

На правах рукописи

УДК 631.847:547.495.2

НГУЕН КУОК ХА

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ НА
ОСНОВЕ АЗОТНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
АПАТИТА С ПРИМЕНЕНИЕМ КАРБАМИДА

Специальность 05.17.01 - Технология неорганических веществ

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

ЛНБ України ім. В. Стефаника
00756428 (W)

АВ 30.11.6
Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ Одесского политехнического университета

Научный руководитель : доктор технических наук ,
профессор КАГАНСКИЙ И.М.

Официальные оппоненты : доктор технических наук ,
профессор АСТРЕЛИН И.М.

кандидат химических наук ,
доцент КОПИЛЕВИЧ В.А.

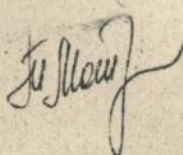
Ведущее предприятие : Одесский суперфосфатный завод

Защита диссертации состоится "___" _____ 1994г.
в _____ часов на заседании специализированного Совета Д
01.02.02 при Киевском политехническом институте .
Адрес : 252056, г.Киев, просп.Победы 37, корп.4, ауд. 6/х.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
института .

Автореферат разослан "___" _____ 1994г.

Ученый секретарь
Специализированного Совета
Кандидат технических наук
доцент


МОТРОНИУК Т.И.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Применяемые в сельском хозяйстве комплексные удобрения в основном содержат фосфор в виде соединений, растворимых в воде. Это приводит к невысокой степени использования фосфора растениями, которая не превышает 15-20%. Значительная часть фосфорных соединений фильтруется в глубокие слои почвы и в конце концов может попасть в водоемы, создавая отрицательную экологическую обстановку. Актуально производство удобрений пролонгированного действия, содержащих нужные компоненты, в том числе фосфор, в виде нерастворимых в воде, но усвояемых растениями соединений. В этом случае существенно может повыситься степень использования полезных компонентов удобрений сельскохозяйственными культурами, соответственно уменьшатся вредные последствия и возрастет экономическая эффективность применения удобрений.

Выполненная работа в этом плане направлена на получение комплексных удобрений с максимальным содержанием фосфорных соединений в водонерастворимой, но усвояемой форме. Для этого в разрабатываемых процессах, основанных на азотнокислотном разложении апатита используется карбамид, который взаимодействуя с продуктами разложения, способствует формированию нужных твердых фаз и получению удобрений с высоким содержанием медленно усвояемых фосфорных соединений. Поэтому тема диссертации актуальна.

Цель работы. Выполненное исследование посвящено изучению процессов, связанных с получением комплексных удобрений из апатитового концентрата на основе вариантов азотнокислотного разложения апатита и взаимодействия полученной вытяжки с карбамидом, а затем с аммиаком и достижением высокой степени разложения сырья (95-97%) и максимального содержания P_2O_5 в цитратнорастворимой форме (до 76,6% от усвояемой P_2O_5).

Научная новизна. В выполненной диссертационной работе впервые исследованы элементы процесса получения медленно растворимых удобрений на основе взаимодействия азотнокислотной пульпы с карбамидом и затем с аммиаком.

При этом было исследовано:

- а) влияние различных добавок в процессе разложения апатита азотной кислотой на степень его разложения;
- б) взаимодействие модельной пульпы с карбамидом;
- в) аммонизация модельной пульпы после ее взаимодействия с карба-

мидом;

г) взаимодействие сульфата кальция с карбамидом;

д) получение комплексных удобрений по нескольким вариантам ведения технологического процесса.

В результате проведенных исследований разработана технологическая схема производства комплексных удобрений либо воднорастворимых, либо содержащих большую часть P_2O_5 в нерастворимой, но усвояемой форме.

Практическая ценность. Результаты исследования процесса получения комплексных удобрений позволили определить условия производства продукта с высоким содержанием усвояемой P_2O_5 , обладающего пролонгированным действием, что может повысить степень использования фосфора растениями. Применение таких удобрений, по литературным данным, дает дополнительный урожай, равный 11% по сравнению с применением обычных воднорастворимых удобрений.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на:

1. VI научно-техническому семинару по фосфору "Наукові і матеріалознавчі проблеми хімії фосфору і його неорганічних сполук" ("Фосфор України-93") Тез. доповідей, Львів, 1993 р.
2. Межреспубликанской научно-технической конференции "Интенсификация процессов химической и пищевой технологий", "Процессы-93", Ташкент, 1993 г.

Публикация материалов. Основное содержание диссертации изложено в пяти опубликованных работах.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из 6 глав, введения и выводов. Напечатана на 135 страницах машинописного текста, содержит 22 рисунка, 46 таблиц и список литературы из 119 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

2. Азотнокислотное разложение апатитового концентрата

В связи с разработкой технологии комплексных удобрений на основе азотнокислотного разложения апатита интерес представляло изучить разложение апатитового концентрата в зависимости от концентрации и нормы азотной кислоты с учетом влияния добавок сульфат-ионов и фосфорной кислоты. Необходимо было определить

условия, позволяющие получить высокую степень разложения апатита при минимальной норме азотной кислоты, т.к. это имеет значение на формирование фаз в конечном продукте.

Исследования показали, что при разложении апатита смесью азотной и серной, азотной и фосфорной кислот, а также раствором сульфата калия или аммония в азотной кислоте степень разложения апатита достигает 97 - 98 %.

Применение добавок сульфата калия, сульфата аммония, серной или фосфорной кислоты позволяет снизить норму азотной кислоты на 10 - 15 % против стехиометрической.

Определена оптимальная концентрация азотной кислоты для получения текучей пульпы в процессе и после аммонизации. Она составляет 35 %.

Применение добавок сульфата калия дает возможность получить бесхлорное удобрение, а введение фосфорной кислоты увеличить концентрацию питательных веществ.

Введение карбамида в систему до кислотного разложения апатита ведет к снижению степени разложения из-за образования комплекса $[N \cdot CO(NH_2)_2]^+$ и уменьшения активности водородных ионов. Рационально карбамид вводить после кислотного разложения.

3. Взаимодействие азотнокислотной вытяжки с карбамидом

В данной главе рассматривается взаимодействие азотнокислотной вытяжки с карбамидом в зависимости от концентрации азотной кислоты, применяемой для разложения апатита и количества вводимого в систему карбамида при температуре 20 °С.

Условия проведения исследования:

Изучено взаимодействие искусственной азотнокислотной вытяжки, полученной из нитрата кальция, фосфорной кислоты и воды, взятых в мольном отношении $CaO:H_3PO_4 = 1:1$ и $CaO:HNO_3 = 1:2$ с карбамидом. Это соответствует разложению апатита 10 молями HNO_3 и 2 молями H_3PO_4 . Концентрация кислот соответствовала 47, 35 и 29 % HNO_3 . Исследование велось изотермическим методом. Влияние количества вводимого карбамида на состав равновесной твердой фазы при использовании 35 % азотной кислоты показано в табл. I. Состав и количество равновесной твердой фазы рассчитаны по балансовому уравнению, исходя из состава исходной пульпы и состава равновесной жидкой фазы. Ориентиром для расчетов слу-

Таблица I

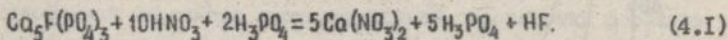
Зависимость составов равновесных твердых фаз от количества вводимого карбамида при 20°C, $C_{HNO_3} = 35\%$

№ п/п	Мольные соотношения $CO(NH_2)_2:HNO_3$	Состав основных равновесных твердых фаз, % масс.			
		$Ca(H_2PO_4)_2$	$CaHPO_4$	$CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$
I	0,5:I	39,88	-	55,85	-
2	0,8:I	37,26	-	60,20	-
3	I:I	30,69	-	69,3I	-
4	I,5:I	25,7I	-	74,29	-
5	I,8:I	12,15	-	84,85	-
6	2,0:I	-	-	100	-
7	2,5:I	-	-	100	-
8	3,0:I	-	11,39	76,58	-
9	3,5:I	-	4,73	9,55	74,25
10	5,0:I	-	-	-	95,35

жили данные рентгенофазового анализа образцов. В образующейся сложной пятикомпонентной системе $\text{CaO}-\text{HNO}_3-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_2\text{O}$ с увеличением количества вносимого карбамида вначале образуется в твердой части системы натрат карбамида и дигидрофосфат кальция, затем доля дигидрофосфата уменьшается и появляется гидрофосфат кальция, также уменьшается доля нитрата карбамида. При очень большом количестве внесенного карбамида вместо указанных фаз появляется комплексное соединение $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Такая картина наблюдается для всех концентраций исходной азотной кислоты. Следует отметить, что с повышением концентрации кислоты указанные переходы наблюдаются при меньшем расходе карбамида.

4. Аммонизация пульпы образованной после взаимодействия искусственной азотнокислотной вытяжки с карбамидом

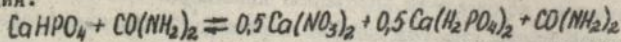
В данном разделе предстояло выяснить роль карбамида в формировании комплексных и фосфорнокислотных соединений в твердой фазе системы при аммонизации пульпы, полученной после взаимодействия искусственной азотнокислотной вытяжки с карбамидом. Состав исходной вытяжки соответствовал разложению апатита 35%-ной HNO_3 без учета фтористых соединений с добавкой фосфорной кислоты в соответствии с уравнением:



Как установлено ранее, при взаимодействии такой вытяжки с карбамидом, взятом в мольном отношении $\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{H}_3\text{PO}_4=1:1$, основными фазами являются дигидрофосфат кальция и нитрат карбамида. Аммонизация такой пульпы проводилась аммиачно-воздушной смесью, содержащей 8 - 10% об. NH_3 , до определенной величины pH. После разделения жидкой и твердых фаз и их анализа рассчитаны составы твердых фаз по ранее указанной методике.

Установлено, что с ростом степени аммонизации в твердой фазе уменьшается доля дигидрофосфата кальция и растет доля гидрофосфата. До значения $\text{pH}=5,2$ сохраняется высокая степень разложения 94,2%, а доля цитратнорастворимой P_2O_5 составляет 92,5% что указывает на возможность получения удобрения пролонгированного действия. При $\text{pH}=3,6-3,8$ в твердой части системы находятся, в основном, нитрат карбамида и гидрофосфат кальция. Такое

удобрение является практически воднорастворимым, т.к. происходит реакция:



Изучена взаимная растворимость в системе CaHPO_4 - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ - H_2O при 30 °С. Показано на рис. I, что плохо растворимый нитрат карбамида всаливает нерастворимый гидрофосфат кальция.

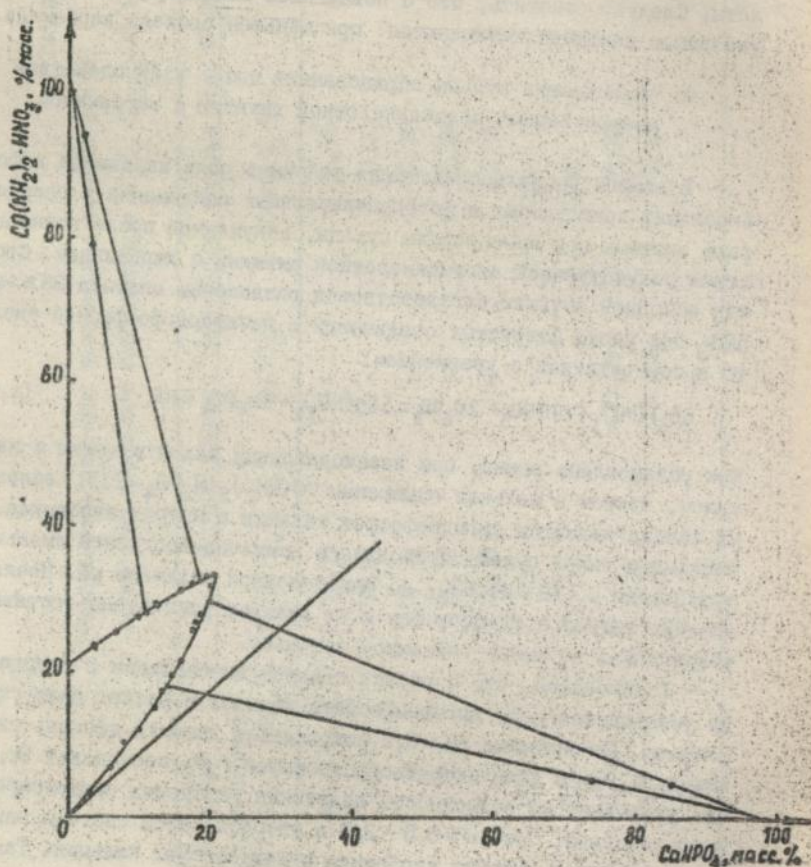


Рис. I. Совместная растворимость $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ и CaHPO_4 при 30 °С

5. Образование комплекса между сульфатом кальция и карбамидом

Поскольку в разрабатываемой технологии получения комплексных удобрений рассматривается вариант применения добавок сульфата калия, сульфата аммония или серной кислоты, в системе образуется сульфат кальция.

Следует предположить, что в твердой фазе сульфат кальция связывается с карбамидом в комплексное соединение.

В связи с этим было изучено взаимодействие $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с карбамидом. Показано методом сушки при 80°C и рентгенофазовым анализом, что при тщательном перетирании этих соединений происходит образование воднорастворимого комплекса $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Также установлено, что с ростом содержания карбамида в смеси, растворимость $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ намного превышает величину, соответствующую произведению растворимости этого соединения.

6. Комплексные удобрения на основе вариантов азотнокислотного разложения апатита и применения карбамида

При использовании карбамида в процессе получения комплексных удобрений на основе азотнокислотной переработки фосфатов необходимо удалить из раствора избыточный кальций против молекулярного отношения $\text{CaO}:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1:1$. При аммонизации пульпы полученной после взаимодействия азотнокислотной вытяжки с карбамидом до различного мольного соотношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ можно получить воднорастворимые или медленно растворимые удобрения.

Исследованы два способа приведения мольного отношения $\text{CaO}:\text{H}_3\text{PO}_4$ к значению $1:1$:

1. Осаждение части кальция серной кислотой, сульфатом калия, сульфатом аммония.

2. Дополнительное внесение фосфорной кислоты со стороны.

Во всех случаях, кроме варианта с использованием сульфата калия, для получения трехсторонних удобрений после аммонизации пульпы вносился хлористый калий.

6.1. Осаждение избыточного кальция азотнокислотной вытяжки сульфатом калия

В опытах по разложению апатита в соответствие с данными гл.2 применена норма азотной кислоты, равная 90% от стехиометрической

величины с добавкой двух молей сульфата калия, что соответствовало получению удобрения с соотношением $K_2O : P_2O_5 = 1 : 1$. Разложение апатита вели раствором сульфата калия в азотной кислоте в течение 120 минут при $50^\circ C$. Взаимодействие полученной пульпы с карбамидом осуществлялось в течение 30 минут. Количество карбамида соответствовало мольному отношению $CO(NH_2)_2 : H_3PO_4 = 1 : 1$.

Аммонизацию пульпы проводили аммиачно-воздушной смесью, в которой концентрация аммиака составляла 8 - 10% об. Сушку аммонизированной пульпы проводили при $80^\circ C$ во избежание гидролиза карбамида. Зависимость состава удобрения от степени нейтрализации азотнокислотно-карбамидной пульпы аммиаком представлена в табл.2. Как видно из таблицы при изменении pH от 3,48 до 5,0 степень разложения апатита остается достаточно высокой, хотя и несколько снижается с 97,5% до 95,07%. При этом доля цитратно-растворимой P_2O_5 возрастает с 11% до 76,6%. Выше pH=5 аммонизация недопустима из-за уменьшения K_p .

Таблица 2

Зависимость состава удобрения от степени нейтрализации азотнокислотно-карбамидной пульпы аммиаком

pH пульпы	Состав продукта, % масс.				K_p %	$\frac{P_2O_5 \text{ цитр.} \cdot 100}{P_2O_5 \text{ усв}}$
	P_2O_5 вод	P_2O_5 цитр	P_2O_5 усв	P_2O_5 общ		
3,48	9,68	1,23	10,91	11,18	97,58	11,27
4,13	8,45	2,47	10,92	11,29	96,72	22,62
4,60	5,97	4,92	10,89	11,42	95,39	45,18
5,00	2,43	7,96	10,39	10,93	95,07	76,61
5,40	1,78	8,51	10,29	11,19	91,95	82,70
6,84	0,71	9,11	9,82	10,99	89,35	92,77

6.2. Осаждение избыточного кальция азотнокислотной вытяжки серной кислотой

Разложение апатита проводилось вначале неполной нормой азотной кислоты, равной 60% от стехиометрии, затем в систему вводилась серная кислота концентрацией 41% H_2SO_4 в норме 40% и дополнительно велось перемешивание пульпы 90 минут. После вза-

имдействия такой пульпы с карбамидом в мольном отношении $\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1:1$ в течение 30 минут пульпа аммонизировалась аммиачно-воздушной смесью до определенного pH. В аммонизированную пульпу вносился хлористый калий из расчета получения удобрения с соотношением $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 = 1:1$. Сушка проводилась при 80°C . Зависимость состава удобрения от pH аммонизации представлена в табл.3. Из полученных данных видно, что с увеличением глубины аммонизации с $\text{pH} = 3,18$ до $\text{pH} = 4,5$ наблюдается небольшое снижение степени разложения апатита, однако, она сохраняется на уровне 94%. Аммонизируя азотнокислотно-карбамидную пульпу до $\text{pH} = 4,5$ можно получить продукт, содержащий 47,12% цитратнорастворимой P_2O_5 от усвояемой, при этом степень разложения апатита составляет 94,26%. При $\text{pH} > 4,5$ наблюдается загустевание пульпы.

6.3. Осаждение избыточного кальция азотнокислотной вытяжки сульфатом аммония

Условия технологического процесса получения комплексных удобрений с применением сульфата аммония идентичны условиям получения удобрений с использованием сульфата калия. Отличием является внесение хлористого калия в пульпу после ее аммонизации. Зависимость состава удобрения от pH аммонизации показана в табл.4. Аммонизация пульпы до pH выше 4,5 затруднена в связи с загустеванием пульпы. Получение комплексных удобрений по такой схеме дает возможность получить продукт, содержащий 44,8% цитратнорастворимой P_2O_5 от усвояемой. При этом степень разложения составляет 94,83%

6.4. Получение комплексных удобрений, содержащих карбамид, при разложении апатита азотной кислотой с добавкой фосфорной

Для получения пульпы с мольным отношением $\text{CaO}:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1:1$ вносили дополнительно фосфорную кислоту. Применялась 35% HNO_3 , норма которой составляла 90% от стехиометрической. Фосфорная кислота концентрацией 43,4% H_3PO_4 смешивалась с азотной и затем вели разложение апатита. Дальнейшая переработка пульпы идентична предыдущей технологической схеме. Зависимость состава удобрения от степени нейтрализации азотнокислотно-карбамидной пульпы показана в табл.5. Аммонизацию пульпы следует проводить только

Таблица 3

Зависимость состава удобрения от степени нейтрализации
азотнокислотно-карбамидной пульпы аммиаком

рН пульпы	Состав продукта, % масс.						K _p %	$\frac{P_{2O_5\text{цитр}}}{P_{2O_5\text{усв}}} \cdot 100$	N:P _{2O₅} :K _{2O}	Сумма пита- тельных компонентов %
	P _{2O₅} вод	P _{2O₅} цитр	P _{2O₅} усв	P _{2O₅} общ	N общ	K _{2O}				
3,18	8,77	1,93	10,70	10,99	12,25	10,99	97,36	18,03	1,14:1:1,02	33,94
3,38	8,63	2,08	10,71	11,11	12,38	11,11	96,40	19,42	1,15:1:1,03	34,20
3,75	8,27	2,81	11,08	11,59	13,04	11,59	95,59	25,36	1,17:1:1,04	35,71
3,95	6,90	3,74	10,64	11,18	12,81	11,18	95,17	35,15	1,2:1:1,05	34,63
4,20	5,06	4,21	9,27	9,78	11,78	9,78	94,79	45,41	1,27:1:1,06	30,83
4,50	4,78	4,26	9,04	9,59	11,74	9,59	94,26	47,12	1,29:1:1,06	30,37

Таблица 4

Зависимость состава удобрения от степени нейтрализации
азотнокислотно-карбамидной пульпы аммиаком

рН пульпы	Состав продукта, % масс.						K _D %	$\frac{P_2O_5_{\text{цитр}}}{P_2O_5_{\text{усв}}} \cdot 100$	N:P ₂ O ₅ :K ₂ O	Сумма пита- тельных компонентов %
	P ₂ O ₅ вод	P ₂ O ₅ цитр	P ₂ O ₅ усв	P ₂ O ₅ общ	N общ	K ₂ O				
3,2	7,45	0,68	8,13	8,36	13,35	8,36	97,25	8,36	1,64:1:1,03	29,84
3,35	7,38	0,99	8,37	8,63	13,69	8,61	96,98	11,82	1,64:1:1,03	30,67
3,65	6,93	1,43	8,36	8,71	13,81	8,71	95,98	17,11	1,65:1:1,04	30,88
4,05	6,63	1,87	8,50	8,93	14,13	8,92	95,18	22,00	1,66:1:1,05	31,55
4,20	6,53	1,92	8,45	8,89	14,12	8,89	95,05	22,72	1,67:1:1,05	31,46
4,50	4,68	3,8	8,48	8,90	14,25	8,90	94,83	44,31	1,68:1:1,05	31,63

Таблица 5

Зависимость состава удобрения от степени нейтрализации
азотнокислотно-карбамидной пульпы аммиаком

рН пульпы	Состав продукта, % масс.						K ₂ O %	$\frac{P_2O_5_{\text{цитр}}}{P_2O_5_{\text{усв}}} \cdot 100$	N:P ₂ O ₅ :K ₂ O	Сумма питатель- ных компонентов %
	P ₂ O ₅ вод	P ₂ O ₅ цитр	P ₂ O ₅ усв	P ₂ O ₅ общ	N общ	K ₂ O				
3,15	9,39	3,52	12,91	13,19	14,04	13,19	96,46	27,26	1,09:1:1,02	40,14
3,35	9,36	3,57	12,93	13,29	14,22	13,29	96,22	27,61	1,1:1:1,02	40,44
3,85	8,85	4,05	12,90	13,26	14,48	13,26	95,47	31,39	1,12:1:1,02	40,64
4,06	8,87	4,21	13,80	13,49	14,83	13,49	94,93	32,19	1,13:1:1,03	41,40
4,25	8,63	4,57	13,20	13,68	15,19	13,68	94,15	34,62	1,15:1:1,03	42,07
4,50	7,67	4,73	12,40	12,94	14,62	12,94	93,05	38,15	1,17:1:1,04	39,96
4,70	7,18	6,03	13,21	13,84	16,04	13,84	92,41	45,64	1,21:1:1,05	43,09

до $pH = 4,25$, т.к. в дальнейшем начинается загустевание пульпы и уменьшается K_p . Доля цитратнорастворимой P_2O_5 от усвояемой при этом равна 34,6%, а степень разложения апатита составляет 94,1%. Введение в процесс фосфорной кислоты дает возможность повысить содержание питательных веществ до 42,0%.

6.5. Принципиальная технологическая схема

На основании проведенных исследований предложена принципиальная технологическая схема производства медленно усвояемых комплексных удобрений на примере применения добавки сульфата калия, которая изображена на рис.2.

Для других вариантов процесса технологические схемы идентичны. В каждом из них учитываются особенности варианта.

ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс получения комплексных удобрений пролонгированного действия на основе азотнокислотного разложения апатита с использованием в технологическом процессе карбамида.

2. Изучено разложение апатита азотной кислотой с добавками сульфата калия, сульфата аммония, серной кислоты, фосфорной кислоты.

Установлено, что внесение некоторого количества сульфат-ионов позволяет снизить норму азотной кислоты до 85 - 90% от стехиометрической.

Показано, что внесение некоторого количества фосфорной кислоты до общего мольного отношения $CaO:H_3PO_4 = 1:1$ в системе дает возможность снизить норму азотной кислоты и увеличить концентрацию питательных веществ в удобрении.

3. Исследовано взаимодействие искусственной азотнокислотной вытяжки с карбамидом при мольном отношении в ней $CaO:H_3PO_4 = 1:1$, что соответствует разложению апатита 10 молями азотной кислоты и двумя молями фосфорной.

Изучено это взаимодействие для трех концентраций азотной кислоты 47, 35, 29%. Показано, что при всех концентрациях азотной кислоты вначале образуется нитрат карбамида и дигидрофосфат кальция, затем доля дигидрофосфата уменьшается и появляется гидрофосфат кальция. При очень большом количестве карбамида появля-

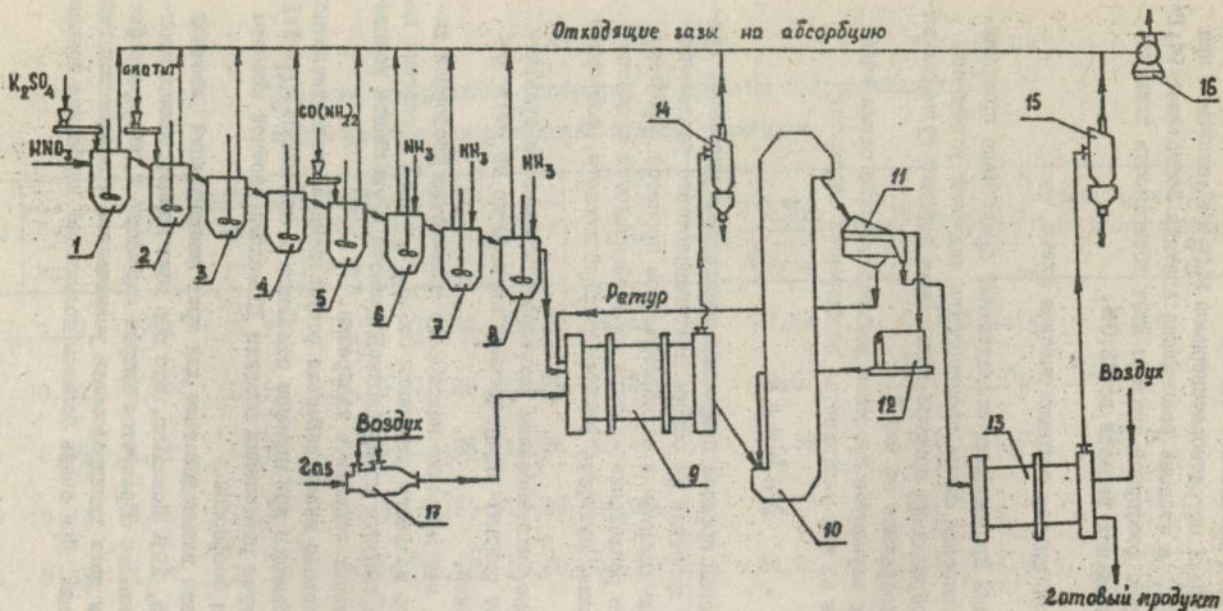


Рис.2. Схема производства сложных комплексных удобрений.

- 1,2,3,4,5,6,7,8 - реакторы; 9 - барабанный гранулятор-сушилка;
 10 - элеватор; 11 - грохот; 12 - дробилка; 13 - холодильник;
 14,15 - циклоны; 16 - центробежный насос; 17 - топка.

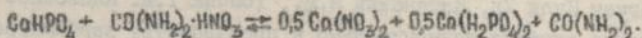
ется $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Установлено, что с уменьшением концентрации азотной кислоты этот переход твердых фаз наблюдается при большей дозировке карбамида.

4. Исследована аммонизация модельной пульпы, полученной в случае применения 10 молей 35% азотной кислоты, 2-х молей фосфорной и 5-ти молей карбамида.

Установлено, что с ростом степени аммонизации в твердой фазе уменьшается доля дигидрофосфата кальция и растет доля гидрофосфата. До значения $\text{pH} = 5,2$ сохраняется достаточно высокая степень разложения $\sim 94,2\%$, а доля цитратнорастворимой P_2O_5 от усвояемой составляет $92,5\%$, что указывает на возможность получения удобрения пролонгированного действия.

При аммонизации пульпы до $\text{pH} = 3,6 - 3,8$ в твердой фазе находится нитрат карбамида и некоторое количество гидрофосфата кальция. Исследована растворимость в системе $\text{CaH}_2\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 30°C . Показано, что удобрения, полученные таким способом, являются практически воднорастворимыми, т.к. при их растворении происходит реакция:



5. Изучено взаимодействие $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с карбамидом, т.к. применение добавок сульфат-ионов в производстве комплексных удобрений приводит к образованию сульфата кальция.

Показано, что при взаимодействии $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с карбамидом образуется воднорастворимое комплексное соединение $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. В присутствии карбамида повышается растворимость сульфата кальция.

6. Исследованы варианты технологических процессов производства комплексных удобрений на основе азотнокислотного разложения апатита с применением карбамида.

Установлено, что при использовании сульфата калия в качестве добавки и при аммонизации пульпы до $\text{pH} = 5$ можно получить бесхлорное медленно усвояемое удобрение, содержащее 76% P_2O_5 в цитратнорастворимой форме при степени разложения апатита, равной $95,5\%$.

Показано, что при использовании в качестве добавки серной кислоты или сульфата аммония аммонизацию пульпы можно осуществлять только до $\text{pH} = 4,5$.

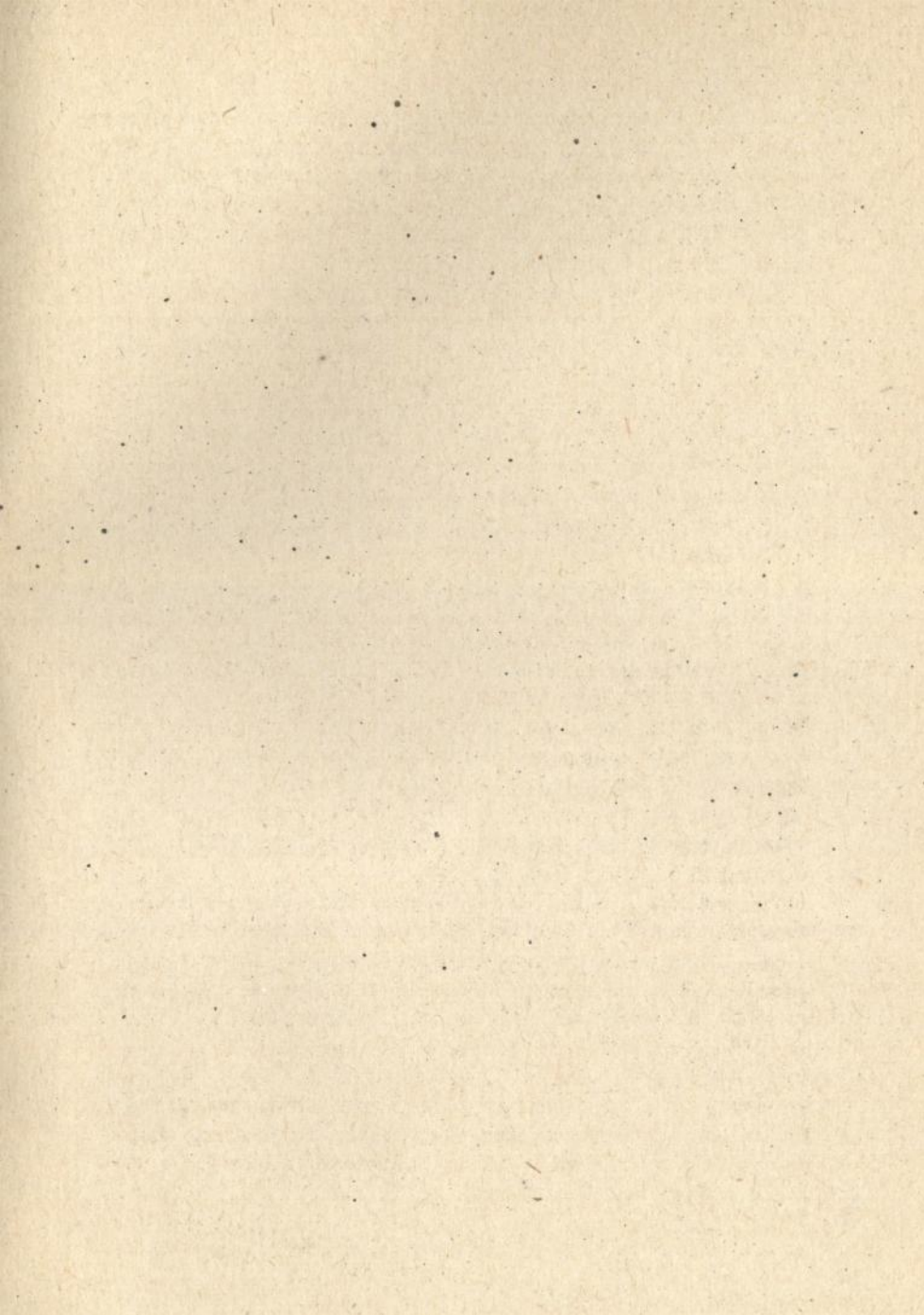
При этом доля цитратнорастворимой P_2O_5 от усвояемой соответственно равна 47,1% и 44,8%, а степень разложения 94,26% и 94,83%.

При внесении в процессе дополнительно фосфорной кислоты до мольного отношения $CaO:H_3PO_4 = 1:1$ аммонизацию удается провести до $pH = 4,25$. Доля цитратнорастворимой P_2O_5 от усвояемой составляет 34,6% а степень разложения 94,1%.

7. Разработаны варианты технологических схем получения комплексных удобрений по азотнокислотно-карбамидной технологии переработки апатита с высоким содержанием доли цитратнорастворимой P_2O_5 . Наиболее высокое значение этой величины равно 76,6% от усвояемой P_2O_5 может быть достигнуто при использовании добавки сульфата калия. Удобрения подобного вида относятся к пролонгированным. Увеличивается доля P_2O_5 , используемая растениями, что должно дать заметный экономический эффект.

Основные положения диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Нгуен Куок Ха, Каганский И.М., Томчик Т.Ф. Кислотное разложение апатита применительно к производству карбонитрофосфатов//Деп. в ГНТБ Украины 07.06.96, № III5, УК 93//
2. Нгуен Куок Ха, Каганский И.М., Томчик Т.Ф. Получение комплексных удобрений с медленно усвояемым фосфором//Деп.в ГНТБ Украины 10.01.94, № 64, УК 94//
3. Нгуен Куок Ха, Каганский И.М., Томчик Т.Ф. Взаимная растворимость гидрофосфата кальция и нитрата карбамида//Деп.в ГНТБ Украины 21.12.93, № 2520, УК 93//
4. Каганский И.М., Нгуен Куок Ха, Томчик Т.Ф. Получение комплексных удобрений с фосфором пролонгированного действия на основе азотнокислотной переработки апатита//VI Научно-технический семинар по фосфору "Наукові і матеріалознавчі проблеми хімії фосфору і його неорганічних сполук" ("Фосфор України-93"), Тези доповідей, Львів, 27-30 вересня 1993 р.
5. Нгуен Куок Ха, И.М.Каганский, Т.Ф.Томчик, А.А.Ганш. Получение комплексных удобрений азотнокислотно-карбамидным методом. Тезисы докладов межреспубликанской научно-технической конференции "Интенсификация процессов химической и пищевой технологии "Процессы-93", Ташкент, 1993, с.289.



AB 30.116