

# ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 66.067.12:661.333]+542.8

**Золотарьова О.В.**

Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля

## ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРЕРОБКИ ФІЛЬТРОВОЇ РІДИНИ СОДОВОГО ВИРОБНИЦТВА

*Стаття присвячена можливості кооперації двох крупнотоннажних виробництв – содового і суперфосфатного. У такому органічному зв'язку відхід одного виробництва (фільтрова рідина содового виробництва) може стати сировиною (нейтралізатором, амонізатором) іншого (суперфосфатного). Пропонується технологія одержання подвійного (азотно-фосфорного) добрива. Карбонат і гідрокарбонат амонію та натрію, сульфід натрію, які входять до складу фільтрової рідини, можуть замінити аміак, що використовується для нейтралізації вільної кислотності простого суперфосфату.*

**Ключові слова:** содове виробництво, фільтрова рідина, простий суперфосфат, аміак, азотно-фосфорне добриво, метод потенціометрії.

**Постановка проблеми.** Для переробки великої кількості фільтрової рідини в продукт народного господарства необхідний крупний споживач. Ним може бути сільське господарство, що споживає значну кількість добрив. Застосування хлористого амонію, який можливо отримати з фільтрової рідини, обмежене через наявність у ньому іону хлору і низький вміст поживної речовини – азоту (24–25%) [6].

Суперфосфат є найбільш розповсюдженим і універсальним фосфорним добривом, що ефективно використовується під будь-які культури і на всіх видах ґрунтів. Суперфосфат одержують розкладанням апатитового концентрату сірчаною кислотою. Більша частина фосфору в суперфосфаті міститься у вигляді водорозчинного  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  і вільної фосфорної кислоти. Висока кислотність суперфосфату викликає серйозні складнощі у його транспортуванні і застосуванні, оскільки він має погані фізичні властивості і значну хімічну агресивність.

Найбільш ефективними способами покращення властивостей простого суперфосфату є: а) нейтралізація вільної фосфорної кислоти додаванням карбонату кальцію, кісткового борошна і т. д.; б) обробка суперфосфату газоподібним або рідким аміаком або рідкими аміакатами, тобто амонізація суперфосфату. Нейтралізація вільної

кислотності аміаком є найбільш ефективним способом покращення його властивостей, оскільки дає можливість отримувати подвійне добриво, яке, крім фосфору, містить і азот [6].

Основною ідеєю нашого дослідження є заміна аміаку, що використовується для амонізації простого суперфосфату, карбонатом і гідрокарбонатом амонію та натрію, сульфідом натрію, які входять до складу фільтрової рідини содового виробництва.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Проблеми переробки фільтрової рідини содового виробництва розглядалися у роботах В.І. Молчанова, О.Я. Лобойко, Є.О. Михайлової, А.І. Посторонко та інших вчених. Однак і сьогодні під час проведення експерименту можливість кооперації двох крупнотоннажних виробництв – содового і суперфосфатного – викликає багато питань.

**Постановка завдання.** Метою дослідження є можливість використання фільтрової рідини содового виробництва для нейтралізації й амонізації простого суперфосфату, який є дуже кислим добривом ( $\text{pH} \approx 2,5$ ).

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Експериментальна установка складається зі збірника фільтрової рідини, бункера простого суперфосфату, змішувача. Змішувач обладнаний механічною мішалкою, що обертається з частотою

150 об/хв. Кришка змішувача має три штуцери: два для подачі фільтрової рідини і простого суперфосфату й один для відведення газів, що виділяються. До останнього приєднана трубка, по якій утворені гази  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{S}$  надходять у тягу.

Суперфосфат і фільтрова рідина подаються у змішувач одночасно, змішуються протягом 5 хв. У процесі змішування відбирається проба пульпи для визначення рН. Після закінчення перемішування утворена пульпа переноситься в склянку і поміщається до сушильної шафи, в якій підтримується температура  $105^\circ\text{C}$ . За цієї температури амонізований суперфосфат витримується протягом 1 год. Після цього склянку охолоджують і зважують. Амонізований суперфосфат подрібнюють, визначають вихід продукту і вміст поживних елементів.

*Визначення рН.* Для вивчення зміни активної концентрації іонів водню під час взаємодії був використаний метод потенціометрії, заснований на точному вимірюванні електродного потенціалу і знаходженні за рівнянням Нернста активності потенціаловизначального іону в розчині [2]. Визначення проводилися на потенціометрі Р-307 зі скляним індикатором.

*Визначення загального азоту.* Визначення загального азоту здійснювалося за ГОСТом 30181.9-94 «Удобрения минеральные. Метод определения массовой доли общего азота в сложных удобрениях» [5].

Проби переносять у реакційну колбу, додають  $35\text{ см}^3$  дистильованої води, витримують протягом 10 хв, періодично злегка помішуючи вміст до розчинення всіх нітратів, потім додають порошок хрому масою 1,2 г (результат зважування записують із точністю до другого десяткового знака),  $7\text{ см}^3$  соляної кислоти і витримують колбу протягом 5–10 хв за температури навколишнього повітря. Потім колбу нагрівають протягом 4–5 хв на колбонагрівачі, відрегульованому таким чином, щоб  $250\text{ см}^3$  води з початковою температурою  $25^\circ\text{C}$  закипали протягом 7–7,5 хв.

Гідроліз амідного азоту проводять таким чином: колбу з аналізованою пробкою поміщають до витяжної шафи, вносять у колбу кілька «кіпелок», обережно додають  $10\text{ см}^3$  концентрованої сірчаної кислоти, закривають колбу порожнистою грушоподібною скляною пробкою і встановлюють на колбонагрівачі, відрегульованому таким чином, щоб  $250\text{ см}^3$  води з початковою температурою  $25^\circ\text{C}$  закипали протягом 20–30 хв. Вміст колби доводять до легкого кипіння і кип'ятять до повного припинення виділення білої пари, після

цього кип'ятять ще протягом 15 хв. Потім колбі дають охолонути, обережно додають  $250\text{ см}^3$  дистильованої води і знову охолоджують до температури навколишнього повітря.

У разі інтенсивного піноутворення зменшують нагрів. Після припинення утворення піни нагрів збільшують до кипіння і кип'ятять до повного припинення виділення щільних парів сірчаної кислоти, після чого вміст злегка перемішують і кип'ятять ще протягом 60 хв. Після закінчення нагрівання вміст колби охолоджують, обережно додають  $250\text{ см}^3$  дистильованої води і знову охолоджують до температури навколишнього повітря [3].

Збирають прилад для відгонки аміаку.

Перед з'єднанням у приймач додають розчин сірчаної кислоти. Об'єм і концентрація сірчаної кислоти залежать від маси загального азоту в наважці і визначаються за таблицею.

Потім додають у приймач 4–5 крапель розчину змішаного індикатора і такий об'єм дистильованої води, щоб барботер був закритий рідиною.

Після цього в крапельну воронку поміщають  $100\text{ см}^3$  розчину, що містить  $400\text{ г/дм}^3$  гідроксиду натрію, й обережно вводять цей розчин у реакційну колбу. Потім закривають кран, залишивши в крапельній воронці близько  $2\text{ см}^3$  розчину, і додають в неї  $30\text{ см}^3$  води. Після припинення бурхливої реакції в реакційній колбі поступово підсилюють нагрівання, доводять вміст колби до інтенсивного кипіння і кип'ятять розчин доти, поки не відгониться близько  $150\text{ см}^3$ .

Потім перевіряють відсутність аміаку в конденсаті. Для цього від'єднують приймач, обмивають кінець барботера, зливаючи промивні води в приймач, набирають у пробірку близько  $1\text{ см}^3$  дистилату і визначають повноту відгонки аміаку, додаючи кілька крапель реактиву Несслера (за відсутності аміаку не повинно з'являтися жовтого забарвлення) або за допомогою індикаторного паперу (значення рН 6–7). За великого значення рН відгонку продовжують, перевіряючи кожні 10 хв відсутність аміаку в конденсаті, як це зазначено вище. Після закінчення відгонки видаляють джерело тепла. Краплевловлювач від'єднують від холодильника і промивають холодильник, розширювач і зовнішню стінку вивідної трубки дистильованою водою, збираючи промивну воду в приймач.

Надлишок сірчаної кислоти відтитрують розчином гідроксиду натрію ( $0,1\text{ моль/дм}^3$ ) в присутності змішаного індикатора до зміни забарвлення від фіолетового до зеленого.

Одночасно проводять контрольний дослід у тих же умовах і з тією ж кількістю реактивів, але без аналізованої проби, застосовуючи розчин сірчаної кислоти з молярною концентрацією 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. Різниця між об'ємом розчину сірчаної кислоти й об'ємом розчину гідроксиду натрію, витраченого в контрольному досліді, не повинна перевищувати 1 см<sup>3</sup>, в іншому разі перевіряють реактиви, у першу чергу порошок хрому.

*Визначення фосфору (в перерахунку на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).* Відповідно до ГОСТу 20851.2-75 «Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов», фосфор, залежно від його форм, екстрагували таким чином:

- водорозчинну форму – водою;
- цитратнорозчинну – розчином лимонної кислоти;
- важкорозчинну форму – розчином соляної кислоти.

В екстрактах фосфор визначали ваговим способом згідно з ГОСТом 20851.2-75 «Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов».

*Виділення фосфатів соляною кислотою.* 1 г наважки переносять у конічну колбу ємкістю 250–300 см<sup>3</sup>, змочують 5–10 см<sup>3</sup> води і додають 30 см<sup>3</sup> розчину 20%-ої соляної кислоти і води до об'єму 50 см<sup>3</sup>. Колбу накривають годинниковим склом і нагрівають спочатку повільно, а потім доводять до кипіння і повільно кип'ятять 60 хв, постійно перемішуючи скляною паличкою і додаючи воду в процесі випарювання води до об'єму 50 см<sup>3</sup>.

Після кип'ятіння розчин розбавляють вдвічі і переносять разом з осадом у мірну колбу на 250 см<sup>3</sup>. Після охолодження до кімнатної температури об'єм доводять до мітки водою, перемішують і фільтрують, перші порції фільтрату відкидаючи [5].

*Виділення фосфатів лимонною кислотою.* 2 г проби переносять у колбу Штохмана, заливають 250 см<sup>3</sup> 2%-го розчину лимонної кислоти і відразу перемішують, щоб запобігти утворенню грудочок. Колбу закривають пробкою, встановлюють на ротаційний апарат і перемішують протягом 30 хв.

Потім доливають вміст колби водою до мітки, перемішують і фільтрують через фільтр, відкидаючи перші порції фільтрату.

*Виділення фосфатів водою.* 4 г проби переносять у мірну колбу на 500 см<sup>3</sup>, доливають 400 см<sup>3</sup> води і відразу перемішують, щоб запобігти утворенню грудочок. Колбу закривають пробкою, встановлюють на ротаційний апарат і перемішують протягом 30 хв.

Потім доливають вміст колби водою до мітки, перемішують і фільтрують через фільтр, відкидаючи перші порції фільтрату.

*Визначення фосфатів гравіметричним магnezіальним методом.* У стакан місткістю 400 см<sup>3</sup> відбирають об'єм екстракту, додають 20 см<sup>3</sup> розчину соляної кислоти (1 : 1) і кип'ятять протягом 20 хв, після чого охолоджують. Далі до аналізованого розчину додають 10 см<sup>3</sup> лимоннокислого амонію і нейтралізують 10%-им розчином аміаку в присутності фенолфталеїну. Потім повільно доливають, перемішуючи, 35–50 см<sup>3</sup> магnezіальної суміші, а за 10–15 хв доливають 20 см<sup>3</sup> 25%-го розчину аміаку. Вміст стакану перемішують ще 30 хв, а потім витримують у спокої 4 год. Відстояну рідину декантують через фільтр «синя стрічка», осадок кількісно переносять на фільтр, промивають зі склянки порціями 8–10 см<sup>3</sup> 2,5%-го розчину аміаку. Осад на фільтрі промивається 3–4 рази.

Фільтр з осадом переміщують у попередньо прожарений до постійної маси тигель, знезолюють із доступом повітря за температури 700–800°C і прожарюють в муфельній печі за 1000–1050°C протягом 20–30 хв, потім тигель з осадом охолоджують в ексікаторі 40–60 хв і зважують.

Одночасно проводять контрольний дослід у тих же умовах і з тією ж кількістю реактивів у двох паралельних визначеннях, але без аналізованого розчину [4].

Важливо відзначити, що отримані після замішування системи за умови близьких співвідношень вихідних речовин (1 : 1) становлять масу, яка мажеться й утворює грудочки, що може бути використане для грануляції продукту під час сушки. У дослідях № 1–5 (партія I) за співвідношення вихідних речовин 0,5 : 1,0 отримується система з невеликою кількістю рідкої фази, система легко гранулюється і швидко висихає.

Дуже важливою обставиною є те, що наявність у сирій масі гіпсу дає порівняно рихлі структури, які мають велику питому поверхню. Це збільшує випаровування вологи і сушку, особливо з перемішуванням продукту. За зовнішнім виглядом отриманий амонізований суперфосфат є гранулами розміром від 0,5 до 2–3 мм з деякою часткою пилоподібних часток.

Значний інтерес представляє вихід продукту на одиницю витраченого суперфосфату. Використання фільтрової рідини для амонізації суперфосфату підвищує вихід продукту: за співвідношення 1 вагової частини суперфосфату на 1 об'ємну частину фільтрової рідини – на 43%; за співвідношення 1 : 2 – на 61%, за співвідношення 1 : 3 – в 2 рази.

Із цих хімічних аналізів амонізованого суперфосфату видно, що у разі збільшення співвідно-

шення фільтрової рідини (в об'ємних одиницях) на 1 вагову частину простого суперфосфату в інтервалі від 0,1 до 0,5 значення рН амонізованого суперфосфату підвищилося від 2,5 до 2,84, що відповідає утворенню  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . Вміст вільного  $\text{P}_2\text{O}_5$  зменшується з 6,1% мас (у вихідному суперфосфаті) до 0,23% мас за 0,4 об'ємних частин фільтрової рідини на 1 вагову частину суперфосфату і до 0% за 0,5 об'ємних частин фільтрової рідини на 1 вагову частину суперфосфату. Збільшення загального азоту досягло 3% мас за вмісту його в фільтровій рідині 5,3% мас і повної відсутності в простому суперфосфаті [1].

Вміст водорозчинного  $\text{P}_2\text{O}_5$  в отриманому добриві зменшується відповідно до теоретичного розрахунку (т). Експериментально отримані (е) значення цієї форми є близькими до теоретично очікуваних. Ще більш близьким до теоретичного розрахованого є експериментально знайдений вміст  $\text{P}_2\text{O}_5$  засвоюваної форми в інтервалі співвідношень фільтрова рідина : суперфосфат = 0,5 : 1.

Співвідношення  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{водн.}} / \text{P}_2\text{O}_{5\text{заг.}}$  не знизилася нижче 0,86, а  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{водн.}} / \text{P}_2\text{O}_{5\text{засв.}}$  склало 0,924 за 0,941 у вихідному суперфосфаті. Співвідношення  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{засв.}} / \text{P}_2\text{O}_{5\text{заг.}}$  за 10–30% фільтрової рідини перебувало на тому ж рівні, що й у вихідному суперфосфаті (0,953–0,954) і лише за 50% фільтрової рідини знизилася до 0,932 за теоретично очікуваного 0,953 [1].

Дослідами встановлено, що найкращі результати, з погляду нейтралізації суперфосфату, отримані за співвідношення суперфосфат : фільтрова рідина від 0,5 : 1.

**Висновки.** З дослідження можна зробити такі висновки:

1. Наявні способи переробки фільтрової рідини не дозволяють повністю ліквідувати рідкі відходи содового виробництва, оскільки вимагають дорогої апаратури через агресивні середовища, утворюють відходи другого складу та ін.

2. Карбонат і гідрокарбонат амонію та натрію, сульфід натрію, які входять до складу фільтрової

рідини, можуть замінити аміак, що використовується для нейтралізації вільної кислотності простого суперфосфату.

3. Досліджена можливість одержання подвійного добрива (NP) обробкою простого суперфосфату фільтровою рідиною содового виробництва. За результатами дослідження встановлено:

– співвідношення  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{засв.}} / \text{P}_2\text{O}_{5\text{заг.}}$  за 10–30% фільтрової рідини перебувало на тому ж рівні, що й у вихідному суперфосфаті (0,953–0,954) і лише за 50% фільтрової рідини знизилася до 0,932 за теоретично очікуваного 0,953;

– сума поживних речовин до співвідношення фільтрова рідина: суперфосфат 1 : 1, досягаючи більше 22% мас у перерахунку на суху речовину, практично залишається постійною.

4. Отримані експериментальні дані підтверджують можливість кооперації двох крупнотоннажних виробництв – содового і суперфосфатного. У такому органічному зв'язку відхід одного виробництва (фільтрова рідина содового виробництва) може стати сировиною (нейтралізатором, амонізатором) іншого (суперфосфатного). Пропонувана технологія дасть можливість одержувати подвійне (азотно-фосфорне) добриво.

5. Зі збільшенням співвідношення фільтрової рідини (в об'ємних одиницях) на 1 вагову частину простого суперфосфату в інтервалі від 0,1 до 0,5 значення рН амонізованого суперфосфату підвищилося від 2,5 до 2,84, що відповідає утворенню  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ; вміст вільного  $\text{P}_2\text{O}_5$  зменшується з 6,1% мас (у вихідному суперфосфаті) до 0,23% мас за 0,4 об'ємних частин фільтрової рідини на 1 вагову частину суперфосфату і до 0% за 0,5 об'ємних частин фільтрової рідини на 1 вагову частину суперфосфату.

6. Вихід продукту збільшується за співвідношення 1 вагової частини суперфосфату на 1 об'ємну частину фільтрової рідини на 43%; за співвідношення 1 : 2 – на 61%, за співвідношення 1 : 3 – в 2 рази.

7. Співвідношення  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{водн.}} / \text{P}_2\text{O}_{5\text{заг.}}$  не знизилася нижче 0,86, а  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{водн.}} / \text{P}_2\text{O}_{5\text{засв.}}$  склало 0,924 за 0,941 у вихідному суперфосфаті.

#### Список літератури:

1. Колосова Н.В., Золотарьова О.В. Способ утилизации основного отхода производства кальцинированной соды. Chemistry and chemical technology: materials of the XIII International scientific and practical conference «Conduct of modern science – 2017». England, Sheffield, 2017. С. 97–100.
2. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Физико-химические (инструментальные) методы анализа: учеб. пособ. Москва, 1970. Т. 3. 472 с.
3. Пат. 2495824 Российская Федерация, МПК C01C 1/16, C01C 1/28. Способ получения хлористого аммония / Мухаметов А.А., Мустафин А.Г., Воронин А.В., Садыков Н.Б.; заявитель и патентообладатель Мустафин А.Г. № 2012101375/5; заявл. 13 января 2012 г.; опубл. 20 июля 2013 г., Бюл. № 29.

4. Посторонко А.И. Физико-химическое исследование по переработке отходов содовой промышленности в минеральные удобрения и наполнители: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.01. Киев, 1986. 189 с.
5. ГОСТ 20851.2-75. Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов. Москва, 1976. 37 с.
6. Шокин И.Н., Крашенинников С.А. Технология соды: учеб. пособ. Москва. 1975. 288 с.

#### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ ФИЛЬТРОВОЙ ЖИДКОСТИ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

*Статья посвящена возможности кооперации двух крупнотоннажных производств – содового и суперфосфатного. В такой органической связи выход одного производства (фильтровой жидкости содового производства) может стать сырьем (нейтрализатором, аммонизатором) другого (суперфосфатного). Предлагается технология получения двойного азотно-фосфорного удобрения. Карбонат и гидрокарбонат аммония и натрия, сульфид натрия, которые входят в состав фильтровой жидкости, могут заменить аммиак, который используется для нейтрализации свободной кислоты простого суперфосфата.*

**Ключевые слова:** содовое производство, фильтровая жидкость, простой суперфосфат, аммиак, азотно-фосфорное удобрение, метод потенциометрии.

#### **PHYSICO-CHEMICAL STUDY ON PROCESSING THE FILTERED LIQUID OF SODA PRODUCTION**

*The article focuses on the possibility of co-operation of two large-scale manufacturers – soda and superphosphate. In such an organic connection, the waste of one production (filtered liquid of soda production) can become a raw material (neutralizer, ammonizer) of another (superphosphate) one. It is proposed the technology to produce double (nitrogen and phosphorus) fertilizer. Carbonate, ammonium and sodium bicarbonate, sodium sulfide that are part of the filtered fluid can replace ammonia, which is used to neutralize the free acidity of the simple superphosphate.*

**Key words:** soda production, filtered liquid, simple superphosphate, ammonia, nitrogen and phosphorus fertilizer, method of potentiometry.