



УДК 661.152

В.И. ТОШИНСКИЙ, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой,

Р.Н. КЛИМЕНКО, аспирант, **С.В. ДУДКА**, аспирант

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» (НТУ «ХПИ»), г. Харьков

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВОГО АЗОТНО-ФОСФОРНОГО СЕРОСОДЕРЖАЩЕГО УДОБРЕНИЯ «СУПЕРАГРО» NPS 10:40:5

ОАО «Сумыхимпром» совместно с НТУ «Харьковский политехнический институт» разработана технология получения азотно-фосфорного серосодержащего удобрения «Суперагро» NPS 10:40:5, реализация которой основывается на новых ресурсосберегающих решениях – частичной замене P_2O_5 фосфорной кислоты на P_2O_5 фосфатного сырья, что позволило снизить расходную норму серной кислоты, а также сократить объемы крупнотоннажного отхода производства – фосфогипса.

удобрения, азот, фосфор, сера, фосфорная кислота, серная кислота, технология

Применение минеральных удобрений является одним из важнейших факторов повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Однако с урожаями почва теряет значительную часть питательных элементов, что вызывает необходимость систематического внесения удобрений для сохранения ее плодородия.

Среди существующих удобрений ведущее место занимают азотно-фосфорные минеральные удобрения. Наряду с внесением в почву основных питательных веществ обязательным условием полноценного питания растений является обеспечение их макроэлементами – серой и кальцием. Необходимость применения высоко-

концентрированных азотно-фосфорных удобрений, содержащих также макроэлементы, делает актуальной разработку технологии их получения. Согласно данным агрохимических исследований [1], перспективные азотно-фосфорные минеральные удобрения должны содержать основные питательные вещества и макроэлемент серу в соотношении $N : P : S = 10 : 40 : 5$.

ОАО «Сумыхимпром» совместно с НТУ «ХПИ» разработана технология получения азотно-фосфорного серосодержащего удобрения «Суперагро» NPS 10:40:5. Эта технология базируется на новых ресурсосберегающих решениях – частичной замене P_2O_5 фосфорной кис-

лоты на P_2O_5 фосфатного сырья, что позволяет снизить расходную норму серной кислоты, а также значительно сократить объемы крупнотоннажного отхода производства – фосфогипса.

Лабораторные исследования процесса синтеза минерального удобрения «Суперагро» NPS 10:40:5 проводились на опытной установке, состоящей из трех реакторов. Реакторы оснащены термометрами и перемешивающими устройствами; реактор нейтрализации снабжен рН-метром. В первом реакторе осуществляется фосфорнокислотное разложение фосфатного сырья [2, 3] – сирийского фосфорита марки 65–67 BPL. Затем пульпа подается во второй реактор, куда одновременно дозируется серная кислота. В третьем реакторе проходит нейтрализация свободной кислотности пульпы аммиачной водой (25 % NH_3). Полученная пульпа выпаривается и высушивается до содержания влаги менее 1 %. После этого проводится рентгенофазовый и химический анализ синтезированного удобрения.

Проведение процесса разложения фосфорита в две стадии с разделением фосфорной и серной кислот вызвано необходимостью предупреждения пенообразования в реакторном пространстве. Одновременное дозирование кислот приводит к выбросу пены за пределы реактора, что влечет за собой потери сырья и снижение производительности оборудования.

Реакция взаимодействия фосфорита с фосфорной кислотой характеризуется высокой скоростью – уже через 60 мин после начала реакции степень разложения фосфорита (α) достигает своего максимального значения при данной температуре (рис. 1). Пульпа имеет плотность 1,30–1,35 г/см³ и характеризуется следующим составом: P_2O_5 – 25–26 %, CaO – 5,5–6,2 %, P_2O_5 /CaO – 4,4–4,7.

Исследования показали, что при повышении температуры процесса (Т) с 20 до 50 °С существенно увеличивается степень разложения фосфорита. В интервале температур 70–90 °С степень разложения изменяется не столь значительно. Это обусловлено тем, что моногидрофосфат кальция, образующийся в процессе разложения, с повышением температуры переходит в твердую фазу и осажается на поверхности непрореагировавшего фосфорита, затрудняя диффузию ионов кальция из реакционной зоны в объем пульпы. Изучение влияния на процесс разложения стехиометрической нормы фосфорной кислоты (N) показало, что ее увеличение от N=1 до N=3 приводит к повышению степени разложения фосфорита с 76,2 % до 86,4 %, что объясняется повышенным содержанием свободной кислотности в реакционной массе.

График зависимости степени разложения фосфорита от концентрации фосфорной кислоты (С) – рис. 2 – демонстрирует, что повышение концентрации

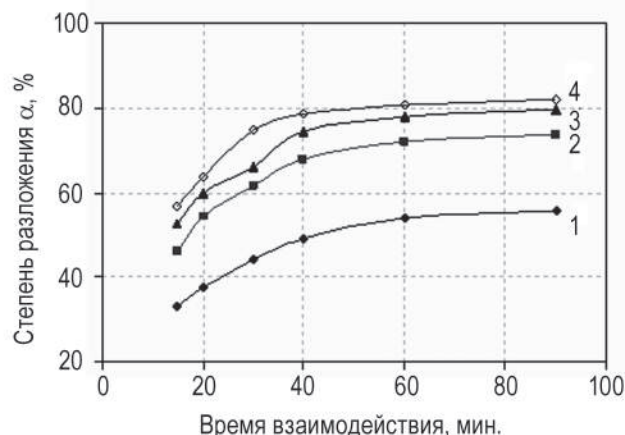


Рисунок 1 – Зависимость степени разложения фосфорита α от времени и температуры:
1 – 20 °С, 2 – 50 °С, 3 – 70 °С, 4 – 90 °С

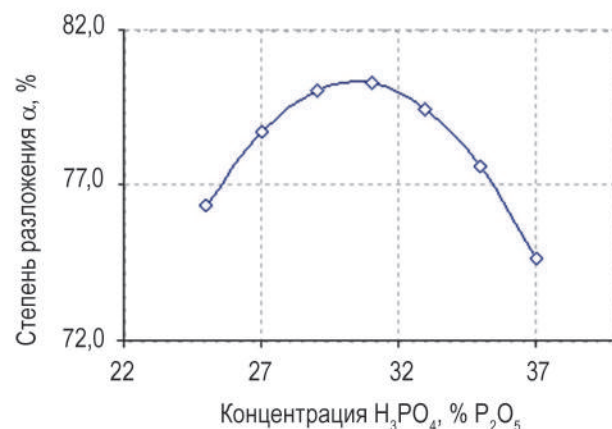


Рисунок 2 – Зависимость степени разложения фосфорита α от концентрации H_3PO_4 (время – 60 мин, температура – 70 °С)

применяемой фосфорной кислоты с 25 до 30 % P_2O_5 положительно влияет на увеличение степени разложения фосфорита. Однако дальнейшее повышение концентрации сопровождается уменьшением полноты прохождения реакции разложения. Это обусловлено снижением растворимости гидрофосфатов кальция с увеличением концентрации P_2O_5 в жидкой фазе пульпы, что приводит к образованию на поверхности фосфата слоя твердofазных продуктов реакции. В результате этого уменьшается диффузия ионов H^+ и снижаются скорость и полнота прохождения реакции.

В результате статистической обработки экспериментальных данных установлены функциональные зависимости $\alpha=f(T)$; $\alpha=f(C)$; $\alpha=f(N)$, на основании которых определены оптимальные параметры процесса фосфорнокислотного разложения фосфорита. Максимум функции $\alpha=f(T)$ соответствует значению температуры 90,1 °С. Функция $\alpha=f(C)$ характеризуется наличием мак-



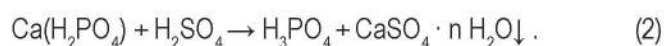
симула при концентрации кислоты 30,5 % P_2O_5 . Анализ зависимости степени разложения фосфорита от нормы кислоты показал, что в интервале $N=1,0-3,0$ кривая характеризуется отсутствием критических точек и, соответственно, не имеет максимума.

Предложено уравнение, адекватно описывающее процесс фосфорнокислотного разложения фосфорита

$$\alpha = -0,0128 \cdot T^2 + 1,7 \cdot T - 0,0408 \cdot C^2 + 2,4 \cdot C - 14,3 \cdot N^{-1}. \quad (1)$$

Уравнение (1) позволяет рассчитать значения технологических параметров при заданном значении степени разложения.

Введение в пульпу разложения серной кислоты характеризуется повышением температуры на 5–10 °С. Имеющийся в пульпе дигидрогенфосфат кальция переходит в сульфат кальция в соответствии с уравнением реакции



При этом образуется фосфорная кислота, что приводит к более глубокому разложению фосфорита – до 98 % (рис. 2). Плотность пульпы составляет 1,35–1,41 г/см³; состав пульпы: P_2O_5 – 22–24 %, CaO – 5,0–5,5 %, P_2O_5/CaO – 4,5–6,0, SO_3 – 7,0–8,0 %, P_2O_5/SO_3 – 2,9–3,2.

Последней стадией синтеза удобрения является аммонизация пульпы разложения, обогащенной серной кислотой. Введение в пульпу аммиачной воды сопровождается значительным ростом температуры, которая достигает 95–98 °С. После достижения пульпой $pH=2$ отмечено выделение в твердую фазу фосфатов магния и полуторных окислов. Типовые технологические показатели нейтрализованной пульпы: pH – 3,8–4,2; массовая доля (м.д) $P_2O_{5\text{общ}}$ – 19–21 %; м.д. N – 4,8–5,2 %. Плотность нейтрализованной пульпы составляет 1,35–40 г/см³.

Установлено, что с повышением pH пульпы степень ретроградации P_2O_5 возрастает – при нейтрализации пульпы аммиаком до $pH=7,0$ соотношение $P_{2O_{5\text{усв}}}/P_{2O_{5\text{общ}}}$ снижается со 100 % до 94,5 % (рис. 3).

Причиной этого является переход водорастворимого дигидрофосфата кальция в кислоторастворимый моногидрогенфосфат при увеличении степени нейтрализации пульпы. Для предупреждения снижения усвояемых форм P_2O_5 показатель pH нейтрализованной пульпы должен быть не более 4,2, что обеспечивает значение показателя $P_{2O_{5\text{усв}}}/P_{2O_{5\text{общ}}}$ – с 100 % до не более чем 98 %.

При низких значениях показателя pH пульпа содержит значительное количество свободной H_3PO_4 , что приводит к ухудшению качества удобрения в связи с наличием в нем свободной кислотности (до 3–4 % в пересчете на H_3PO_4). Проведенные исследования зависимости со-

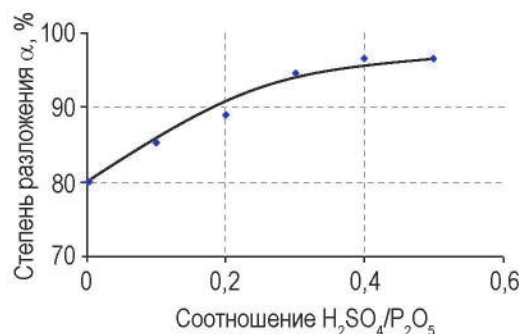


Рисунок 3 – Зависимость степени разложения от соотношения H_2SO_4/P_2O_5

держания свободной кислотности от pH пульпы показали, что при pH менее 2,0 содержание свободной кислотности составляет более 4 % в пересчете на H_3PO_4 . Установлено, что минимальным значением pH , при котором свободная кислотность полностью отсутствует, является 3,8 (рис. 4). Проведение аммонизации пульпы до данного значения pH обеспечивает отсутствие свободной кислотности в минеральном удобрении, что значительно расширяет область его применения.

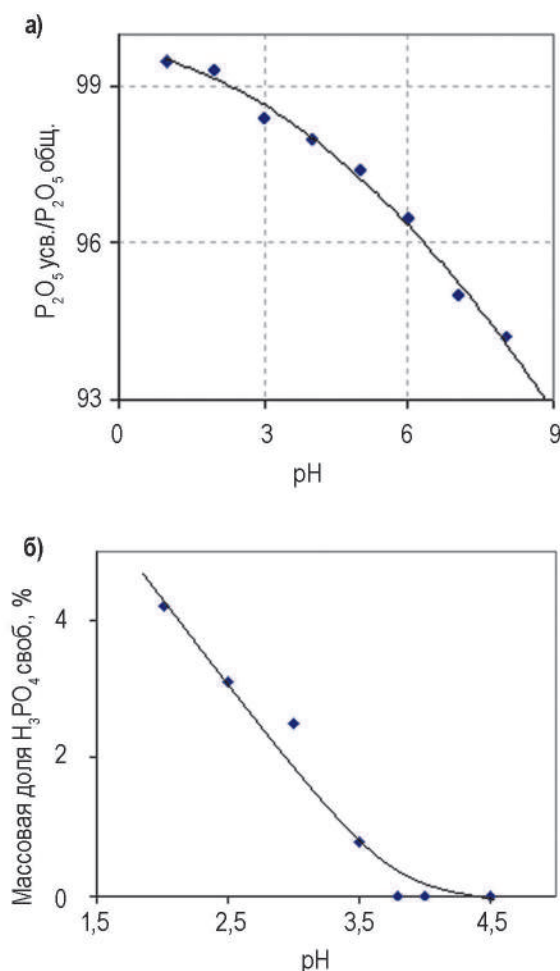


Рисунок 4 – Зависимость степени ретроградации и свободной H_3PO_4 от pH пульпы

С учетом максимального значения pH для предотвращения ретроградации усвояемых форм P_2O_5 , а также его минимального значения для обеспечения отсутствия свободной кислотности установлено, что для аммонизации кислой пульпы разложения фосфорита оптимальный диапазон pH оставляет 3,8–4,2.

В результате проведенного рентгенофазового анализа синтезированного удобрения установлено, что в его состав входят такие основные соединения: дигидрогенфосфат аммония, сульфат аммония, дигидрогенфосфат кальция, сульфат кальция. Синтезированное удобрение содержит азот аммонийной формы в количестве 10,0 %; массовая доля $P_2O_5_{\text{общ}}$ составляет 40,2 %. Следует отметить высокое содержание усвояемых фосфатов: массовая доля $P_2O_5_{\text{усв}}$ – 39,4 % или 98,5 % от $P_2O_5_{\text{общ}}$. Массовая доля водорастворимых фосфатов в пересчете на P_2O_5 – 34 % или 85 % от $P_2O_5_{\text{общ}}$, что также является достаточно высоким показателем для данного типа удобрений (например, в аммофосфате – продукте разложения фосфатного сырья высокими нормами фосфорной кислоты – содержание водорастворимых форм фосфатов не превышает 70 % от $P_2O_5_{\text{общ}}$). Наряду с основными питательными элементами в состав полученного удобрения «Суперагро» NPS 10:40:5 входят такие ценные макроэлементы, как сера и кальций. Массовая доля общих сульфатов в пересчете на S и соединений кальция в пересчете на CaO соответственно составляет 5,1 и 10,8 %.

В результате внедрения ресурсосберегающих разработок достигнуто снижение образования отхода фосфогипса на 12,5 % по сравнению с существующей технологией (до 2,45 т фосфогипса на 1 т произведенного удобрения «Суперагро» NPS 10:40:5). Снижение расходной нормы серной кислоты на 1 т удобрения составляет 0,12 т. Таким образом, при мощности производства минерального удобрения «Суперагро» NPS 10:40:5 100 тыс. т/год количество образуемого фосфогипса сократится на 35 тыс. т, затраты серной кислоты на производство уменьшатся на 12 тыс. т.

Способ получения данного удобрения реализован на производственных мощностях ОАО «Сумыхимпром». Разработки, созданные в результате проведенных исследований, защищены патентами Украины [3, 4].

ВАТ «Сумыхимпром» спільно з НТУ «Харківський політехнічний інститут» розроблено технологію отримання азотно-фосфорного сірковмісного добрива N:P:S 10:40:5, реалізація якої ґрунтується на нових ресурсозберігаючих рішеннях, що полягають у частковій заміні P_2O_5 фосфорної кислоти на P_2O_5 фосфатної сировини. Це дозволило знизити видаткову норму сірчаної кислоти, а також скоротити обсяги великотоннажного відходу виробництва – фосфогіпсу.

ВЫВОДЫ

Разработаны технологические основы получения нового минерального удобрения «Суперагро» NPS 10:40:5. Определены оптимальные технологические параметры кислотного разложения фосфорита, при которых достигается максимальная степень разложения. Введение фосфорита в состав удобрения обеспечило решение важной экологической задачи по снижению объемов образования крупнотоннажного отхода производства – фосфогипса. Достигнуто снижение расходной нормы серной кислоты – 0,12 т на 1 т минерального удобрения «Суперагро» NPS 10:40:5.

БИБЛІОГРАФІЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Біологічні дослідження ефективності впливу нового виду мінерального добрива NPS 10:40:5 на урожай ярого ячменю, його якості та родючості ґрунту : отчет о НИР / ННЦ «Інститут почвознавства і агрохімії ім. О.Н. Соколовського». – Х., 2008. – 22 с.
2. Моделирование процесса фосфорнокислотного разложения сирийских фосфоритов / Р.Н. Клименко, В.И. Тошинский, С.В. Дудка // Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях: Тези доповідей міжнародної науково-практичної конференції, Київ, 10–12 травня 2010 р. – К. : НТУ «КПІ», 2010. – С. 53–54.
3. Пат. № 88953.Україна. МПК C05B 1/00. Спосіб одержання складного мінерального добрива / Волков В.М., Трофименко М.О., Степаніщенко В.Л., Лапін Є.В., Клименко Р.М. та ін.; заявник і власник ВАТ «Сумихімпром»; заявл. 22.10.2007; опубл. 10.12.2009, Бюл. № 23. – 4 с.
4. Пат. № 42088.Україна. МПК C05B 1/00. Спосіб одержання складного мінерального добрива / Лапін С.В., Волков В.М., Клименко Р.М., Тошинський В.І. та ін.; заявник і власник ВАТ «Сумихімпром»; заявл. 29.12.2008; опубл. 25.06.2009, Бюл. № 12. – 4 с.

Поступила в редакцію 01.10.2010

JSC "Sumykhimprom"'s specialists together with the employees of NTU "KhPI" have developed the technology for obtaining nitric-phosphoric sulfur-containing fertilizer of NPS 10:40:5, realization of which is based on new resource-saving decisions, which include partial replacement of P_2O_5 of phosphoric acid by P_2O_5 of phosphate raw material that enables reducing sulfuric acid consumption as well as lowering large-tonnage waste of production – phosphogypsum.