

УДК 661.832:631.82

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНОГО СЕРОСОДЕРЖАЩЕГО УДОБРЕНИЯ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

Докт. техн. наук, проф. АНАРБАЕВ А. А.<sup>1)</sup>, канд. техн. наук, доц. КАБЫЛБЕКОВА Б. Н.<sup>1)</sup>,  
канд. хим. наук, доц. СПАБЕКОВА Р. С.<sup>1)</sup>, инж. ГРИГОРЬЕВ С. В.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Южно-Казахстанский государственный университет имени М. Ауезова (Казахстан),

<sup>2)</sup>Белорусский национальный технический университет

Для повышения урожайности и предотвращения болезни растений используются комплексные удобрения с активными микродобавками. Комплексные минеральные удобрения содержат несколько питательных элементов: азот, фосфор, серу, кальций, калий (NPSCaK) и эффективно используются во всех почвах растений. Для нормального функционирования клубенковых бактерий, усваивающих и фиксирующих атмосферный азот, необходимо обеспечить посевы серосодержащим питанием.

Сера входит в состав аминокислот-цистина и метионина, имеет большое значение в белковом обмене и окислительно-восстановительных процессах, входит в состав растительных масел.

Для получения комплексных удобрений авторами в лабораторных условиях были проведены исследования переработки фосфатного сырья бассейна Каратау циркуляционно-фосфорно-кислотным методом. Фосфориты Каратау содержат 15–21 %  $P_2O_5$ , 23–36 % CaO, 1–2 % F, 3–12 %  $CO_2$ , 0,8–2,4 % MgO, 20–49 %  $H_2O$ .

В качестве серосодержащего сырья использовали серу Тенгизского месторождения (содержание серы 99,8 %), а также аммиак, фосфорную и азотную кислоту. По результатам проведенных исследований были определены оптимальные условия процесса получения монокальцийфосфата из низкокачественных фосфоритов Каратау циклическим методом.

Полученный монокальцийфосфат, содержащий 20–28 %  $H_3PO_4$ , нейтрализовали аммиаком в присутствии серы. Нейтрализацию пуль-

пы проводили до pH = 3,5–4,0 и сушили полученный продукт при 105–115 °С.

Получено комплексное удобрение с хорошими физико-химическими свойствами, состав которого приведен в табл. 1 (где  $P_2O_{5общ}$  – общее содержание;  $P_2O_{5усв}$  – высокое содержание усвояемых форм;  $P_2O_{5вод}$  – содержание водных форм).

Таблица 1

Состав комплексных удобрений

Температура сушки, °С	Содержание, масс. %					
	$P_2O_{5общ}$	$P_2O_{5усв}$	$P_2O_{5вод}$	S	N	P
105	55,91	54,60	53,10	10,10	10,20	24,40
115	54,08	53,81	52,16	9,89	9,01	23,61

Как видно из табл. 1, полученные удобрения характеризуются высоким содержанием усвояемых форм. Состав и свойства комплексного удобрения определяются природой серосодержащей добавки и реагента. Процесс получения удобрений с соотношением P:N:S = 24:10:10 можно проводить с добавлением серы и аммиачной селитры при 105–115 °С с аммонизацией пульпы до pH = 3,5–4,0.

Из практики известно, что содержащиеся в составе удобрений цинк и магний в виде фосфатов хорошо усваиваются растениями и предотвращают их болезни. Для улучшения качества монокальцийфосфата в его состав дополнительно вводится сера в виде сернистых солей, острейший дефицит которых испытывает ряд почв региона Республики Казахстан.

Одной из проблем в процессах получения сложных N–P–S–Ca–Mg-содержащих удобре-

ний (NPSCaMg) с микроэлементами является использование нефтяной серы. Для того чтобы получить такие удобрения, необходимо провести исследования на реакционную способность серы в минеральных кислотах ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HNO_3$ ).

В природе в достаточном количестве находится природный доломит, который используется для получения магнийсодержащего удобрения. Доломит Кентауского месторождения содержит: CaO – 30,12 %; MgO – 21,54 %;  $CO_2$  – 47,12 %; примесей – 1,22 %. Доломит такого состава обрабатывали смесью  $H_3PO_4$  и  $NH_4NO_3$  в присутствии серы. Цинк добавляли в виде цинксодержащей пыли производства цветной металлургии. Количество вводимых кислот  $H_2SO_4:H_3PO_4$  и элементов S:Zn составляет соответственно 10:95 % и (20–25):10 % от количества обрабатываемого доломита. Концентрация кислот:  $H_2SO_4$  – 92 %;  $H_3PO_4$  – 54 %;  $HNO_3$  – 50 %.

После обработки природного доломита неорганическими кислотами полученный продукт гранулировали. Диаметр гранул после сушки составлял 2,5–4,0 мм и они легко растворялись в воде.

Стадия сушки является одной из основных при получении P–Ca–S–Zn–Mg-содержащих удобрений (100–180 °C). В процессе сушки гранул в течение 60–70 мин нефтяная сера легко окисляется азотной кислотой. Для окисления используется 50 %  $HNO_3$ , соотношение S: $HNO_3$  = 6:1. Интенсификация и повышение степени окисления нефтяной серы также обусловлены нахождением в серосодержащем сырье фракций нефти.

В табл. 2 представлены результаты исследования влияния соотношения компонентов (доломит,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , S, цинковая пыль) на выход и состав P–Ca–S–Zn–Mg-содержащих удобрений.

Таблица 2

Влияние соотношения массы исходных компонентов на выход и состав P–Ca–S–Zn–Mg-содержащих удобрений

№ измерения	Содержание компонентов, г					Состав, %			
	Доломит	$H_2SO_4$	$H_3PO_4$	S	Цинковая пыль	$P_2O_{5yc}$	MgO	Zn	S
1	100	10	95	25	10	30,4	18,05	1,01	23,6

2	100	10	95	20	10	31,0	19,04	1,02	20,5
3	100	15	85	15	10	32,1	19,70	1,01	16,7
4	100	20	85	10	10	36,2	20,60	1,02	12,7

Приготовленный доломит и смесь компонентов обрабатывали в смесителе и гранулировали до фракции 3–4 мм. После сушки в продукте содержание питательных веществ составляло: 32,0 %  $P_2O_{5yc}$ ; 20,0 % MgO; 8,12 % N; 20,5 % S.

Полученные продукты: гипс, гидроокись магния и удобрения проанализированы методом ДТА, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА). На рис. 1 представлена термограмма исследования минерального удобрения.

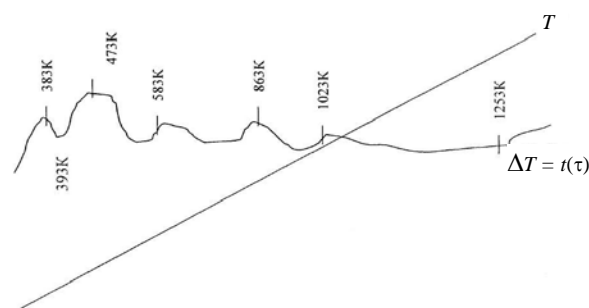


Рис. 1. Термограмма минерального удобрения

Из рис. 1 видно, что наблюдается эндотермический эффект при температуре 393–473 К, который показывает удаление гидратной воды из  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ , и экзоэффекты при 583 К, 863 К, 1023 К, соответствующие превращению  $Ca(H_2PO_4)_2$  в  $CaH_2P_2O_7$  и  $Ca(PO_3)_2$ .

На дифрактограмме исследования фазового состава осадка (рис. 2) при съемке с использованием железного излучения обнаружены соединения  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  (межплоскостные расстояния – 2,79; 3,03; 4,22 Å),  $Mg(H_2PO_4)_2$  (межплоскостные расстояния – 1,83; 2,05 Å),  $Zn(H_2PO_4)_2$  (межплоскостное расстояние – 2,63 Å),  $Ca(PO_3)_2$  (межплоскостные расстояния – 4,36; 4,71 Å), что свидетельствует о наличии этих соединений в конечном продукте.

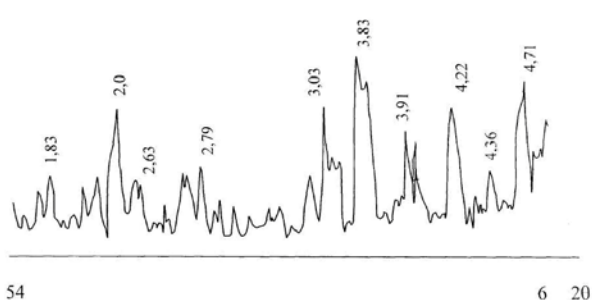


Рис. 2. Рентгенограмма исследования фазового состава осадка

ИК-спектр исследования осадка, содержащего  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , представлен на рис. 3. Из рисунка видно, что во всем диапазоне температур интенсивность волн характеризуется следующими полосами поглощения: 1320; 1400; 1570; 2380; 2780  $\text{cm}^{-1}$ , которые относятся к валентным колебаниям ионов  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^{-1}$ ,  $[\text{HPO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PO}_4]^{3-}$ .

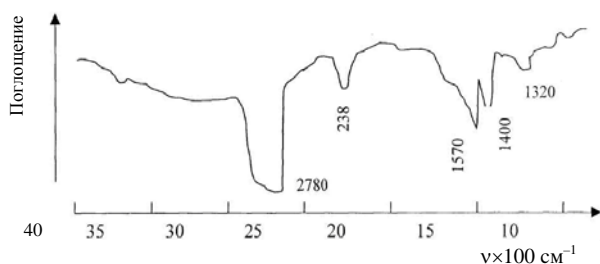


Рис. 3. ИК-спектр исследования осадка, содержащего  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

Определенный интерес представляет технология получения гуминсодержащих удобрений. Лабораторные исследования по получению фосфор-кальций-магний-цинк-сера- и гуминсодержащих удобрений были проведены на пилотной установке. В опытах использовали порошкообразную шихту, содержащую доломит, цинксодержащую пыль, серу, в смеси с фосфорной, серной и азотной кислотой. Соотношение  $\text{S}:\text{HNO}_3$  (50%-й концентрации) должно составлять 6:1. Шихту с кислотами смешивали в течение 2 ч. Полученную пульпу подавали на грануляцию. Диаметр гранул составлял 2,5–4,0 мм. Сушку проводили в печи при температуре 100–180 °С. Диаметр гранул после сушки не изменялся. Стадия сушки является одной из основных при получении N–P–S–Ca–Zn–Mg-содержащих удобрений. Состав полученных удобрений приведен в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{сув}}$  содержится в пределах 30–36 %, а S – 6–13 %. Такие удобрения соответствуют требованиям технических условий и эффективно используются в сельском хозяйстве.

Таким образом, проведенные авторами исследования показали возможность разложения некондиционного фосфатного сырья и природного доломита серной, азотной и фосфорной кислотами в присутствии серы. Определены оптимальные параметры процесса получения комплексного минерального удобрения. Наличие сульфатов в суперфосфатах N–P–S–Ca–Mg-содержащих удобрений позволит при их использовании устранить серный дефицит в почвах Республики Казахстан. Полученные удобрения отвечают требованиям, предъявляемым к минеральным удобрениям, используемым в сельском хозяйстве.

Таблица 3

Влияние соотношения массы исходных компонентов на выход и состав N–P–S–Ca–Zn–Mg-содержащих удобрений

№ измерения	Содержание компонентов, г					Состав, %			
	Доломит	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_3\text{PO}_4$	S	Цинковая пыль	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{сув}}$	MgO	Zn	S
1	100	10	95	25	10	30,4	18,05	1,01	13,6
2	100	10	95	20	10	31,0	19,04	1,02	10,5
3	100	15	85	15	10	32,1	19,70	1,01	8,7
4	100	20	85	10	10	36,2	20,60	1,02	6,7

## ВЫВОДЫ

1. Исследована технология получения комплексных удобрений циркуляционно-фосфорно-кислотным методом переработки фосфатного сырья бассейна Каратау.

2. Проведенные авторами исследования показали возможность разложения некондиционного фосфатного сырья и природного доломита серной, азотной и фосфорной кислот в присутствии серы.

3. Полученные удобрения отвечают требованиям, предъявляемым к минеральным удобрениям, используемым в сельском хозяйстве Республики Казахстан.

Поступила 22.02.2012