

Химический состав осадков нитрата калия

Концентрация NH_4NO_3 , %	Норма КСI от стехиометри- ческой, %	Влаж- ность осадка, %	Состав осадка в пересчете на сухое вещество, мас. %			
			K^+	NH_4^+	Cl^-	NO_3^-
Состав осадка после конверсии						
50	50	4,1	35,9	1,4	0,92	60,4
Состав осадка после промывки водой						
50	50	10,5	36,96	0,94	0,1	61,8

Всего было наработано 500 кг калийаммонийфосфата и 100 кг нитрата калия, которые переданы на испытания тепличным хозяйствам Беларуси.

Для создания безотходной технологии отработанные конверсионные растворы после отделения целевых продуктов предусмотрено использовать для получения на их основе жидких и суспендированных комплексных удобрений. Приготовление этих удобрений было осуществлено одновременно с получением калийаммонийфосфата и нитрата калия. Нарботано 500 л жидких комплексных удобрений, содержащих 25–26% N и 3–4% K_2O , и 500 л суспендированных комплексных удобрений марки 10:5:15, которые также переданы на испытания для предпосевного внесения в открытый грунт.

Результаты, полученные при проведении опытно-промышленных испытаний, согласуются с данными лабораторных исследований и подтверждают возможность реализации разработанного авторами способа получения водорастворимых бесхлорных NPK и NK удобрений в условиях Республики Беларусь. По результатам предварительной технико-экономической оценки себестоимость полученных удобрений будет в 2–3 раза ниже по сравнению с импортируемыми.

УДК 661.833

Н.И. Воробьев, профессор; О.Б. Дормешкин, доцент; В.И. Шатило, аспирант

СУСПЕНДИРОВАННЫЕ ЖИДКИЕ КОМПЛЕКСНЫЕ УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ КОНВЕРСИОННОГО ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФАТА КАЛИЯ

The problem discussed in this paper is considered with the utilization of used solutions and phosphate slimes which appear as a result of a conversion method of potassium phosphate obtaining.

Одним из наиболее востребованных видов удобрений для тепличных хозяйств Республики Беларусь является фосфат калия. Производство данного вида удобрения в стране отсутствует, поэтому сельскохозяйственные предприятия вынуждены затрачивать значительную часть валютных средств на их закупку.

На основании исследований, выполняемых в течение ряда лет на кафедре ТНВ И ОХТ, авторами разработана технология получения фосфата калия конверсионным методом с использованием республиканской сырьевой базы.

Исходными компонентами служат аммофос Гомельского химического завода и хлористый калий ПО «Беларуськалий». Основными стадиями предлагаемого конверсионного процесса являются:

- выщелачивание аммофоса водой с отделением нерастворимого осадка;

– конверсия полученных растворов фосфатов аммония хлоридом калия.

Необходимо отметить, что предложенный способ получения фосфатов калия конверсионным методом не является принципиально новым. В частности, еще в 30-х годах прошлого века академиком Н.С. Курнаковым была показана возможность получения калийаммонийфосфата конверсионным методом. Однако несмотря на принципиальную простоту и невысокую стоимость исходных реагентов, конверсионные методы получения бесхлорных водорастворимых комплексных удобрений в промышленных масштабах не применяются. Основной причиной этого является проблема утилизации образующихся маточных конверсионных растворов. Данные растворы содержат в своем составе хлориды, фосфаты аммония и калия.

Имеются сведения о нескольких направлениях утилизации данных растворов. Так, авторы [1] предлагают извлекать вышеуказанные соли из маточных растворов путем их упаривания с последующей кристаллизацией. При этом выделяется смесь монофосфатов и хлоридов калия и аммония с высоким процентным содержанием питательных веществ, но с примесью значительных количеств хлоридов.

Способ утилизации маточных растворов, предложенный Н.С. Курнаковым, заключается в насыщении раствора аммиаком. При этом образуется триаммонийфосфат, который, выделяя одну молекулу аммиака, переходит в диаммофос. Выделяющийся при этом аммиак используется, остающийся в растворе хлорид калия (до 40%) предлагается использовать для получения потазота путем выпаривания [2].

А.Я. Зворыкиным предложено в маточные солевые растворы добавлять требуемое количество безводного сульфата натрия, после чего донасыщать аммиаком, а выделяющиеся при этом в осадок диаммофос и глазерит ($3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$) отделять, и применять для получения сложных удобрений путем смешения с твердыми растворами монокалийаммонийфосфата [3]. Аммиак, оставшийся в растворе в виде хлорида аммония, регенерируют отгонкой известью.

Указанные выше способы переработки маточных растворов энерго- и материалоемки, поэтому не нашли промышленного применения. Таким образом, вопрос утилизации отработанных маточных растворов является сдерживающим фактором при внедрении конверсионного процесса в производство.

В разрабатываемой технологии, как указывалось выше, наряду с конверсионным раствором, образуется еще один побочный продукт, требующий утилизации, – шлам, после выщелачивания аммофоса. Он представляет собой смесь нерастворимых фосфатов и фторфосфатов железа, алюминия, кальция и др. На 1 т калийаммонийфосфата образуется 4–5 т маточного раствора и 700–800 кг шлама с влажностью 50–55%. Состав фосфатных шламов и конверсионных растворов приведен в табл. 1.

Таблица 1
Состав фторфосфатных шламов (ФФШ) и конверсионных растворов

Продукт	Содержание компонентов, % мас.									
	P_2O_5 общ.	P_2O_5 всв.	P_2O_5 вод.	NH_4	K^+	Cl^-	F^-	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_4^{2-}
ФФШ	43,9	41,5	28,3	12,97	Отс.	Отс.	2,29	1,25	7,06	5,48
Конверсионный раствор	Отс.	Отс.	4–5	4–5	7–7,5	11–13	0,03	Следы	0,013	1,39

Для создания безотходной технологии получения калийаммонийфосфата авторами предлагается использовать шлам и конверсионный раствор для получения суспен-

дированных жидких комплексных удобрений (СЖКУ) путем их смешения и донасыщения стандартными удобрениями.

В связи с вышеизложенными основными задачами исследований явилось:

- изучение процесса сгущения и фильтрации фосфатных шламов, полученных после выщелачивания аммофоса;
- определение влияния флокулянтов на скорость осаждения и фильтруемость осадка с целью интенсификации процессов отстаивания и фильтрации;
- разработка рецептуры и изучение свойств СЖКУ, полученных на основе конверсионного раствора и фторфосфатного шлама.

Отделение ФФШ от раствора фосфата аммония может быть осуществлено фильтрацией или отстаиванием. Проведенные исследования показали, что оба эти процесса протекают с очень малой скоростью. Скорость осветления суспензии составляет 4–5 мм/ч; предельный седиментационный объем – 76,4% (от общего); коэффициент фильтрации – $(2,8-3,0) \cdot 10^{-6}$ см/с. Плохие химико-технологические свойства ФФШ могут создать определенные трудности при внедрении технологии в производство. Поэтому с целью интенсификации процесса сгущения суспензии авторами предложено использовать флокулянты.

Наибольшее распространение в последнее время получили флокулянты марки «Praestol».

Кинетику седиментации изучали в мерных цилиндрах с рабочим объемом 100 см³ по изменению положения подвижной границы раздела между осветленной и неосветленной частями цилиндра. Характеристикой флокулирующего эффекта служил объем отстоя осадка (в % от общего объема). Экспериментально было установлено, что в интервале концентраций от 5 до 100 мг/л индивидуально анионный, катионный и неионогенный флокулянт не оказывает влияния на скорость отстаивания. В то время как комбинация анионного и катионного флокулянтов увеличивает скорость осветления суспензии в 5–10 раз. Таким образом, основной задачей следующего этапа исследований была отработка методики совместного введения анионного и катионного флокулянтов с целью достижения максимального флокулирующего эффекта.

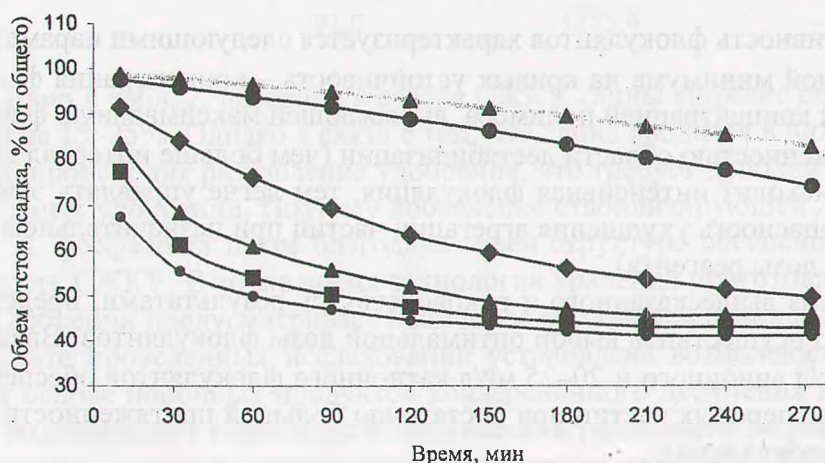


Рис. 1. Изменение объема отстоя осадка (в % от общего) в процессе седиментации. Содержание флокулянтов: анионного – 20 мг/л; катионного – ▲ – отс.; ● – 5 мг/л; ◆ – 10 мг/л; ▲ – 15 мг/л; ■ – 20 мг/л; ● – 25 мг/л

Были проведены серии экспериментов с различной дозировкой флокулянтов. Для каждой серии опытов определяли объем отстоя осадка, а также среднюю скорость отстаивания суспензии в течение первых 2-х ч. Кинетические зависимости объема отстоя осадка от времени седиментации одной из серий экспериментов представлены на рис. 1.

Анализ данных рис. 1 показывает, что наиболее интенсивное изменение скорости отстаивания происходит в первые 2 ч. Далее в течение последующих 3-х ч происходит уплотнение осадка.

На рис. 2 представлена зависимость объема отстоя осадка (в течение первых 5-ти ч) от рецептуры флокулянтов.



Рис. 2. Зависимость объема отстоя осадка от рецептуры флокулянтов. Содержание флокулянтов: анионного – 20 мг/л; катионного – \blacklozenge – 5 мг/л; \circ – 10 мг/л; \blacktriangle – 15 мг/л; \times – 20 мг/л; \bullet – 25 мг/л

Эффективность флокулянтов характеризуется следующими параметрами [4]:

- глубиной минимума на кривых устойчивость – концентрация флокулянтов, т. е. минимальной концентрацией полимера, вызывающей максимальную флокуляцию;
- протяженностью области дестабилизации (чем больше интервал концентраций, в котором происходит интенсивная флокуляция, тем легче управлять этим процессом и тем меньше опасность ухудшения агрегации частиц при незначительном отклонении от оптимальной дозы реагента).

Исходя из вышесказанного и руководствуясь результатами, представленными на рис. 2, можно осуществить выбор оптимальной дозы флокулянтов. Введение в суспензию 20–30 мг/л анионного и 20–25 мг/л катионного флокулянтов обеспечивает очистку системы от дисперсных частиц при достаточно большой протяженности области дестабилизации (флокуляции).

При фильтровании предварительно сгущенного шлама скорость фильтрации по осадку резко возрастает, что дает возможность увеличения производительности фильтров и сокращения поверхности фильтрования. Поэтому разделение суспензии после

выщелачивания аммофоса целесообразно проводить, сочетая отстаивание в первичных отстойниках с последующей фильтрацией сгущенной суспензии.

Как указывалось выше, наиболее эффективным, с точки зрения авторов, методом утилизации фосфатных шламов и конверсионных растворов является приготовление на их основе СЖКУ. Этому благоприятствует тонкодисперсная коллоидная структура шлама, фосфор в котором содержится в основном в усвояемой форме, а сумма питательных элементов в растворе составляет 16–18% (см. табл. 1).

Приготовление СЖКУ осуществлялось по методу холодного смешения. Полученная суспензия содержала до 20% питательных элементов. Для приготовления высококонцентрированных удобрений необходимо донасыщать их путем введения измельченных стандартных удобрений – карбамида, аммофоса, хлористого калия.

По данным Института почвоведения и агрохимии, наибольший интерес представляют удобрения с соотношением между питательными элементами $N : P_2O_5 : K_2O$, равным 1 : 1 : 1 и 1 : 0,5 : 1,5. В связи с этим для получения были выбраны следующие марки: 9 : 9 : 9, 10 : 5 : 15, 12 : 6 : 18.

На основе марки 9 : 9 : 9 проведена серия опытов по определению влияния количества вводимого суспендирующего агента (бentonитовой глины) на стабильность СЖКУ (табл. 2). Постановка этого эксперимента необходима ввиду того, что традиционная технология приготовления суспендированных удобрений предусматривает стабилизацию их суспензией бentonитовой глины [5]. Она увеличивает вязкость, но препятствует росту кристаллов, уменьшает скорость их осаждения и способствует сохранению кристаллов во взвешенном состоянии.

Таблица 2

Свойства СЖКУ различных марок

Марка	Содержание глины, % мас.	Объем сусп. слоя, % (от общего)	Плотность, кг/м ³	pH
	0	64,7	1203,9	5,4–5,5
9:9:9	2	78,9	1223,8	— —
	3	90,8	1264,4	— —
10:5:15	3	78,0	1270,5	— —
12:6:18	3	91,0	1285,4	— —

Как показано в табл. 2, введение в состав СЖКУ глины снижает степень расслоения суспензии на 15–25%. Однако в связи с тем, что глина вводится в виде 8%-ной водной суспензии, происходит разбавление удобрения, что требует дополнительного количества стандартных удобрений. Поэтому добавление стабилизирующей добавки можно исключить, т. к. фосфатный шлам благодаря своей структуре обеспечивает достаточную стабильность СЖКУ. В то же время технология хранения приготовленных суспендированных удобрений предусматривает посменное их перемешивание [5].

В результате проведенных исследований установлена возможность приготовления СЖКУ на основе побочных продуктов конверсионного получения калийаммонийфосфата, что подтверждает возможность технической реализации разработанной авторами безотходной технологии производства бесхлорных водорастворимых NPK удобрений в условиях Республики Беларусь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зворыкин А.Я., Перельман Ф.М. Физико-химические основы метода производства нового вида бесхлорных концентрированных удобрений //ЖНХ. – 1956. Т. 1. № 7. – С. 1523–1532.
2. Курнаков Н.С., Зворыкин А.Я., Кеткович В.Я. Твердые растворы фосфатов калия и аммония //ИСФХА АН СССР. – 1948. Т. 16. – С. 108–126.
3. А.с. 92163 (СССР). Способ получения сложных удобрений.
4. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты в процессах очистки воды. – Л.: Химия, 1987. – 208 с.
5. Кочетков В.Н. Производство и применение жидких комплексных удобрений. – М.: Агропромиздат, 1986. – 296 с.

УДК 669.14.018.8

В.Б. Дроздович, доцент; О.Б. Дормешкин, доцент; Н.П. Иванова, доцент;
Д.М. Новик, ассистент; А.Н. Рабочий, студент

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ АКТИВНОСТИ ЖИДКИХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ

The corrosion activity of liquid fertilizers and the ways of its decreasing are researched in this paper.

В сельском хозяйстве широкое распространение получили жидкие азотные удобрения. Среди них наибольший интерес представляют растворы карбамида и аммонийной селитры (КАС). Это неудивительно, так как ни один из растворов азотных удобрений не имеет таких свойств, как смесь растворов аммиачной селитры и карбамида: низкую температуру кристаллизации, высокое содержание азота, малое давление пара, а также низкую коррозионную активность по отношению к углеродистой стали. Растворы КАС удобны в хранении и применении, к тому же относительно дешевы.

Авторами [1] разработана безотходная технология получения нитрата калия конверсионным методом, в которой маточные растворы после отделения целевого продукта предлагается использовать для получения жидких удобрений путем добавления карбамида. Однако жидкие удобрения, получаемые на основе маточных растворов, будут несколько отличаться химическим составом от существующих, а именно содержать в своем составе хлор, кроме того, с целью установления возможности использования существующего складского оборудования и транспортных механизмов, предназначенных для хранения и внесения жидких азотных удобрений, необходимо выполнить исследования их коррозионной активности.

Для проведения исследований использовались жидкие азотные удобрения, полученные на основе маточных растворов, образовавшихся в результате конверсии растворов нитрата аммония хлоридом калия с последующим донасыщением карбамидом до содержания азота 27% (раствор 2), а также конверсией растворов КАС хлоридом калия (раствор 3) и непосредственно самого раствора КАС-32 (раствор 1). Состав растворов представлен в табл. 1.