

## **ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКИХ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ ИЗ ФОСФОРИТОВОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ**

**Сабитова Фануза Салимовна**

студент Башкирского государственного университета, РФ, Республика Башкортостан, г. Уфа

**Шарипов Тагир Вильданович**

научный руководитель, ведущий инженер Башкирского государственного университета, РФ, Республика Башкортостан, г. Уфа

**Кинзябулатова Гульназ Садрихановна**

**Мустафин Ахат Газизьянович**

Современное сельское хозяйство невозможно представить без использования минеральных удобрений. Для поддержания плодородия почвы, развития и роста растений, получения высоких урожаев необходимы основные питательные элементы, как азот и фосфор.

Жидкие комплексные удобрения (ЖКУ) не пылят, не слеживаются, обладают свободной текучестью, на их качественные показатели не оказывают существенного влияния неблагоприятные климатические условия хранения. В процессе получения ЖКУ исключаются энергоемкие и громоздкие по аппаратурному оформлению технологические стадии, как гранулирование, сушка, пылеулавливание, абсорбция отходящих газов, классификация гранул и эксплуатация ретурного цикла.

Наиболее распространенным среди промышленно выпускаемых жидких форм удобрений являются азотно-фосфорные растворы, содержащие 10 % азота и 34 % фосфатов в пересчете на  $P_2O_5$  [1]. Технология получения ЖКУ марки 10—34 включает высокотемпературную аммонизацию суперфосфорной или полифосфорной кислоты с концентрацией 62—64 %  $P_2O_5$ , а высокое содержание питательных веществ обеспечивается наличием полиформ  $P_2O_5$ . Однако основными недостатками известного метода является использование дорогостоящих фосфорных кислот, значительное содержание примесей, а также несбалансированность состава ЖКУ по содержанию азота и фосфора.

Выпускалось жидкое комплексное удобрение, содержащее 8 % азота и 24 % фосфора в пересчете на  $P_2O_5$ . Удобрение производилось путем нейтрализации аммиаком продукционной экстракционной фосфорной кислоты с концентрацией 50—52 %  $P_2O_5$ . ЖКУ представляло собой суспензию, поэтому его применение было затруднено и ограничено. Данная марка отличалась повышенным содержанием примесей фтора и полуторных окислов и малой агрохимической эффективностью.

Общеизвестно, что внесение микроэлементов (МЭ) в почву способствует не только повышению урожайности, но и улучшает качество растительной продукции, предохраняет растения от ряда заболеваний. Введение МЭ в состав жидких комплексных удобрений позволяет избежать трудностей, обычно возникающих при внесении микроэлементов в гранулированные туки, обеспечивает равномерность их распределения в общей массе удобрения [2].

В последнее время широкое распространение получило выращивание растений в закрытом и полужакрытом грунтах, где применение ЖКУ высокого качества с малым содержанием

нежелательных примесей, наиболее оправдано.

Нами предложен способ получения жидкого комплексного удобрения [3], включающий нейтрализацию экстракционной фосфорной кислоты, полученной из фосфоритов Каратау, раствором карбамида при температуре 95—98°C с получением азотно-фосфорного питательного раствора, содержащего 12—16 % азота и 12—16 %  $P_2O_5$  [3]. При этом карбамид берут в мольном соотношении карбамид:  $H_3PO_4$ , равном 1,75—2,5:1, процесс нейтрализации ведут в присутствии кальцийсодержащего реагента, до достижения рН нейтрализованной суспензии 6,5—7,0. Отделяют образовавшийся осадок и получают питательный раствор плотностью 1,22—1,28 г/см<sup>3</sup>. В кислой среде при повышенной температуре происходит разложение карбамида с образованием аммиака и углекислого газа. Аммиак нейтрализует фосфорную кислоту с образованием моно- и диаммонийфосфата, а соединения железа, алюминия, фтора выделяются в твердую фазу в виде осадка. Процесс получения базового раствора комплексного удобрения занимает 6—8 часов. Полученное ЖКУ представляет собой раствор карбоаммофосфата, содержащий незначительное количество примесей железа, алюминия, фтора.

Целью данной работы является изучение распределения компонентов между твердой и жидкой фазой, определение оптимальных условий процесса для получения питательного раствора с минимальным содержанием примесей, а также изучение растворимости солей микроэлементов в базовом питательном растворе.

В лабораторных опытах использовали экстракционную фосфорную кислоту по ТУ 2121-342-00209438-01, полученную из фосфоритов Каратау, следующего состава: 40,4 %  $P_2O_5$ , 2,8 %  $SO_3$ , 1,3 % F, 0,06 % Ca, 0,84 % Mg, 0,83 %  $Fe_2O_3$  и 1,3 %  $Al_2O_3$  производства ОАО «Мелеузовские минеральные удобрения, а также — карбамид марки Б по ГОСТ 2081 производства ОАО «Газпромнефтехим Салават». В качестве кальцийсодержащего реагента применяли известняк или фосфогипс — отход производства ЭФК, состоящий в основном из сульфата кальция. Установлено, что оптимальными условиями получения базового азотно-фосфорного питательного раствора являются: расход кальцийсодержащего реагента в массовом соотношении кальций: фтор, равным 1:2, проведение реакции нейтрализации до достижения рН среды до 5,0—5,9 и выделение образовавшегося осадка и последующее продолжение процесса нейтрализации до достижения нейтральности среды ЖКУ. Полученный базовый питательный раствор характеризуется содержанием в %: 12—16 N, 12—16  $P_2O_5$ , 0,01 Fe, 0,02 Al, 0,02 % Ca, 0,15 Mg и не более 0,01 % F. В процессе синтеза ЖКУ выделение образовавшегося осадка при достижении рН среды 5,0—5,9 обеспечивает глубокую степень очистки питательного раствора от примесей фтористых соединений и полуторных окислов. Именно в этих условиях достигается минимальная растворимость в питательном растворе фтористых солей и соединений железа и алюминия.

Железо и алюминий переходят в осадок в виде малорастворимых фосфатов  $FePO_4$ ,  $AlPO_4$ , а фтористые соединения — в виде фторидов кальция и магния  $CaF_2$ ,  $MgF_2$ . Установлено, что в твердую фазу переходит в среднем 96 % фтористых соединений, 95 % железа и 94 % алюминия, 41 % кальция и 69 % магния.

Использование карбамида в качестве азотсодержащего нейтрализующего реагента позволяет получить удобрение с уравновешенным содержанием азота и фосфора, при этом оно содержит азот в аммонийной и амидной формах. Регулируя мольное отношение карбамид:  $H_3PO_4$ , в пределах 1,75—2,5:1, можно получить ЖКУ с массовым соотношением питательных веществ N:  $P_2O_5$  в интервале 0,84—1,25:1. Жидкое комплексное удобрение с плотностью 1,23—1,24 г/см<sup>3</sup> содержит по 15 % азота и фосфатов в пересчете на  $P_2O_5$ , имеет температуру застывания, равную минус 22—23°C и вязкость в пределах 4,55—4,6 сст. и представляет собой гомогенный раствор.

Результаты лабораторных исследований показали, что базовый питательный раствор способен растворять определенные количества солей микроэлементов и при этом сохранять стабильность, без образования осадка при хранении. Определено, что базовый питательный раствор способен растворять значительное количество молибдата аммония (4,0 г в 100 г раствора или 2 % в пересчете на содержание молибдена), борную кислоту (12,8 г в 100 г раствора или 2 % в пересчете на бор) и малое количество сернокислых солей микроэлементов.

Например, в 100 г базового питательного раствора растворяется не более 0,35 г медного купороса, не более 0,3 г сульфата кобальта, 0,08 г сульфата цинка, не более 0,05 г сульфата марганца. Также в 100 г питательного раствора при температуре 25°C растворяется 0,1 г сульфата магния  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ . В питательном растворе не растворяются магнезит  $MgO$ , доломит  $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ , а введение сульфата железа  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  вызывает немедленное выпадение осадка.

Улучшение растворения солей микроэлементов в питательном растворе достигается при их растворении совместно с комплексообразователями. Например, при применении трилона Б, взятого в мольном соотношении 1:1 к микроэлементу, растворимость соединений резко возрастает. Например, в 100 г питательного раствора растворяется 5,7 г  $MgO$  в смеси с трилоном (2,7 % в пересчете на  $MgO$ ), 4,5 г  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (0,44 % в пересчете на Fe). В аналогичных условиях растворяется 24 г медного купороса (4,9 % в пересчете на Cu), 30,5 г сернокислого кобальта (2,1 % Co), 6,0 г сернокислого марганца (0,5 % Mn) и 10,1 г сернокислого цинка (0,9 % Zn).

Питательный раствор способен дополнительно растворять буру и борную кислоту до содержания 1,0 % в пересчете на бор без изменения фазового состава удобрения при длительном хранении.

Выбрано следующее оптимальное содержание МЭ в ЖКУ, в %: 0,04 бора, 0,04 меди, 0,02 марганца, 0,01 цинка, 0,005 молибдена, 0,002 кобальта и 0,002 иода. При этом в качестве солей МЭ рекомендовано использовать: буру  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  или борную кислоту  $H_3BO_3$ , медный купорос  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , сернокислый марганец  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ , сернокислый цинк  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , молибдат аммония  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 7H_2O$ , сернокислый кобальт  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  и калий иодистый KI. Соли микроэлементов вносили в питательный раствор с нейтральным показателем pH среды (6,5—7,0). Соли меди, марганца, цинка, кобальта вводили в виде раствора с трилоном Б, взятого в количестве 0,2 %.

Таким образом, предлагаемая технология позволяет производить уравновешенные азотно-фосфорные питательные растворы с высоким содержанием макроэлементов и возможностью регулирования присутствия солей микроэлементов в широких пределах.

### Список литературы:

1. Кочетков В.Н., Андреев М.В., Янкин В.М. и др. / Производство жидких комплексных удобрений марки 10-34-0 // Химическая промышленность — 1980. № 2. — С. 37—38.
2. Ершова С.М., Ефимова Л.В., Зарубина В.А. и др. / Растворимость микроэлементов в жидких комплексных удобрениях // Химическая промышленность — 1980. № 9. — С. 30—31.
3. Шарипов Т.В., Мустафин А.Г., Кинзябулатова Г.С. и др. Способ получения жидких комплексных удобрений. Патент РФ 2510626. Опубл. 10.04.2014. Бюл. № 10. — 4 с.