комплексных удобрений мощностью 500 тыс. т в год.

Процесс получения комплексных NPKS удобрений включает следующие основные стадии: прием исходного сырья в цех; разложение фосфатного сырья с получением фосфорно-кислой суспензии; частичную нейтрализацию фосфорнокислой суспензии аммиаком в трубчатом реакторе; ввод карбамида и хлорида калия в частично аммонизированную суспензию; донейтрализацию суспензии в трубчатом реакторе, гранулирование и сушку продукта в аппарате БГС; классификацию высушенного продукта и дробление крупной фракции; охлаждение и отгрузку готового продукта; очистку отходящих газов от вредных веществ по стадиям процесса.

**Заключение.** В результате выполнения комплекса научно-исследовательских работ

был сделан вывод, что химизм разработанного процесса получения комплексных удобрений и фазовый состав образующихся продуктов принципиально отличается от известного химизма получения как суперфосфата и комплексных удобрений на его основе, так и карбоаммофосфатов. Как следствие – полученные удобрения по своим физическим и агрохимическим свойствам превосходят аналогичные по содержанию питательных веществ марки комплексных удобрений, выпускаемых промышленностью. Использование в качестве исходного фосфорсодержащего компонента нерасфилтрованной фосфорно-кислой суспензии обеспечивает значительное снижение количества удаляемого в отвалы фосфогипса, что позволяет рассматривать данную технологию как малоотходную. Внедрение разработанной технологии позволит существенно расширить ассортимент выпускаемых марок комплексных удобрений при улучшении их основных физических свойств, оптимизировать расход фосфатного сырья при одновременном снижении объемов образующихся отходов.

### Литература

1. Лапа, В. В. Потребность и перспективы применения минеральных удобрений в Республике Беларусь / В. В. Лапа // Перспективы производства минеральных удобрений в Республике Беларусь: материалы респ. науч.-практ. конф., Минск, 29 сент. 2005 г. – Минск: Юнипак, 2005. – С. 5–9.
2. Состояние и перспективы производства фосфорных и комплексных удобрений / О. Б. Дормешкин [и др.] // Вестник Белнефтехима. – 2006. – № 10. – С. 46–51.
3. Позин, М. Е. Технология минеральных удобрений / М. Е. Позин. – Л.: Химия, 1983. – С. 146–147.