

Н. И. Гаврилук, С. И. Кулешова, В. Н. Чичагов,
А. А. Конон, В. Н. Санина

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОФОСФАТА КАЛЬЦИЯ ИЗ ШЛАМОВ ВОДООЧИСТКИ ПРОИЗВОДСТВА АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ

С целью снижения растворимости азотных удобрений их модифицируют путем введения добавок или покрытия гранул защитными оболочками [1–5]. Для карбамида эффективной является оболочка на основе гидрофосфата кальция [6, 7], который получают при взаимодействии карбоната кальция (мела, доломита) и фосфорной кислоты. Поскольку на азотно-туковых предприятиях имеются шламы водоочистки, основной компонент которых – карбонат кальция, представляло интерес изучить возможность их применения для производства NP-удобрений пролонгированного действия.

В экспериментальных исследованиях для получения NP-удобрений пролонгированного действия использовали карбамид и карбонатный шлам водоочистки Гродненского ПО „Азот”, а также упаренную экстракционную кислоту Гомель-

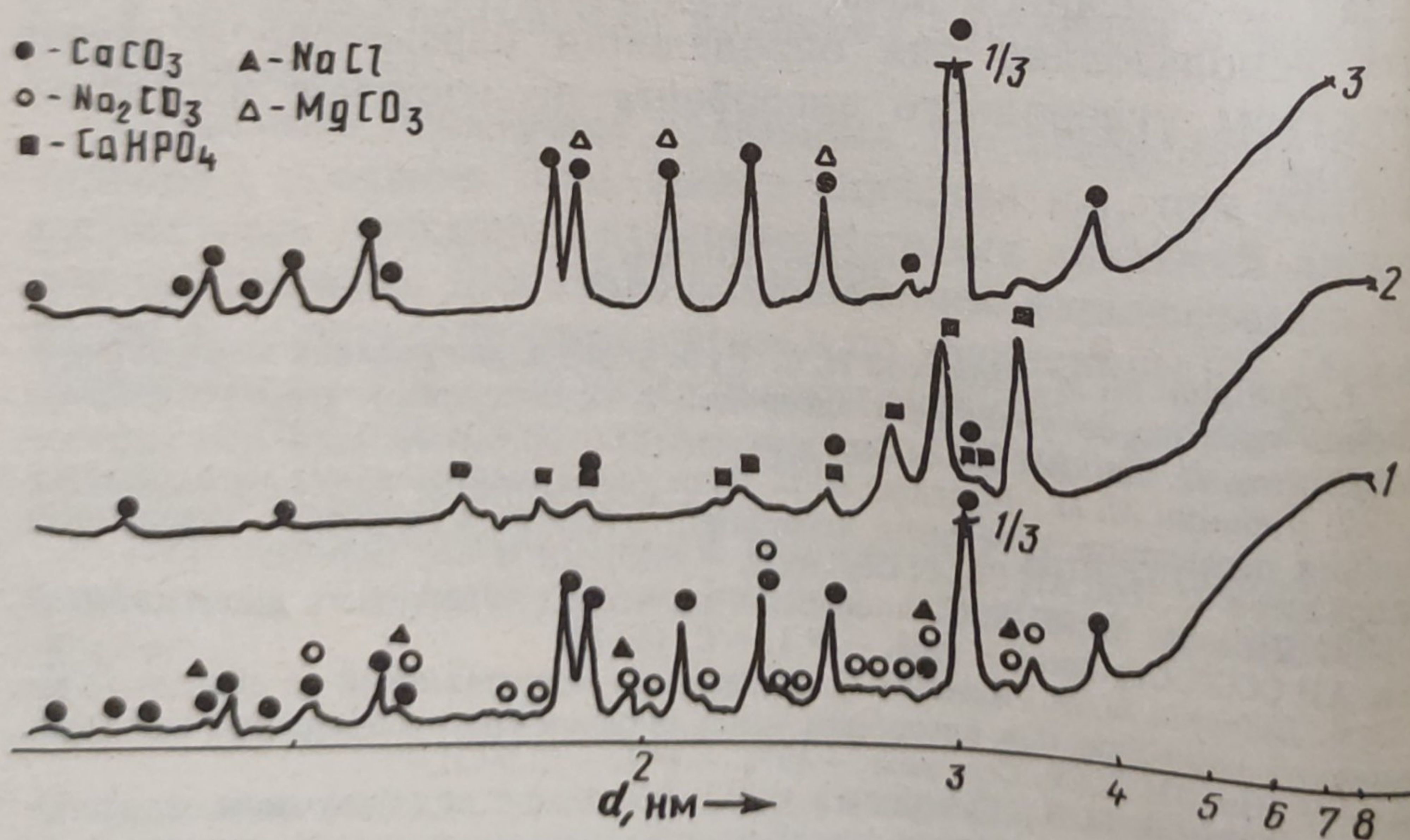


Рис. 1. Рентгенограммы исходных шламов водоочистки производства азотных удобрений и продукта взаимодействия фосфорной кислоты со шламом: 1 – кальцийсодержащий шлам (образец 1); 2 – продукт взаимодействия фосфорной кислоты со шламом (образец 1); 3 – кальцийсодержащий шлам (образец 2). Межплоскостные расстояния даны в нанометрах

ского химзавода. Были исследованы два образца карбонатного шлама, различающиеся по составу компонентов (массовая доля, %):

	CaO	CO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂
Образец 1	49,90	39,20	—	—	4,40	0,70
Образец 2	44,63	35,07	6,40	15,30	—	—

По данным рентгенофазового анализа (рис. 1), основной компонент указанных шламов — карбонат кальция. Кроме того, образец 1 содержит карбонат и хлорид натрия (рис. 1, кривая 1), в то время как в состав образца 2 входит карбонат магния (кривая 3). Данные ИК спектроскопии (рис. 2, кривые 1 и 2) подтверждают, что основным компонентом шламов является карбонат кальция: на ИК спектрах поглощения обнаружены характерные для иона CO₃²⁻ полосы валентных (1430 и 1480 см⁻¹) и деформационных (875 и 710 см⁻¹) колебаний. Частицы шлама образцов 1 и 2 в основной массе имели размер не более 10⁻³ м.

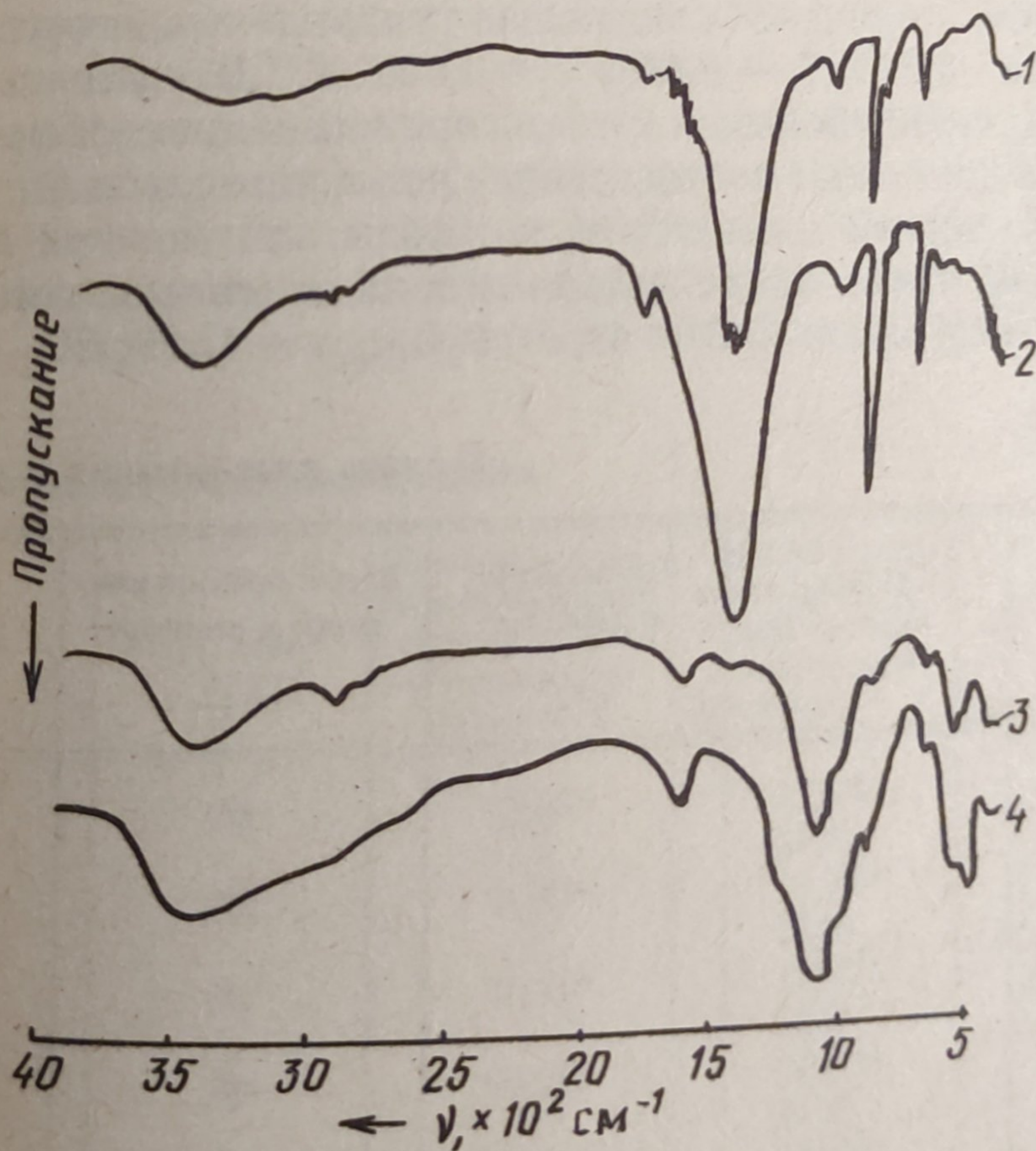


Рис. 2. ИК спектры карбонатных шламов водоочистки производства азотных удобрений и продуктов их взаимодействия с фосфорной кислотой:

1 — кальцийсодержащий шлам (образец 1); 2 — кальцийсодержащий шлам (образец 2); 3 — продукт взаимодействия фосфорной кислоты с образцом 2 (избыток фосфорной кислоты — 146%); 4 — продукт взаимодействия фосфорной кислоты с образцом 2 (избыток фосфорной кислоты — 185%)

В упаренной экстракционной фосфорной кислоте в незначительных количествах присутствуют примеси ионов кальция, алюминия, железа, сульфата и фтора.

Для получения гидрофосфата кальция из карбонатного шлама водоочистки использовали следующую методику. В термостатированный реактор с предварительно разбавленной до массовой доли H_3PO_4 $w = 20 \div 35 \%$ и предварительно подогретой до температуры 353–373 К фосфорной кислотой при постоянном перемешивании подавали карбонатный шлам. Реакционную смесь выдерживали в течение 30–60 мин, затем осадок отфильтровывали, сушили при температуре 363–373 К и анализировали на содержание основных компонентов [8].

Частично исследования проводились в соответствии с планом полного факторного эксперимента типа 2^3 (табл. 1). В этой серии опытов расход фосфорной кислоты оставался постоянным – ее избыток составлял 5%. Оптимизацию проводили при помощи метода линейной регрессии на микроЭВМ „ДЗ-28”. При этом получено следующее уравнение регрессии: $Y = 62,2342 + 0,0792X_1 - 0,4482X_2 + 0,0082X_3$. Из данных табл. 1 следует, что наибольшая степень превращения карбоната кальция в гидрофосфат соответствует условиям опыта 8.

Химический анализ твердой фазы, полученной при этих условиях, показал, что массовая доля основных компонентов в ней следующая: $\text{CaO} - 44,20$, $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{общ}} - 42,59$, $\text{CO}_2 - 4,97 \%$,

Матрица планирования и результаты

Номер опыта	$w_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ (X_1)	Температура в реакторе (X_2)	Время пребывания смеси в реакторе (X_3)	$X_1, \%$
1	-1	-1	-1	20
2	+1	-1	-1	35
3	-1	+1	-1	20
4	+1	+1	-1	35
5	-1	-1	+1	20
6	+1	-1	+1	35
7	-1	+1	+1	20
8	+1	+1	+1	35

P_2O_5 своб — отсутствует. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что часть фосфорной кислоты расходуется на взаимодействие с примесными катионами, содержащимися в исходном шламе. Рентгенофазовым анализом в продукте взаимодействия обнаруживаются гидрофосфат кальция и неразложившийся карбонат кальция (см. рис. 1, кривая 2). Степень превращения при этом составляет 86 %, т. е. недостаточно высока. С целью ее увеличения была проведена серия экспериментов, в которых сохраняли условия опыта 8 (см. табл. 1), но изменяли избыток фосфорной кислоты.

Согласно полученным данным (табл. 2), степень превращения карбоната кальция в гидрофосфат повышается с ростом избытка кислоты. Что же касается примесных катионов магния и железа, находящихся в исходном шламе, то независимо от избытка кислоты переход их, очевидно, в виде фосфатов, в твердую фазу незначителен и из-за этого они не могут быть определены физическими методами анализа. Данные ИК спектроскопии указывают, что продуктами взаимодействия карбонатного шлама и H_3PO_4 являются главным образом гидрофосфат кальция (см. рис. 2, кривые 3, 4), а также незначительные количества моногидрата дигидрофосфата кальция и карбоната кальция. Причем при избытке фосфорной кислоты, равном 146 %, основная фаза осадка представлена гидрофосфатом кальция. Степень превращения при этом составляет 97 % (см.

Таблица 1

полного трехфакторного эксперимента

X_2 , К	X_3 , мин	Степень превращения карбоната кальция шлама в гидрофосфат кальция, %	Остаточная массовая доля карбоната кальция в получаемом продукте, %, Y	\bar{Y}
353	30	73,0	21,57 22,01	21,79
353	30	74,0	17,59 17,29	17,44
373	30	75,9	23,98 24,48	24,23
373	30	69,2	24,57 25,11	24,84
353	60	74,0	20,81 21,07	20,94
353	60	53,4	37,64 37,54	37,59
373	60	78,4	19,52 19,40	19,46
373	60	86,0	11,37 11,23	11,30

Влияние избытка фосфорной кислоты на степень разложения

Номер опыта	Избыток кислоты, %	Молярное соотношение СаО и Р ₂ О ₅	рН суспензии	Степень превращения карбоната кальция шлама в гидрофосфат, %
1	105	1 : 0,525	5,60	75,0
2	126	1 : 0,630	5,20	92,0
3	146	1 : 0,730	5,40	97,0
4	165	1 : 0,825	4,65	98,0
5	185	1 : 0,925	4,50	99,1
6	200	1 : 1,000	3,60	99,5

* Свободная фосфорная кислота в образцах не обнаружена.

табл. 2). Дальнейшее повышение избытка кислоты приводит к резкому увеличению в образцах содержания водорастворимой формы Р₂О₅, что крайне нежелательно, так как выход гидрофосфата кальция уменьшается. В связи с изложенным оптимальный избыток фосфорной кислоты для разложения шлама водоочистки принят 146 %.

Фтор, поступающий с исходной фосфорной кислотой, в процессе взаимодействия компонентов связывается, очевидно, в виде фторида кальция. Но из-за незначительного его содержания методом рентгенофазового анализа в осадках он не обнаруживается.

Суспензия гидрофосфата кальция, полученная при разложении шлама водоочистки производства азотных удобрений фосфорной кислотой, содержит 45 % твердой фазы. Она была нанесена на лабораторной установке кипящего слоя на карбамид. Полученное NP-удобрение, содержащее 15 % покрытия, обладает повышенной прочностью гранул и пониженной скоростью вымывания азота по сравнению с исходным карбамидом, т. е. обладает пролонгированным действием.

Таким образом, проведенные исследования показали, что карбонатные шламы водоочистки производства азотных удобрений могут быть переработаны путем разложения их фосфорной кислотой в гидрофосфат кальция. Суспензию последнего можно использовать для получения NP-удобрений пролонгированного действия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кучерявый В. И., Лебедев В. В. Синтез и применение карбамида. — Л., 1970. — 320 с.
2. Копейкина А. Н., Тихонова Р. А. Применение кондиционирующих добавок для предохранения минеральных удобрений от слеживаемости // Хим. пром-сть за рубежом. — 1978. — № 9. — С. 17—23.

карбоната шлама и химический состав твердой фазы

Таблица 2

Массовая доля компонентов твердой фазы, %					
CaO	P ₂ O ₅ общ	CO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅ в/р *
35,08	28,90	7,83	1,33	0,04	0,24
33,78	39,10	2,46	1,06	0,03	0,27
32,53	41,10	0,81	0,90	0,03	0,46
25,39	42,15	0,59	1,01	0,04	2,02
24,82	43,40	0,30	1,69	0,03	2,41
24,30	43,87	0,12	2,05	0,06	2,63

3. Кучерявый В. И., Сарбаев А. Н. Исследования в области неорганической химии. — Л., 1972. — 103 с.

4. Баранов П. А. Международный симпозиум „Проблемы серы в земледелии” // Агрохимия. — 1971. — № 5. — С. 154—157.

5. Рустамов Я. И. и др. Капсулирование гранул минеральных удобрений производными полистирола, содержащими в полимерной цепи гидрофильные группы // Журн. прикл. химии. — 1988. — Т. 61, № 3. — С. 468—471.

6. Плышевский С. В. и др. Получение NP-удобрений пролонгированного действия на основе карбамида // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. — 1984. — Вып. 132. — С. 84—89.

7. Печковский В. В., Кулешова С. И., Пироговская Г. В. Удобрения с защитным фосфатным покрытием и их агрохимическая эффективность // XIV Всесоюз. науч.-техн. конф. по технологии неорган. веществ и минер. удобрений. Львов, 25—27 мая 1988 г.: Тез. докл. — Львов, 1988. — Ч. 1. — С. 3.

8. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. — М., 1975. — 218 с.