ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПРОСТОГО СУПЕРФОСФАТА, ХЛОРИДА КАЛИЯ И АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ

Мамажанов Махамададил Мамажанович

Кан. тех. наук, доцент, Ташкентский химико-технологический институт, Республика Узбекистан, г.Ташкент

Аннотация: Предложена двухстадийная обработка фосфоритовой муки, где на 1-ой стадии одна часть фосфорита обрабатывается стехиометрическим расходом концентрированной серной кислотой (не менее 93%), обеспечивающим образование концентрированной фосфорной кислоты и кристаллов безводного сульфата кальция при температуре 122ºС. На 2-ой стадии, фосфорная кислота нейтрализуется оставшейся частью фосфорита с образованием монокальцийфосфата. Для улучшения условии гранулообразования суперфосфатной массы процесс окатывания ведутся в присутствии определенного количества воды.

Ключевые слова: мытый сушеный концентрат, серная кислота, простой суперфосфат, РК-, NP- и NPK-удобрения, химический и солевой состав, физико-химическтие свойства.

Аннотация: Фосфорит унига икки босқичли ишлов бериш тавсия этилган, бунда 1-босқичда фосфоритнинг бир қисми 122ºС ҳароратда концентрланган фосфор кислотаси ва сувсиз кальций сульфат кристалларини ҳосил қилишни таъминлайдиган стехиометрик сарфдаги концентраланган сульфат кислота (93% дан кам эмас) билан ишлов берилади. 2-босқичда, фосфор кислотаси қолган қисм фосфорит билан нейтраллаш орқали монокальцийфосфат ҳосил қилинади. Суперфосфат массасининг донадорланиш шароитини яхшилаш учун окатка жараёни маълум миқдордаги сув иштирокида амалга оширилади.

Калит сўзлар: ювиб қуритилган концентрат, сульфат кислотаси, оддий суперфосфат, РК-, NP- ва NPK-ўғитлари, кимёвий ва тузли таркиб, физик-кимёвий хоссалар.

Abstract: A two-stage treatment of phosphorite flour is proposed, where at the first stage one part of phosphorite is treated with a stoichiometric consumption of concentrated sulfuric acid (at least 93%), which ensures the formation of concentrated phosphoric acid and crystals of anhydrous calcium sulfate at a temperature of 122°C. In the second stage, phosphoric acid is neutralized by the remainder of the phosphorite to form monocalcium phosphate. To improve the condition of granule formation of the superphosphate mass, the rolling process is carried out in the presence of a certain amount of water.

ISSN 3030-3907

Keywords: washed dried concentrate, sulfuric acid, simple superphosphate, PK, NP- and NPK-fertilizers, chemical and salt composition, physicochemical properties.

Введение

Изучены химические и солевые составы простого суперфосфата путем сернокислотной активации мытого сушеного концентрата и сложных удобрений на основе добавки хлорида калия и нитрата аммония к суперфосфатной массе. Найдена оптимальная норма серной кислоты, при которой получается продукты с относительным содержанием водорастворимой формы P_2O_5 более 50%. Суперфосфат в основном состоит из полугидрата сульфата кальция, моно- и дикальцийфосфатов, а также недоразложенного, но активированного фторкарбонатапатита. РК-удобрение кроме них содержит хлорид калия, ещё хлорида кальция, свидетельствующие о протекании процесса конверсии между монокальцийфосфатом и хлоридом калия. NPK-удобрение наряду с этими солями имеет ещё нитрат аммония и в незначительном количестве нитрата кальция. Показано, что добавление нитрата аммония и хлорида калия в состав простого суперфосфата значительно снижает гигроскопическую свойству последнего.

Освоенная до сегодняшнего дня технология производства простого аммонизированного суперфосфата на АО «Куконсуперфосфат заводи» включает в себя: разложение мытого сушеного фосконцентрата (МСК с содержанием 18-19% P_2O_5) из фосфоритов Центральных Кызылкумов серной кислотой концентрацией 60% при её норме от стехиометрии 100% и при температуре 70-75°С; камерное вызревание суперфосфатной массы в течение 1-1,5 ч. при температуре 115-120°С; складское дозревание в течение 6 суток при 3-х разовом перелопачивании; грануляцию и аммонизацию (влажность суперфосфата перед грануляцией 14-15%); сушку и рассев продукта [1].

Нами в работе [2] изучен состав суперфосфата, полученный на основе разложения МСК состава 18,22% P_2O_5; 47,28% CaO; 14,9% C_2O; $P_2O_{5усв.}$: $P_2O_{5общ.}$ = 17,8% пониженными нормами H_2SO_4 (от 50 до 100% от стехиометрии на образование монокальцийфосфата). Следует отметить, что при низкой норме серной кислоты (а следовательно, меньшей свободной кислоты и большем отношении Т : Ж) получаемый суперфосфат обладает значительно лучшими физическими свойствами [3]. При этом несколько более низкое разложение фосфата и, как следствие, увеличенный расход фоссырья компенсируется экономией серной кислоты и нейтрализующих добавок. Пониженные нормы кислоты положительно сказываются и на состояние аппаратуры. Кроме того, благодаря низкой свободной кислотности суперфосфата не требуется длительного складского дозревания: процесс

ISSN 3030-3907

можно осуществлять камерно-поточной схемой, имеющей огромное преимущество перед камерной.

Результаты работы [2] показали, что с повышением нормы H_2SO_4 в продуктах повышается содержание усвояемых форм P_2O_5 и CaO, а содержание общей формы P_2O_5 снижается. Оптимальной нормой серной кислоты для обработки МСК можно считать 60% от стехиометрии, так как при этой норме относительное содержание водорастворимой формы P_2O_5 в продуктах превышает 50%. При норме и концентрации H_2SO_4 60% мы имеем продукт с содержанием $P_2O_{5общ.}$ 13,48%; $P_2O_{5усв.}$ по лимонной кислоте : $P_2O_{5общ.}$ = 79,4%; $P_2O_{5водн.}$: $P_2O_{5общ.}$ = 54,5%; pH = 2,93. Такой продукт также представляет интерес в качестве промежуточного продукта при получении РК- и NPK-удобрений.

С целью получения РК- и NPK-удобрений к влажной суперфосфатной массе, полученной при норме 60% от стехиометрии были добавлены хлорид калия и аммиачная селитра. При РК-удобрении с соотношением P_2O_5 : K_2O = 1 : 1; 1 : 0,7; 1 : 0,5 и 1 : 0,3 содержат от 10,33 до 12,99% $P_2O_{5общ.}$, от 10,30 до 3,91% K_2O, $P_2O_{5усв.}$ к $P_2O_{5общ.}$ от 76,1 до 82,3%, $P_2O_{5водн.}$ по отношению к $P_2O_{5общ.}$ от 49,4 до 51,4% и имеют прочность гранул от 2,75 до 3,03 МПа, что соответствует требованиям сельского хозяйства. Хорошие как по составу, так и по свойствам имеют NPK-удобрения с соотношением питательных элементов N : P_2O_5 : K_2O = 1 : 1 : 1. При соотношении N : P_2O_5 : K_2O = 1 : 0,7 : 0,5 удобрение содержит 11,43% N; 8,49% $P_2O_{5общ}$; 5,60% K_2O, сумма питательных элементов 25,52%, $P_2O_{5усв.}$: $P_2O_{5общ.}$ = 86,1%, $P_2O_{5водн.}$: $P_2O_{5общ.}$ = 57,6%; $CaO_{общ.}$ 19,92%, $CaO_{усв.}$: $CaO_{общ.}$ = 94,8 % и имеет прочность гранул 5,78 МПа.

В настоящей работе изучен фазовый состав простого суперфосфата, полученный при норме серной кислоты – 60%, а также РК- и NPK-удобрений, полученных при массовых соотношениях P_2O_5 : K_2O = 1 : 1 и N:P_2O_5:K_2O = 1:1:1 соответственно. Фазовый состав данных продуктов изучался рентгенографическим методом анализа. Анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3.0 на отфильтрованном кобальтовом излучении, при напряжении на счетчике 30 kV, анодный ток через трубку 20 мА, скорость вращения диска счётчика 2 град/мин. Расшифровка рентгенограмм производилась по американской картотеке ASTM и по рентгенометрическому определителю минералов Михеева [4, 5]. Результаты представлены на рис. 1.

ISSN 3030-3907

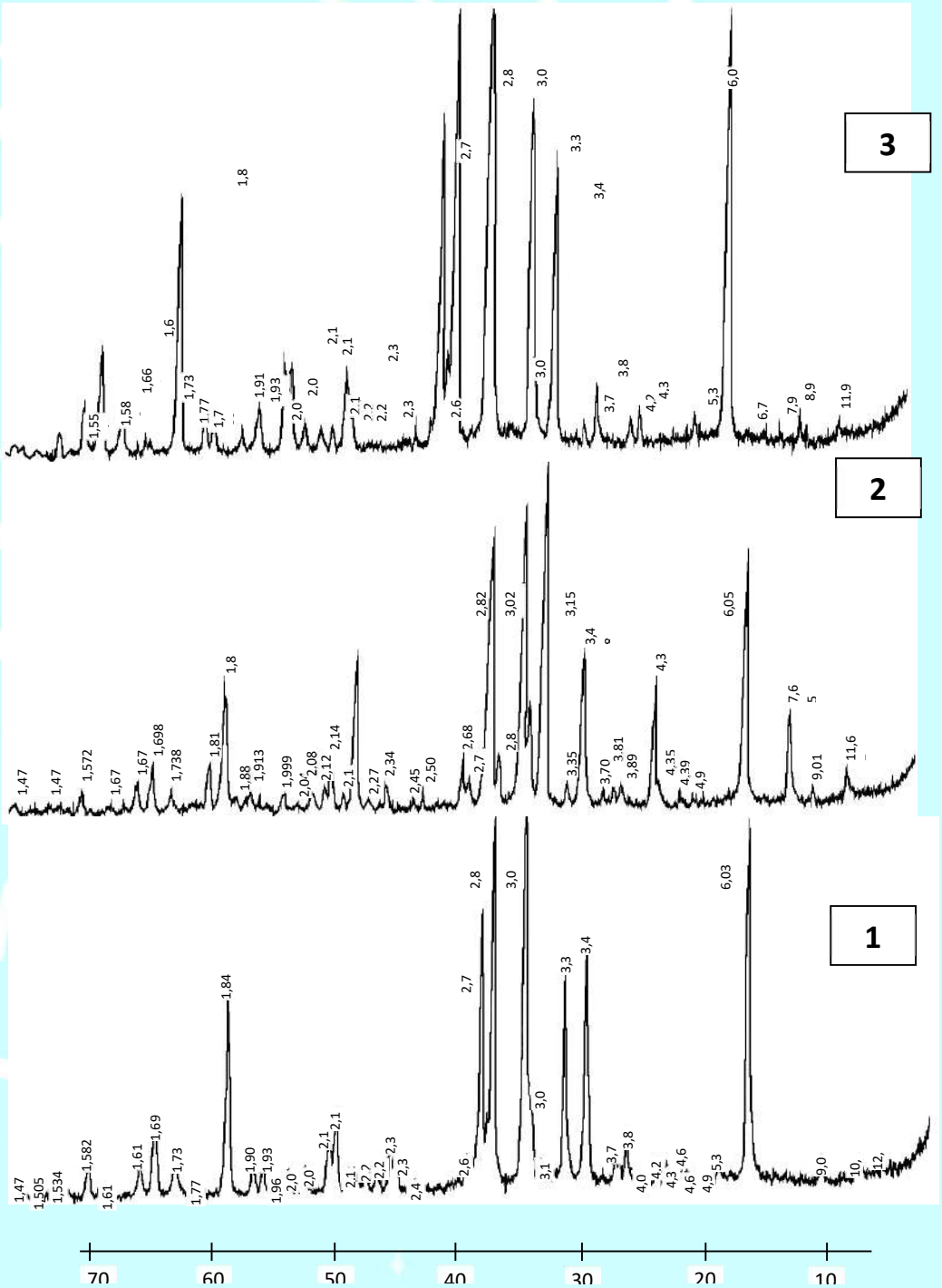


Рис-1. Рентгенограмма простого суперфосфата (1), фосфорнокалийного (2) и азотнофосфорнокалийного (3) удобрений на основе простого суперфосфата, аммиачной селитры и хлорида калия.

На рентгенограмме простого суперфосфата (образец-1) мы видим, что продукт в основном состоит из полугидрата сульфата кальция (6,03; 3,48; 3,01; 2,33; 2,12-2,14; 1,85A^0) монокальцийфосфата (11,8; 4,95; 3,89; 3,73; 2,00; 1,96A^0) и дикальцийфосфата (3,33; 2,75A^0). Полосы 3,15; 2,80; 2,68; 2,24; 1,94; 1,74A^0 свидетельствуют о присутствии некоторого количества недоразложенного фторкарбонатапатита, но он изменил свою структуру в сторону активации. Второй образец, полученный на основе простого

ISSN 3030-3907

суперфосфата и хлорида калия, кроме вышеуказанных соединений содержит хлорид калия (3,14; 2,21; 1,81; 1,57A^0). А появление в нем полос 4,35; 3,05; 2,82; 2,34A^0 говорит о протекании процесса конверсии между монокальцийфосфатом и хлоридом калия с образованием хлорида кальция. Азотнофосфорнокалийное удобрение (образец-3), полученное смешением суперфосфатной массы, хлорида калия и аммиачной селитры наряду с этими солями содержит ещё нитрат аммония и в незначительном количестве нитрат кальция.

Далее изучены физико-химические свойства простого суперфосфата, азотнофосфорного ($N:P_2O_5$ = 1:1) и азотнофосфорнокалийного ($N:P_2O_5:K_2O$ = 1:1:1) удобрений, полученных при оптимальных условиях.

Гигроскопические точки удобрений определяли эксикаторным методом [6] при температуре 25°С для гранул размером 2-4 мм. Исходная влажность первого образца составляет 1,18%, второго – 0,86% и третьего – 0,87%. Значения гигроскопических точек для исследуемых удобрений оказались равными: для образца 1 – 76%, для образца 2 – 60% и для образца 3 – 57%. Судя по гигроскопическим точкам, можно сказать, что простой суперфосфат в условиях нашего региона, где среднегодовая относительная влажность воздуха равна 60%, а максимальная среднемесячная 74%, практически не должна увлажняться. Но последние два вида продукта имеют низкую гигроскопическую точку. Это объясняется наличием в их составе сильно гигроскопических веществ - нитрата и хлорида кальция. Второй относится к гигроскопичным, а третий к сильно гигроскопичным веществам. Исходя из гигроскопичности простой суперфосфат (первый образец) можно хранить и перевозить навалом, а азотнофосфорное и азотнофосфорно-калийное удобрения, полученные на основе продуктов сернокислотного разложения, нитрата аммония и хлорида калия, следует в затаренном виде.

Сорбционная влагоемкость указывает на то максимальное количество поглощенной влаги, при котором удобрение сохраняет свой внешний вид и рассыпчатость. Мы сорбционную влагоемкость удобрений определяли при относительных влажностях воздуха 54,5, 57,5, 62, 68, 74, 86 и 100%. Так как гигроскопическая точка простого суперфосфата равнялась 76%, сорбционные свойства этого образца изучили только при относительных влажностях воздуха 68, 74, 86 и 100% Результаты приведены на рис. 2.

ISSN 3030-3907

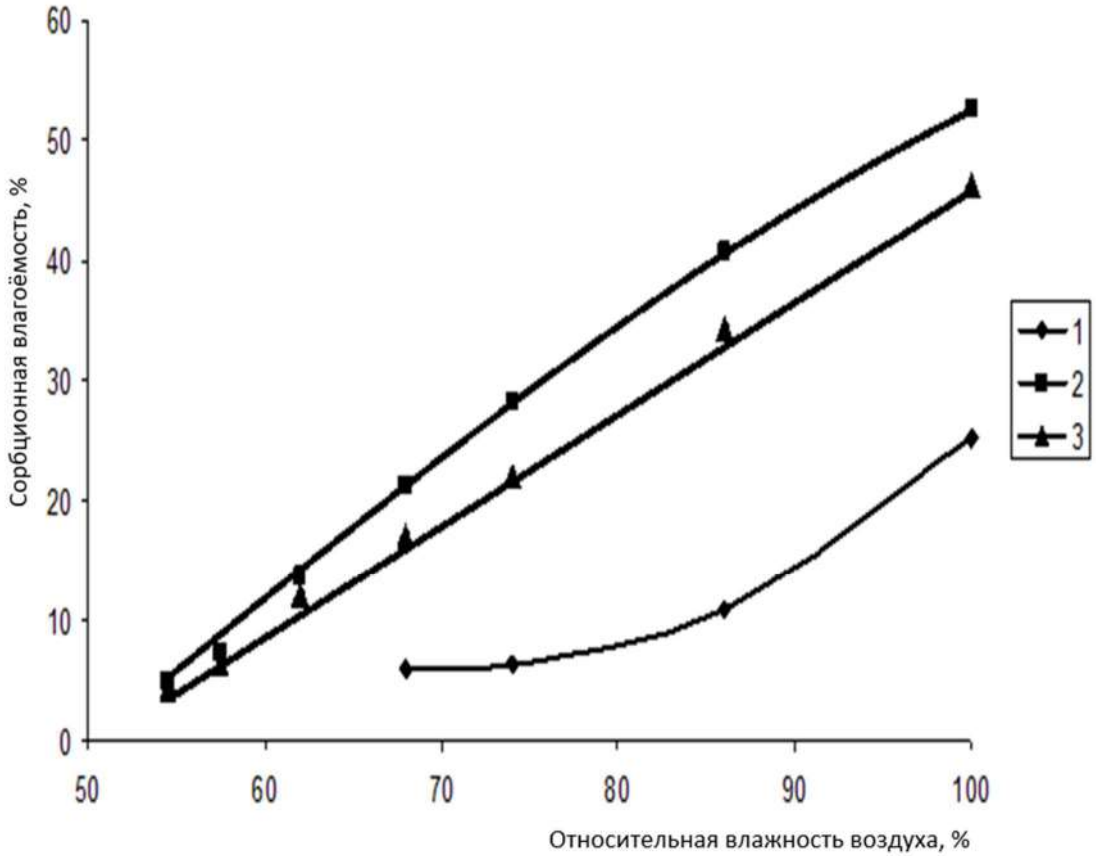


Рис-2. Зависимость сорбционной влагоёмкости простого суперфосфата (1), азотнофосфорного (2) и азотнофосфорнокалийного (3) удобрений от относительной влажности воздуха.

Из рисунка видно, что первый образец даже при относительной влажности воздуха 74% практически не поглощает влагу. При этом продукт хотя набирает 5,27% воды, но это на свойства продукта совсем не влияет. К нашему удивлению, простой суперфосфат, то есть полученный на основе разложения МСК неполной нормой серной кислоты при 86 %-ной относительной влажности воздуха поглощает всего 9,84% воды. Но, несмотря на это гранулы сохраняют свой первоначальный вид и остаются рассыпчатыми. Лишь при относительной влажности воздуха 100% набрав около 24% влаги гранулы комкуются, сохраняя свою первоначальную форму.

В отличие от первого образца, второй и третий образцы начинают сорбировать влагу при относительно низких влажностях воздуха. Так, второй образец из суперфосфата и аммиачной селитры при влажности воздуха 62% продукт набирает 12,16% воды, в результате чего значительно сокращается способность гранул к рассеву. А при влажностях воздуха 54,5 и 57,5% в нем небольшой прирост влаги – 3,5 и 5,4%, соответственно, но это никак не сказывается на физические свойства продукта. При влажности воздуха 68%,

ISSN 3030-3907

как следовало ожидать, количество сорбируемой воды значительно увеличивается, то есть содержание влаги в нем достигает порядка 22,12%. Естественно, при таком содержании влаги гранулы слеживаются. На самом же деле гранулы начинают терять рассыпчатость при достижении влагосодержания 13-14%. При влажностях воздуха 86 и 100% с достижением влажности 29-30% гранулы продукта начинают распадаться, а при последующем прибавлении влаги образуют насыщенный раствор.

В третьем образце, состоящий из суперфосфата, нитрата аммония и хлорида калия в аналогичных условиях наблюдается такая же картина, как во втором образце. Только в этом продукте сорбция воды значительно больше, чем в предыдущей. Благодаря чему качество продукта начинается ухудшаться только при содержании влаги 15-16%.

На рис. 3-5 приведены кинетические кривые сорбции паров воды гранулами удобрений в изотермических условиях при 25^0C.

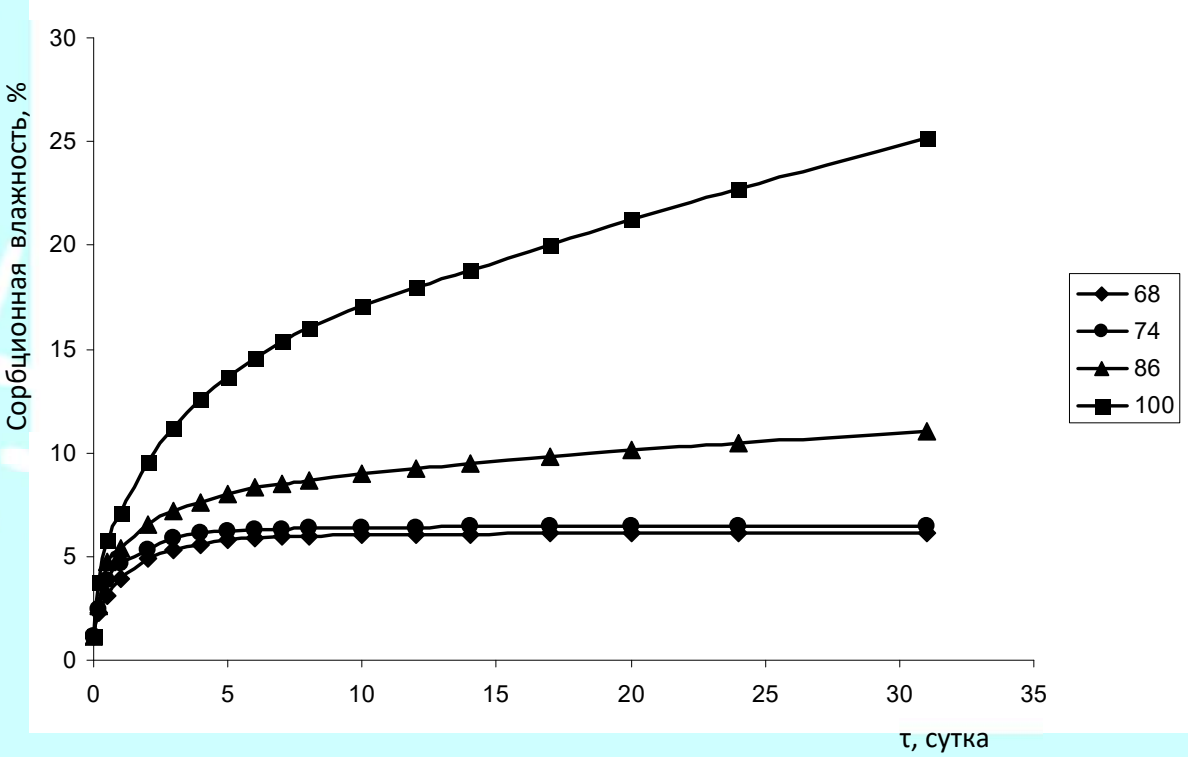


Рис-3. Кинетика сорбции паров воды гранулами простого суперфосфата, полученного разложением мытого фосфоконцентрата Центральных Кызылкумов неполной нормой серной кислоты.

ISSN 3030-3907

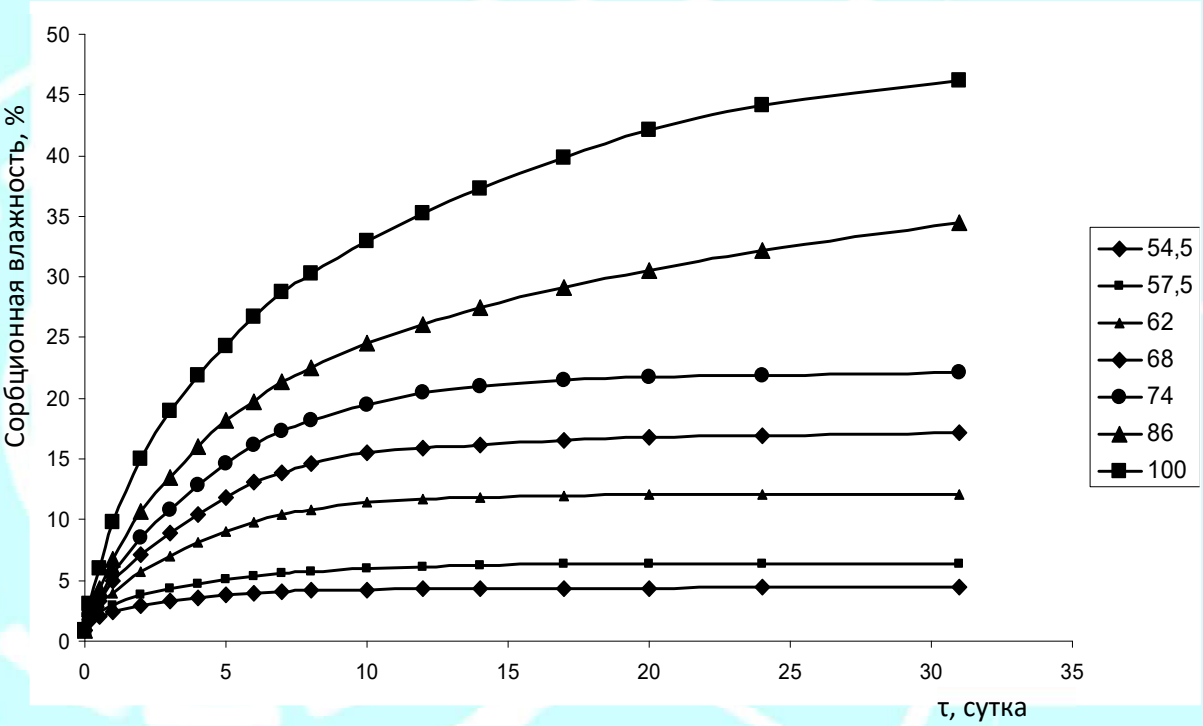


Рис-4. Кинетика сорбции паров воды гранулами NP-удобрения, полученного на основе простого суперфосфата и нитрата аммония при соотношении N : P_2O_5 = 1 : 1.

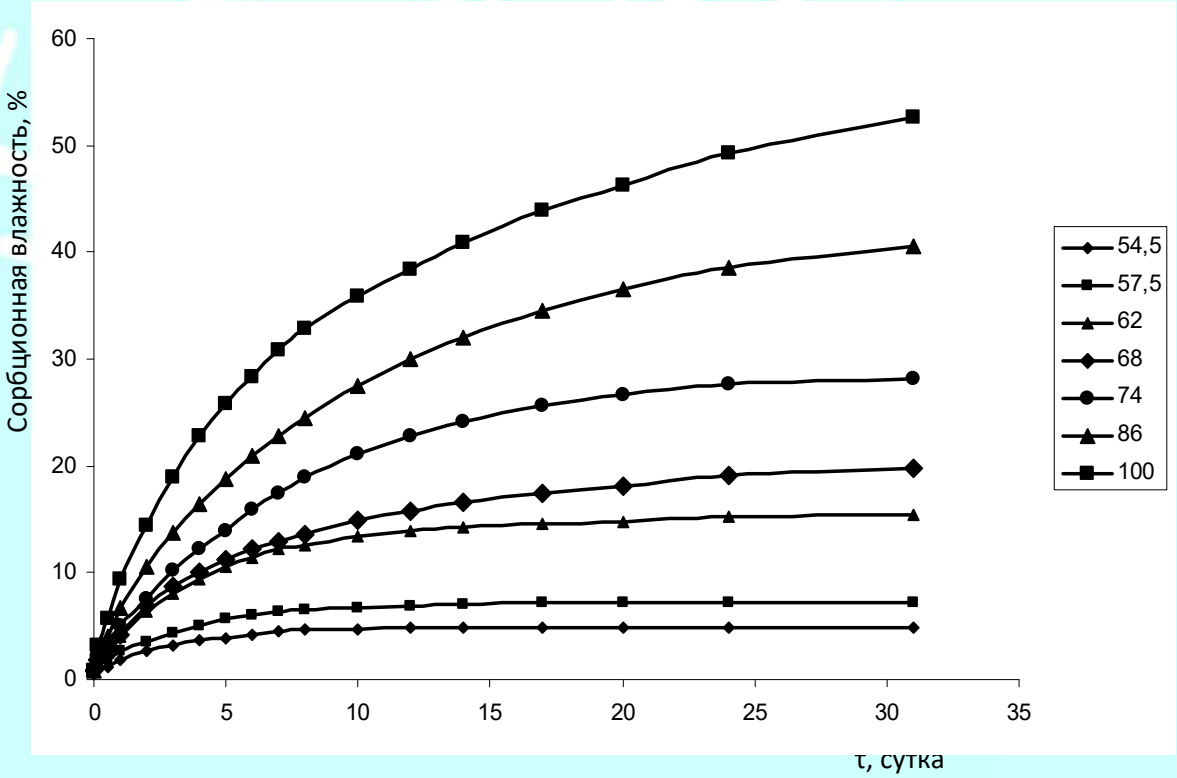


Рис. 5. Кинетика сорбции паров воды гранулами NPK удобрения, полученного на основе простого суперфосфата, нитрата аммония и хлорида калия при соотношении N : P_2O_5 : K_2O = 1 : 1 : 1.

Из них видно, что для первого и второго образца при относительной влажности воздуха 54,5 и 57,5% равновесие наступает через 5-6 суток, а при

ISSN 3030-3907

влажности воздуха 62% через 10 суток. При влажности воздуха 68 и 74% для первого образца равновесие практически наступало через трое суток, а для второго и третьего – только через 15 суток. Следует отметить, что при относительной влажности воздуха 80% для второго и третьего образца равновесие устанавливалось чрезвычайно медленно, даже за месяц не доходило до стабильного состояния. Однако для первого образца равновесие наступает через 20 суток. В условиях 100 %-ной влажности воздуха для всех образцов равновесие не достигалось на протяжении всего периода испытаний.

Результаты экспериментов показывают, что все эти продукты обладают высокой влагоемкостью, до содержания влаги 15% практически не слеживаются, особенно первый образец сохраняет своё первоначальное физическое свойство даже при влагосодержании 20%. Добавление нитрата аммония и хлорида калия в состав простого суперфосфата значительно снижает его гигроскопическое свойство.

Таким образом, результаты лабораторных исследований убедительно свидетельствуют о принципиальной возможности получения РК-, NP- и NPK-удобрений с повышенной прочностью гранул путем смешения хлорида калия либо смеси хлорида калия с аммиачной селитрой с продуктами сернокислотного разложения МСК из фосфоритов Центральных Кызылкумов. Технологию получения данных удобрений можно осуществить на базе оборудования производства простого аммонизированного суперфосфата, минуя стадии дозревания и аммонизации. Предложенный способ получения новых видов комплексных удобрений позволит снизить норму дефицитной серной кислоты на получении 1 тонны P_2O_5 по сравнению с простым аммонизированным суперфосфатом на 30-40 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Таджиев С.М., Беглов Б.М. Разработка технологии простого аммонизированного суперфосфата из фосфоритов Ташкура камерным способом // Химическая промышленность. – 2002, № 7, с. 7-10.

2. Турдиалиев У.М., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Получение фосфорно-калийных и азотно-фосфорно-калийных удобрений на основе простого суперфосфата, хлорида калия и аммиачной селитры // Доклады академии наук Республики Узбекистан. – 2011. - №4. - С. 49-53.

3. Алосманов М.С., Курбанов А.Ш., Мирзаев Ф.М., Кармышов В.Ф., Ибрагимова С.М. Физико-химическая интерпретация процесса разложения апатита при пониженных нормах серной кислоты // Узбекский химический журнал. – 1984, №4, с. 3-6.

ISSN 3030-3907

4. Американская картотека ASTM. Diffraction Data cards and Alphabetikal and Group Numerical Index of X-Ray Diffraction Data. / Изд-во Американского общества по испытанию материалов. Нью-Йорк. 1973.
5. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. В 2-х томах. – М., 1957 г, т.1. – 868 с.
6. Пестов Н.Е. Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных химических продуктов. – М.: Изд-во АН СССР. 1947. 239 с.

ISSN 3030-3907