

покрытия и материалы: Сб. ст. – Рига: Рижск. политех. ин-т, 1975. – Вып.1. – С. 131-140.

7. Структурная интерпретация ликвационных явлений в стеклах системы $R_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ на основе представлений об образовании щелочноалюмо-силикатных комплексов / Б.Г.Варшал, В.Ю.Гойхман, А.А.Мирских и др. // Физ. и хим. стекла. - 1981. - Т.7, № 3. – С. 297-304.
8. Комплексное исследование горных пород основного состава в качестве сырья керамической промышленности / Ю.Г.Павлюкевич, И.А.Левицкий, Н.В.Аксаментова, Ю.С.Радченко // Стекло и керамика. - 1998. - №11. -С.6-10.
9. Радченко Ю.С., Левицкий И.А. Синтез цветных глазурных покрытий на основе метадиабазов // Стекло и керамика. - 2000. - № 12. - С. 20-23.
10. Радченко Ю.С., Левицкий И.А. Процессы, протекающие при синтезе железосодержащих глазурных фритт // Стекло и керамика. - 2001. - № 8. - С.12-16.

Аннотация

Исследованы стекла алюмоборосиликатной системы с добавками оксидов-модификаторов и сниженным до 15 мас.% содержанием B_2O_3 . В области ликвирующих составов получены глушенные покрытия характеризующиеся низким (2-4 мас.%) содержанием ZrO_2 . Установлена гомогенизирующая роль Al_2O_3 в процессе получения прозрачных глазурных покрытий и обеспечен их синтез. Получены цветные бесpigментные глазури на базе минерального железосодержащего сырья.

Summary

The glasses alumina borosilicate system with the additives of oxide modifiers and reduced B_2O_3 up to 15 mas.% are investigated. Opacified covering charactering low (2 – 4 mas/%) ZrO_2 content are received in the range of liquating composition. Homogenizing role of alumina in the process of transparent glaze coverings production is established and their synthesis is supplied. Colour pigment-less glazes on the base of mineral iron-containing raw material are received.

УДК 661.833

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ БЕСХЛОРНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ ПО БЕЗОТХОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Н.И. Воробьев, О.Б. Дормешкин, В.И. Шатило
*Учреждение образования «Белорусский
государственный технологический университет»*

Проблема получения водорастворимых бесхлорных комплексных удобрений в Республике Беларусь весьма актуальна, т.к. интенсивное развитие тепличного овощеводства и внедрение новых агротехнических технологий выращивания сельскохозяйственных культур предусматривает применение именно этих видов удобрений.

По данным Минсельхозпрода, в настоящее время в тепличных хозяйствах Республики Беларусь используется 7 видов комплексных и 9 видов микроудобрений. Причем, более 90 % от общего количества применяемых удобрений импортируется. Одним из таких удобрений является фосфат калия. Потребность сельского хозяйства в нем оценивается свыше 500 тонн в год. Цена одной тонны закупаемого фосфата калия со-

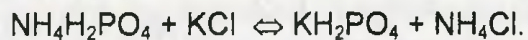
ставляет 1100-1500 долларов США, что требует значительных затрат валютных средств.

Традиционная технология получения фосфата калия основана на нейтрализации термической фосфорной кислоты (ТФК) гидроксидом или карбонатом калия [1]. Однако, стоимость получаемого по данной технологии продукта высока, и использование его в качестве удобрения экономически невыгодно.

В России на Буйском химическом заводе разработан способ получения фосфата калия на базе экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) и карбоната калия [2]. Для условий РБ данный метод также неприемлем, ввиду необходимости импорта карбоната калия и нерешенности вопроса утилизации образующихся отходов.

Организация рентабельного производства комплексных водорастворимых бесхлорных удобрений в Республике Беларусь возможно только при использовании исходных реагентов, выпускаемых на республиканских предприятиях.

Поэтому, по мнению авторов, наибольший интерес для условий республики представляет конверсионный метод получения фосфата калия, основанный на реакции обменного разложения между фосфорнокислым аммонием и хлористым калием:



Изучению этого процесса просвещен целый ряд работ [3-5], однако в их основе лежит конверсия растворов моноаммонийфосфата, полученных из реагентов реактивной квалификации или термической фосфорной кислоты. С целью снижения себестоимости получаемой продукции в качестве исходного сырья целесообразно использовать не реактивные соли или термическую фосфорную кислоту, а упаренную экстракционную фосфорную кислоту (УЭФК) либо аммофос Гомельского химического завода и галургический хлористый калий ПО «Беларуськалий». Однако как ЭФК, так и аммофос, получаемый на ее основе, содержат значительное количество нерастворимых примесей, а также соединений фтора, которые могут оказать существенное негативное влияние на качество получаемого продукта.

Таким образом, указанные выше фосфорсодержащие технические продукты не могут непосредственно использоваться на стадии конверсии, а требуют предварительной очистки.

В связи с вышеизложенным, целью исследований, проведенных авторами, явилось изучение возможности получения бесхлорных водорастворимых NPK удобрений конверсионным методом на основе технических продуктов, производимых в Республике Беларусь.

Поставленная цель предусматривает необходимость решения следующих задач:

- изучение возможности получения чистых растворов фосфатов аммония на основе технических продуктов – экстракционной фосфорной кислоты и аммофоса;
- исследование процесса конверсии фосфатов аммония хлористым калием и установление оптимального технологического режима;
- утилизация отработанных конверсионных растворов.

На первом этапе исследований отработывался режим получения чистых растворов фосфатов аммония. Их получение возможно путем нейтрализации фосфорной кислоты аммиачной водой или путем выщелачивания аммофоса водой. При этом большинство примесей, содержащихся в фосфорной кислоте и аммофосе, переходят в нерастворимые соединения и отделяются от раствора в виде шламов.

Процессы аммонизации экстракционной фосфорной кислоты лежат в основе промышленных методов получения технических фосфатов аммония, в частности, аммофоса, поэтому в литературе имеется достаточно много данных о характере распределения отдельных ингредиентов фосфорной кислоты в различных интервалах pH [6]. Анализ литературных данных позволяет сделать вывод, что для достижения макси-

мальной степени удаления примесей полупроводящих металлов, а также фтора из экстракционной фосфорной кислоты величина рН аммонизации должна составлять не менее 4,5. При этом мольное соотношение аммиака к фосфору в жидкой фазе близко к его соотношению в моноаммонийфосфате.

Результаты экспериментов по аммонизации УЭФК и выщелачиванию аммофоса представлены в табл.1, 2.

Таблица 1 -Распределение фосфора при нейтрализации упаренной экстракционной фосфорной кислоты аммиаком и выщелачивании аммофоса водой

Исходное сырье	Фторфосфатный шлам					Раствор фосфатов аммония		
	Влажность, %	Содержание компонентов, в пересчете на сухое вещество, %				Содержание компонентов, %		Степень извлечения P ₂ O ₅ в раствор
		P ₂ O ₅ общ	P ₂ O ₅ усв	P ₂ O ₅ в.р	NH ₄ ⁺	P ₂ O ₅	NH ₄ ⁺	
ЭФК	60,8	56,98	55,08	42,82	12,65	16,14	4,85	81,7
Аммофос	55,5	43,92	42,43	28,34	12,97	15,75	4,87	81,6

Таблица 2 -Химический состав продуктов выщелачивания аммофоса водой и нейтрализации УЭФК аммиаком

Компоненты	Химический состав, % масс.		Степень перехода в твердую фазу, %
	Раствора фосфатов аммония	Фторфосфатный шлам	
Выщелачивание аммофоса			
P ₂ O ₅ общ	15,75	43,92	18,40
NH ₄ ⁺	4,87	12,97	17,90
Fe ₂ O ₃	Следы	1,25	100,00
Al ₂ O ₃	0,034	7,06	92,50
SO ₄ ²⁻	2,55	6,50	16,80
F ⁻	0,04	2,29	81,40
Нейтрализация УЭФК аммиаком			
P ₂ O ₅ общ	16,140	56,98	18,30
NH ₄ ⁺	4,850	12,65	14,20
Fe ₂ O ₃	Следы	1,71	100,00
Al ₂ O ₃	0,014	7,69	97,20
SO ₄ ²⁻	1,180	3,07	13,03
F ⁻	0,006	1,84	90,90

Как видно из представленных данных, аммонизация кислоты и выщелачивание аммофоса проводились с получением растворов фосфатов аммония близких к насыщенным. Это позволяет исключить потери P₂O₅ при кристаллизации солей из растворов.

Степень извлечения фосфора в раствор без отмывки осадка составляет 81,6 – 81,7%. Причем, как показал химический анализ, в шламовом осадке содержится от 32,17 до 42,82 % водорастворимых форм фосфора в пересчете на P₂O₅. Это может быть обусловлено тем, что отделяемые осадки содержат значительное количество

влаги (от 55 до 60%), представляющей собой растворы фосфатов аммония, аналогичные по составу отделяемому маточнику. В процессе сушки осадка эта водорастворимая часть фосфора остается в нем.

Важным этапом исследований по получению чистых растворов фосфата аммония явилось изучение распределения соединений полуторных металлов и фтора в процессе аммонизации УЭФК и выщелачивания аммофоса.

Анализ характера распределения примесей полуторных металлов и фтора между осадком и фильтратом показывает, что они практически полностью переходят в состав твердой фазы. Отсутствие соединений железа в фильтрате подтверждается качественной реакцией, степень перехода фтора в твердую фазу составляет 81,4 - 90,9%, алюминия – 92,5 - 97,2%. Следовательно, полученные в ходе эксперимента насыщенные растворы фосфатов аммония могут быть использованы для получения водорастворимых комплексных NPK удобрений.

Однако в ходе проведения исследований по получению растворов фосфата аммония путем аммонизации УЭФК отмечался тот факт, что через определенный промежуток времени (около 24 ч) происходило частичное помутнение фильтрата и образование незначительного количества трудноидентифицируемого осадка. Это обусловлено тем, что, согласно литературным данным [7], при pH 3-4 фосфаты железа и алюминия образуют пересыщенные растворы, находящиеся в метастабильном равновесии. С течением времени система переходит из метастабильного в стабильное равновесие, что сопровождается выделением дополнительного количества твердой фазы и помутнением фильтрата.

Это является нежелательным фактом, поскольку также приведет к загрязнению продукта, и поэтому данный осадок должен быть предварительно удален. При получении растворов фосфата аммония путем выщелачивания аммофоса помутнения осадка не наблюдалось. Кроме того, с технологической точки зрения использование аммиака либо аммиачной воды резко ужесточает требования техники безопасности и повышает категоричность производства.

С учетом вышесказанного, в ходе последующих исследований использовались растворы фосфатов аммония, полученные на основе аммофоса.

Результаты исследований процесса конверсии полученных чистых растворов фосфата аммония хлористым калием представлены в табл. 3.

Таблица 3 - Условия проведения и основные результаты процесса конверсии

Условия конверсии		Содержание компонентов в осадке (в пересчете на сухое вещество), %				Выход продукта (на 100 г раствора фосфата аммония), г	Выход по калию, %	Выход по P ₂ O ₅ , %
Содержание P ₂ O ₅ в растворе фосфатов аммония, %	Норма КС1, % от стехиометрической	P ₂ O ₅	NH ₄ ⁺	K ⁺	Cl			
16,0	75	53,80	6,36	15,80	2,60	17,72	37,67	54,66
	100	52,46	5,17	19,17	2,42	21,00	39,80	68,40
	125	52,59	3,71	20,97	2,49	23,62	40,08	76,40
	150	41,23	3,25	23,50	9,53	32,28	50,40	82,70
20,0	50	54,01	8,86	13,60	2,07	29,83	49,80	73,50
	75	49,36	7,20	16,22	2,95	31,03	52,15	77,80
	100	47,68	5,61	19,15	4,07	35,30	52,60	85,50
	125	40,96	4,06	23,68	9,70	41,30	60,80	86,00

Представленные данные показывают, что в результате конверсии кристаллизуются твердые растворы фосфатов калия и аммония переменного состава, что совпадает с литературными данными и подтверждается результатами химического и рентгенофазового анализов.

Основными критериями оптимизации технологического процесса конверсии должны являться: выход целевого продукта, остаточное содержание хлор-иона в продукционном осадке, содержание фосфата калия в образующемся твердом растворе монокалийаммонийфосфата. Очевидно, что содержание хлора в продукте должно быть минимальным, а выход продукта и содержание в нем фосфата калия стремиться к максимуму.

Анализ влияния основных технологических параметров, в частности, концентрации исходных растворов фосфата аммония и нормы хлорида калия, показывает, что при повышении концентрации раствора с 16 до 20 % и нормы хлорида калия с 50 до 150 % выход по калию возрастает с 37,67% до 60,80 %, а выход по P_2O_5 – с 54,66 до 86,00 %. Повышение нормы вводимого KCl сверх стехиометрической нецелесообразно, так как одновременно с увеличением выхода продукта происходит резкое увеличение содержания в нем хлора (с 4,07 до 9,70 % Cl). Данный факт можно считать закономерным и обусловленным переходом избыточного хлорида калия в состав продукционного осадка, что подтверждается данными рентгенофазового анализа.

Таким образом, выполненные исследования процесса конверсии позволяют сделать вывод, что оптимальное содержание фосфора в исходном растворе фосфата аммония должно составлять 20 % (в пересчете на P_2O_5), а норма хлористого калия – 100 % от стехиометрии. При этом выход продукта достигает 35,3 г / 100 г раствора фосфата аммония.

Однако если отдать приоритет продукту, максимально обогащенному фосфатом калия и содержащему наименьшее количество иона аммония, то более приемлемым вариантом будет следующий: проведение конверсии с использованием 16%-ого раствора фосфатов аммония при норме хлорида калия 125% от стехиометрии. Хотя в данном случае выход продукта снижается до 23,62 г /100 г раствора.

С целью повышения качества продукта за счет снижения содержания хлор-иона были выполнены исследования процесса отмывки осадка, полученного при оптимальных условиях проведения конверсии. Промывка осуществлялась водой и насыщенным раствором фосфата аммония. Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4 - Состав осадков после промывки

Масса промывной жидкости, % (от массы осадка)		Состав осадка в пересчете на сухое вещество, %				Потеря массы осадка после промывки, %	Соотношение K^+ : NH_4^+
Вода	16 % -ный (по P_2O_5) раствор фосфата аммония	P_2O_5	Cl^-	NH_4^+	K^+		
33	--	51,99	0,40	4,46	20,13	14,7	2,07
50	--	51,95	0,34	4,39	20,50	25,2	2,15
66	--	52,00	0,23	4,09	20,94	33,4	2,36
--	33	54,15	0,40	5,77	18,10	2,3	1,44
--	50	54,88	0,20	6,49	16,45	2,4	1,17

Как видно из представленных данных, промывка осадка калийаммонийфосфата обеспечивает снижение содержания хлор-иона до 0,2-0,4 мас. %, что подтверждает возможность получения бесхлорных водорастворимых комплексных удобрений.

Процесс отмывки влечет за собой частичную потерю осадка за счет его растворения. Как показали исследования, при использовании воды в качестве промывной жидкости потери массы в 3-5 раз превышают потери массы при промывке насыщенным раствором фосфата аммония. Анализ характера изменения соотношения $K : NH_4^+$ в процессе промывки позволяет сделать вывод, что в случае использования воды одновременно со снижением содержания хлора возрастает содержание фосфата калия в продукте. В то же время, при отмывке осадка раствором фосфата аммония соотношение $K : NH_4^+$ в осадке снижается с 2,07 до 1,17. Это свидетельствует о частичном замещении фосфата калия в продукте фосфатом аммония.

Основной проблемой, препятствующей широкому внедрению конверсионных процессов получения бесхлорных комплексных удобрений, является проблема утилизации образующихся отработанных маточных растворов.

В разрабатываемой технологии, как указывалось выше, наряду с конверсионным раствором, образуется еще один побочный продукт, требующий утилизации, – фторфосфатный шлам, после выщелачивания аммофоса.

Для создания безотходной технологии получения калийаммонийфосфата авторами предлагается шлам и конверсионный раствор использовать для получения суспендированных жидких комплексных удобрений (СЖКУ) путем их смешения и донасыщения стандартными удобрениями.

Как показали исследования, при введении кондиционирующих компонентов, в частности, карбамида, аммофоса, хлористого калия, и стабилизаторов возможно получение удобрений с различным соотношением питательных компонентов.

Разработанная технология была испытана на опытной установке с реактором емкостью 600л. Всего за период испытаний было наработано 500 кг калийаммонийфосфата, которые переданы на испытания тепличным хозяйствам республики, и 500 л суспендированных комплексных удобрений марки 10 : 5 : 15, которые также переданы на испытания для предпосевного внесения в открытый грунт.

Таким образом, предлагаемая технология является безотходной и малоэнергоёмкой. Ориентировочная себестоимость 1 тонны водорастворимых бесхлорных комплексных удобрений, полученных на базе отечественного сырья, в 3-4 раза ниже по сравнению со стоимостью импортируемого фосфата калия.

Список использованных источников.

1. Термическая фосфорная кислота, соли и удобрения на ее основе / Под ред. Постникова Н.И. М.: Химия, 1976.
2. Способ получения монокалийфосфата. Патент № 2164494 Россия, МПК7 С 01 В 25/30 С 05В 7/00.
3. Курнаков Н.В., Зворыкин А.Я., Кеткович В.Я. // Изв. сектора ФХА АН СССР. 1948. Т. 16, № 3. С. 108-126.
4. Зворыкин А.Я., Перельман Ф.М. // ЖНХ. 1956. Т.1, № 7. С. 1523-1532.
5. Равич М.И., Попова З.В. // Изв. сектора ФХА АН СССР. 1941. Т. 14. С. 373-386.
6. Кононов А.В., Стерлин В.И., Евдокимова Л.И. Основы технологии комплексных удобрений. М., 1988.
7. Позин М.Е., Копылев Б.А., Попова Г.Я., Варшавский В.Л. // ЖПХ. 1968. Т. 41, № 9. С. 1877-1882.

Аннотация

Работа посвящена исследованию конверсионного способа получения бесхлорных водорастворимых NPK удобрений на основе технических реагентов – галургического хлористого калия, экстракционной фосфорной кислоты или аммофоса. Установлены оптимальные технологические условия и режим ведения процесса. Предложен наиболее рациональный метод утилизации отработанных конверсионных растворов - получение на их основе суспендированных жидких комплексных удобрений

Summary

This work is devoted to research of a conversion way of reception water-soluble NPK fertilizers without chlorine in its content on the basis of technical reagents - potassium chloride, extraction phosphoric acid or ammophos. The optimal technological conditions and mode of conducting process are established. The most rational method of salvaging of the fulfilled conversion solutions - reception on their basis of the liquid suspended complex fertilizers is offered.

УДК 661.631.85

**КОМБИНИРОВАННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ
МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ
НА ФОСФОРИТСОДЕРЖАЩИЕ СИСТЕМЫ С ЦЕЛЬЮ
ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ NPK УДОБРЕНИЙ И
КОРМОВЫХ ОБЕСФТОРЕННЫХ ФОСФАТОВ**

М.Т. Соколов, С.В. Антипов

*Учреждение образования «Белорусский
государственный технологический университет»*

Современное сельское хозяйство невозможно без применения минеральных удобрений и кормовых добавок для животных. При потребности в фосфорных удобрениях порядка 250 тыс. т (на P_2O_5) сельское хозяйство получает 1/3 от требуемого, а это, как известно, может вызвать падение продуктивности животноводства и растениеводства [1].

Не менее тревожный дисбаланс ощущается и в потреблении кормовых фосфатных добавок, потребность в которых составляет 110 тыс. т (на монокальцийфосфат).

Одним из перспективных, но в настоящее время недостаточно изученных направлений интенсификации химического взаимодействия является механохимическая активация (МХА) компонентов реагирующей системы. Сущность механохимической активации заключается в иницировании и (или) ускорении химических превращений, при наложении на реагирующие вещества механического воздействия, вызывающего деформацию структуры твердых реагентов и кавитационные явления в жидкой фазе.

Механические напряжения могут влиять на реакционную активность веществ различными способами: изменением термодинамических потенциалов реагентов и, как следствие, смещением равновесия; изменением механизма химической реакции и уменьшением энергии активации ее отдельных стадий; деформационным перемещением частиц вещества, в объеме и, как следствие, снятием (уменьшением) транспортных затруднений.

Исследования по МХА взаимодействия в системе фосфат кальция – сульфат аммония, проведенные в лаборатории кафедры ТНВ и ОХТ, показали интересный результат: растворимость фосфата кальция в растворах, имитирующих почвенные, увеличилась в 1,5-2,0 раза.