

На правах рукописи

Федотов Павел Сергеевич

**Гибкая технология сложных серосодержащих
фосфорно-калийных удобрений**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2016

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» и в лаборатории технологии удобрений АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени профессора Я.В. Самойлова»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Петропавловский Игорь Александрович,
профессор кафедры технологии неорганических веществ
и электрохимических процессов
РХТУ им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Пойлов Владимир Зотович,
заведующий кафедрой «Химические технологии»
ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский
политехнический университет»

кандидат технических наук,
Кондаков Дмитрий Феликсович,
старший научный сотрудник лаборатории синтеза функ-
циональных материалов и переработки минерального
сырья ФГБУН «Институт общей и неорганической хи-
мии им. Н.С. Курнакова РАН»

Ведущая организация: **ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-
технологический университет»**

Защита состоится «21» декабря 2016 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 212.204.05 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в Актовом зале им. А.П. Бородина.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте университета <http://diss.muctr.ru/author/158/>.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.05

О.В. Яровая

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Оптимальное соотношение основных питательных элементов ($N:P_2O_5:K_2O$), вносимых в почву в виде удобрений, для выращиваемых в Российской Федерации сельскохозяйственных культур составляет 1,0:0,9:0,7. До 1990 г. оно имело значение 1,0:0,9:0,6, близкое к научно обоснованному, однако затем, в результате произошедших экономических преобразований, одновременно со значительным сокращением объемов внесения удобрений соотношение питательных элементов изменилось в сторону увеличения доли азота. В 2000 г. доля фосфора и калия в потребляемых в Российской Федерации удобрениях достигла минимального значения (1,0:0,2:0,2) и в последующие годы практически не изменилась.

В результате сложившегося отрицательного баланса по фосфору и калию назрела острая необходимость восполнения дефицита этих элементов для сохранения плодородия почв. Одним из инструментов для покрытия указанного дефицита могут выступать фосфорно-калийные удобрения, однако в настоящее время в Российской Федерации эти удобрения в промышленных масштабах практически не производятся, поскольку известные способы либо экономически не эффективны, либо не позволяют получать продукт, удовлетворяющий потребителей по качеству.

В связи с этим представляется целесообразным проведение исследований по поиску и разработке новой, по возможности гибкой технологии сложных гранулированных фосфорно-калийных удобрений с использованием доступных сырьевых источников – неупаренной экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), серной кислоты, конверсионного мела и хлористого калия. Гибкость технологии важна ввиду динамичности рынка сложных удобрений и постоянно меняющегося спроса на удобрения с различным соотношением питательных элементов. Наиболее рациональным представляется решение этой задачи путем использования возможности быстрого перевода технологического процесса на выпуск различных марок удобрений без существенных изменений в схеме и оборудовании за счет изменения соотношения исходных реагентов либо замены исходных реагентов на альтернативные.

В предлагаемой работе приведены результаты физико-химических и технологических исследований по получению фосфорно-калийных серосодержащих удобрений (PKS-удобрений).

Цель настоящей работы заключалась в разработке гибкой технологии сложных гранулированных фосфорно-калийных серосодержащих удобрений с применением доступных сырьевых компонентов.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Исследование процесса синтеза PKS-удобрений различного состава.
2. Изучение влияния основных технологических параметров на фазовый и химический состав продуктов, а также на физико-механические свойства гранул.
3. Изучение влияния основных технологических параметров на реологические свойства реакционных пульп, образующихся в процессе получения PKS-удобрений.
4. Разработка альтернативных путей получения PKS-удобрений с использованием различных сырьевых компонентов и изучение их влияния на основные параметры процесса, состав продукта и физико-механические свойства гранул.
5. Разработка технологической схемы процесса и проведение опытно-промышленных испытаний по получению PKS-удобрений. Определение агрохимической эффективности полученных продуктов.

Научная новизна

1. Установлено влияние соотношения исходных реагентов на химический и фазовый состав PKS-удобрений различных марок и их основные физико-механические свойства.
2. Впервые экспериментально получены зависимости влияния влажности пульп, температуры и степени нейтрализации смеси ЭФК и серной кислоты мелом на реологические свойства реакционных пульп, образующихся в процессе получения PKS-удобрений.
3. Установлено, что минимальное значение влажности реакционных пульп определяется реологическими свойствами нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп до введения в них хлористого калия.
4. Предложена математическая модель для расчета вязкости нейтрализованных

фосфатно-сульфатных пульп в зависимости от основных факторов, влияющих на указанный параметр.

5. Предложено описание химических превращений, протекающих в интервале температур 90-150°C в многокомпонентных системах, образующихся в процессе получения PKS-удобрений на стадиях гранулирования и сушки гранул, и приводящих к образованию неусвояемых пирофосфатов кальция. Показано, что введение хлористого калия способствует протеканию указанных превращений при более низких значениях температуры (130-140°C), по сравнению с системами без хлористого калия (выше 150°C).

Практическая значимость работы

1. Определены технологические параметры стадий нейтрализации смеси кислот конверсионным мелом, гранулирования и сушки продуктов.

2. Установлены минимальные значения влажности реакционных пульп, при которых обеспечивается их подвижность на всех стадиях технологического процесса.

3. Экспериментально исследована и технологически оценена возможность использования альтернативных сырьевых компонентов для получения PKS-удобрений по разработанному способу.

4. Обоснована и разработана технологическая схема процесса получения фосфорно-калийных серосодержащих удобрений.

5. Составлены и выданы исходные данные для проектирования цеха по производству гранулированных PKS-удобрений производительностью 100 тыс. тонн физической массы в год. Проведена промышленная реализация разработанной технологии в ЗАО «Метахим», подтвердившая данные лабораторных исследований.

Положения, выносимые на защиту

1. Параметры технологического режима стадий нейтрализации смеси ЭФК и серной кислоты мелом, гранулирования и сушки гранул, обеспечивающие получение PKS-удобрений с высокими потребительскими качествами.

2. Фазовый и химический состав промежуточных и конечных продуктов, образующихся на отдельных стадиях процесса получения PKS-удобрений.

3. Реологические свойства суспензий, образующихся на отдельных стадиях процесса получения PKS-удобрений, и минимальные значения влажности, обеспечивающие их подвижность.

4. Математическое описание реологических свойств нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп, которое позволяет рассчитать значение вязкости задаваясь массовым соотношением $P_2O_5 : S$ в пульпе, влажностью и нормой мела в пределах изученных интервалов.

5. Технологическая схема процесса получения PKS-удобрений, результаты промышленных испытаний и реализации разработанной технологии.

Апробация работы

Результаты настоящей работы докладывались на VI международной научно-практической конференции «Научные перспективы XXI века. Достижения и перспективы нового столетия» (г. Новосибирск, 14-15 ноября 2014 г.), IV международной заочной научно-практической конференции «Актуальные направления научных исследований: от теории к практике» (г. Чебоксары, 02 апреля 2015 г.), международной научно-практической конференции «Современные тенденции в производстве и применении фосфорсодержащих удобрений и неорганических кислот» (г. Москва, 26 мая 2015 г.).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 7 научных статей, в том числе 3 статьи в изданиях, рекомендуемых ВАК, получено 2 патента на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Работа изложена на 120 страницах машинописного текста, включает 31 рисунок и 17 таблиц. Список литературы содержит 90 работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, приведены научная новизна и практическая значимость. Сформулированы положения, выносимые на защиту.

1. Литературный обзор

В первой главе показано значение РК- и PKS-удобрений для сельского хозяйства, проведен анализ основных известных технологий получения фосфорно-калийных удобрений. Отмечено, что все рассмотренные технологии обладают в той или иной мере существенными недостатками, ограничивающими возможность их промышленной реализации.

Проведен физико-химический анализ процесса получения PKS-удобрений, который позволил установить примерный фазовый состав продуктов и возможность протекания различных взаимодействий между исходными веществами.

Приведена классификация жидких систем по их реологическим свойствам и обзор основных работ по изучению реологических свойств реакционных пульп, образующихся в процессе получения минеральных удобрений. Отмечено отсутствие литературных данных по реологическим свойствам пульп на основе фосфатов кальция, сульфата кальция и хлористого калия.

На основании проведенного литературного обзора сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

2. Экспериментальная часть

Во второй главе приведены результаты исследований по лабораторному синтезу PKS-удобрений, изучению их химического состава, основных физико-механических свойств, а также реологических свойств реакционных пульп, образующихся в процессе их получения. На основании потребительского спроса в качестве базовых марок для изучения были выбраны следующие (N-P₂O₅-K₂O): 0-20-20, 0-15-30 и 0-15-15.

В начале главы приведен химический состав исходных веществ и описаны методики получения реакционных пульп и продуктов, а также применявшиеся в работе методики аналитического контроля.

Рентгенофазовый анализ продукта наиболее востребованной уравновешенной марки 0-20-20 показал, что основными фазами PKS-удобрений являются: монокальцийфосфат ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), дикальцийфосфат (CaHPO_4), полугидрат ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) и дигидрат ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) сульфата кальция, трикальцийфосфат ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), хлористый калий (KCl) и горгеит ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

На основании химического анализа жидкой и твердой фаз реакционных пульп установлено, что кристаллогидраты сульфата кальция, дикальцийфосфат и трикальцийфосфат находятся в твердой фазе. Кроме того, отмечено наличие в твердой фазе растворимых в воде солей – монокальцийфосфата и хлористого калия, содержащихся в количествах, превышающих их растворимость. В жидкой фазе пульпы находятся свободная фосфорная кислота, монокальцийфосфат и хлористый калий. Анализ жидкой и твердой фаз нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпы показал, что в результате введения хлористого калия за счет увеличения растворимости дикальцийфосфата возрастает доля фосфора в жидкой фазе реакционной пульпы.

Изучение реологических свойств реакционных пульп, образующихся в процессе получения PKS-удобрений, показало, что они являются неньютоновскими псевдопластичными жидкостями. Неньютоновский характер течения обусловлен наличием значительного количества твердой фазы, представленной в основном кристаллами сульфата кальция и дикальцийфосфата, которые, взаимодействуя друг с другом, создают сопротивление течению пульпы. Увеличение интенсивности воздействия (скорости деформации сдвига) приводит к переориентированию хаотично расположенных частиц твердой фазы вдоль потока жидкости, уменьшая тем самым оказываемое ими сопротивление течению и, соответственно, вязкость пульпы. Вязкость продолжает снижаться до тех пор, пока остается возможность дальнейшего разрушения структуры и ориентирования частиц вдоль потока жидкости.

В производственных условиях при перемешивании в реакторах и транспортировке по трубопроводам с применением насосного оборудования реакционные пульпы подвергаются интенсивному воздействию и, соответственно, находятся в состоянии близком к максимальному разрушению структуры. В связи с этим для сравнения реологических свойств реакционных пульп и определения возможности их переработки в промышленных условиях использовали значение вязкости при максимально

разрушенной структуре. Изучение реологических свойств реакционных пульп, полученных в промышленных условиях, показало, что они остаются пригодными для транспортировки насосным оборудованием в случае, когда значение вязкости при максимально разрушенной структуре не превышает 30 мПа·с.

Экспериментально установлено, что в результате введения хлористого калия, несмотря на снижение влажности, не происходит увеличения вязкости реакционных пульп. В связи с этим минимальное значение влажности реакционных пульп, обеспечивающее их технологическую подвижность, определяется реологическими свойствами нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп до введения хлористого калия. На основании математической обработки экспериментальных данных по измерению вязкости нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп при максимально разрушенной структуре с различными значениями влажности, степени нейтрализации (нормы мела) и отношения $P_2O_5:S$ в пульпе было получено следующее эмпирическое уравнение:

$$\eta = 13828,948 \cdot e^{\left((0,00189 \cdot a + 0,16547) \cdot n + 0,96628 \cdot a \right)} \cdot W^{\left((0,00141 \cdot a - 0,0391) \cdot n - 0,43832 \cdot a - 1,51012 \right)},$$

где η – вязкость нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпы, мПа·с;

a – массовое отношение $P_2O_5:S$ в пульпе;

W – влажность пульпы, % масс.;

n – норма мела, % от стехиометрической, рассчитанной на нейтрализацию смеси ЭФК и серной кислоты с получением монокальцийфосфата и сульфата кальция.

Вязкость реакционных пульп снижается по мере увеличения влажности и тем интенсивнее, чем выше степень нейтрализации (норма мела). Кроме того, вязкость снижается по мере увеличения отношения $P_2O_5:S$ в пульпе, за счет сокращения доли малорастворимого сульфата кальция. Изменение температуры в интервале 40-80°C практически не оказывает влияния на вязкость нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп, что объясняется противоположным воздействием изменения температуры на растворимость монокальцийфосфата и дикальцийфосфата.

Химический состав PKS-удобрений различных марок в первую очередь определяются условиями стадии нейтрализации смеси ЭФК и серной кислоты мелом (нормы

мела), а также температурой и продолжительностью сушки гранул. По мере увеличения нормы мела происходит прогрессивное снижение содержания в продукте P_2O_5 в водорастворимой форме (рис. 1), что обусловлено возрастанием доли малорастворимого в воде дикальцийфосфата. Степень влияния нормы мела на относительное содержание водорастворимой формы P_2O_5 близка для PKS-удобрений различных марок. Содержание P_2O_5 в усвояемой форме от нормы мела практически не зависит, поскольку P_2O_5 в составе дикальцийфосфата является усвояемым, и для всех продуктов составляет 96,2-97,5% от общего содержания P_2O_5 .

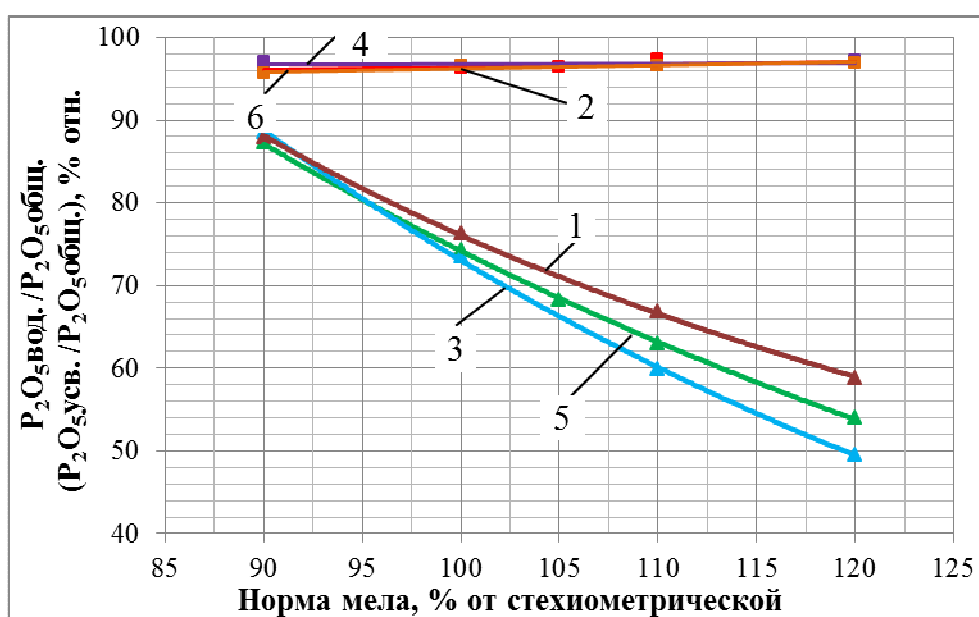


Рис. 1 – Зависимость относительного содержания усвояемой и водорастворимой форм P_2O_5 в продуктах от нормы мела:

- 1 – 0-15-15 P_2O_5 вод./ P_2O_5 общ.; 2 – 0-15-15 P_2O_5 усв./ P_2O_5 общ.;
- 3 – 0-15-30 P_2O_5 вод./ P_2O_5 общ.; 4 – 0-15-30 P_2O_5 усв./ P_2O_5 общ.;
- 5 – 0-20-20 P_2O_5 вод./ P_2O_5 общ.; 6 – 0-20-20 P_2O_5 усв./ P_2O_5 общ.

По мере увеличения нормы мела возрастает значение рН водной вытяжки продукта за счет нейтрализации свободной кислотности. При норме мела 105% от стехиометрической и выше в продукте отсутствует P_2O_5 в виде свободной кислоты. Снижение свободной кислотности продукта и, соответственно, реакционной пульпы с увеличением нормы мела приводит к снижению количества соединений хлора и фтора, выделяющихся в газовую фазу в процессе получения удобрений, за счет удержания их в виде кальциевых и других солей.

Термический анализ образцов продукта и полупродукта (высушенной нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпы) показал, что при значениях температуры не превышающих 95°C происходит потеря исключительно свободной и гигроскопической воды. При температуре выше 95°C протекает процесс потери кристаллизационной воды гипсом с образованием полугидрата сульфата кальция, а при температуре выше 110°C – потери кристаллизационной воды монокальцийфосфатом с образованием безводного монокальцийфосфата. При этом значение температуры для пика на кривой ДТА, соответствующего указанному процессу, в случае образца PKS-удобрения составляет 124,5°C, а в случае образца высушенной фосфатно-сульфатной пульпы – 150,1°C. Различие обусловлено наличием в PKS-удобрениях хлористого калия, способствующего дегидратации фосфатов кальция при более низких значениях температуры. При дальнейшем нагревании происходит потеря конституционной воды монокальцийфосфатом и дикальцийфосфатом с образованием пирофосфатов ($\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ соответственно) и полифосфатов кальция, а также выделением свободной фосфорной кислоты. В случае образца PKS-удобрения пики на кривой ДТА, соответствующие указанным процессам, находятся при температуре 137,1 и 145,3°C, а для образца высушенной фосфатно-сульфатной пульпы – при 311,1°C.

Химический анализ PKS-удобрения марки 0-20-20 после выдержки при значениях температуры, приблизительно соответствующих пикам на кривой ДТА (100, 125, 137 и 145°C), показал, что по мере увеличения температуры и продолжительности выдержки удобрения происходят следующие изменения химического состава:

1) снижается содержание усвояемой (рис. 2 а) и водорастворимой (рис. 2 б) форм P_2O_5 вследствие дегидратации ортофосфатов кальция с образованием неусвояемых пирофосфатов и полифосфатов.

2) при температуре 100°C и ниже свободная кислотность продукта снижается (рис. 2 в) вследствие смещения влево равновесия реакции гидролитического разложения монокальцийфосфата. Дальнейшее увеличение температуры приводит к увеличению содержания P_2O_5 в виде свободной кислоты в результате протекания процессов дегидратации ортофосфатов кальция, сопровождающихся выделением свободной кислоты.

3) увеличивается количество хлора (рис. 2 г) и фтора (рис. 2 д), выделяющихся в газовую фазу в виде HCl и H_2SiF_6 в результате взаимодействия хлористого калия и кремнефторидов со свободными кислотами.

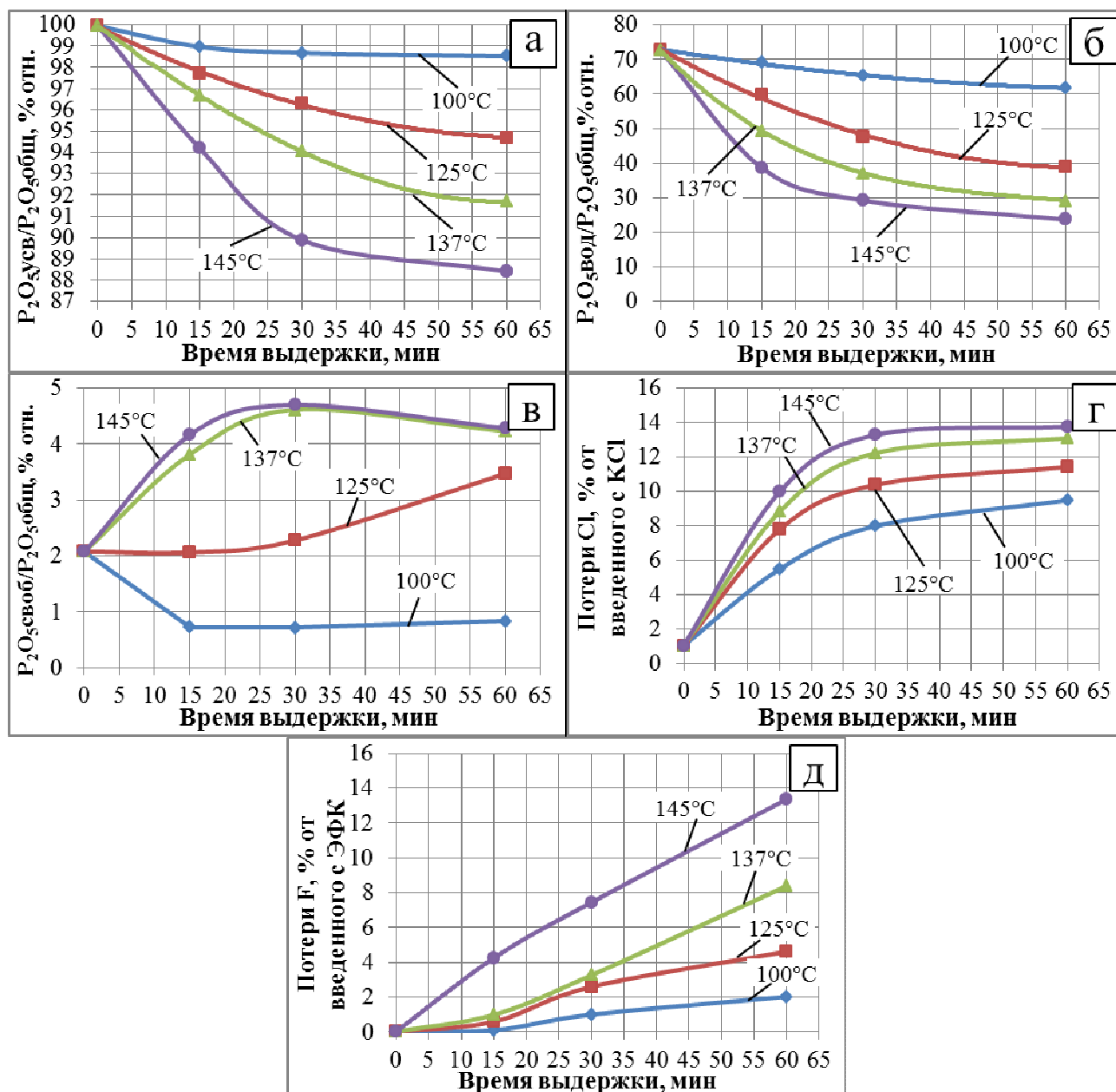


Рис. 2 – Зависимость основных показателей процесса от температуры и продолжительности выдержки образца PKS-удобрения:

а – содержания в продукте усвояемой формы P_2O_5 ; б – содержания в продукте водорастворимой формы P_2O_5 ; в – содержания в продукте P_2O_5 в виде свободной кислоты; г – потерь хлора; д – потерь фтора

В связи с этим при производстве PKS-удобрений во избежание негативных изменений химического состава продукта его температура на выходе из аппарата БГС (барабанный гранулятор-сушилка) не должна превышать 95-100°C.

Изучение основных физико-механических свойств гранул PKS-удобрений показало, что они обладают высокой (для лабораторных образцов) статической прочностью, низкой (на уровне гранулированного двойного суперфосфата) гигроскопичностью и практически не слеживаются. С увеличением нормы мела при постоянной влажности статическая прочность гранул (рис. 3) и коэффициент гигроскопичности (рис. 4) снижаются. Слеживаемость при этом практически не изменяется и для всех продуктов имеет значение в интервале 7,5-20,0 кПа.

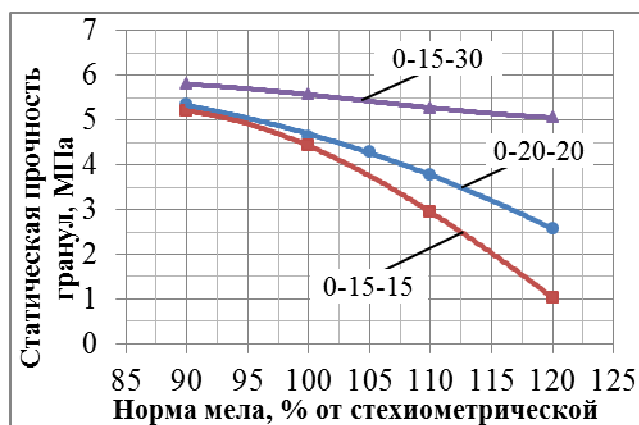


Рис. 3 – Зависимость статической прочности гранул PKS-удобрений различных марок от нормы мела

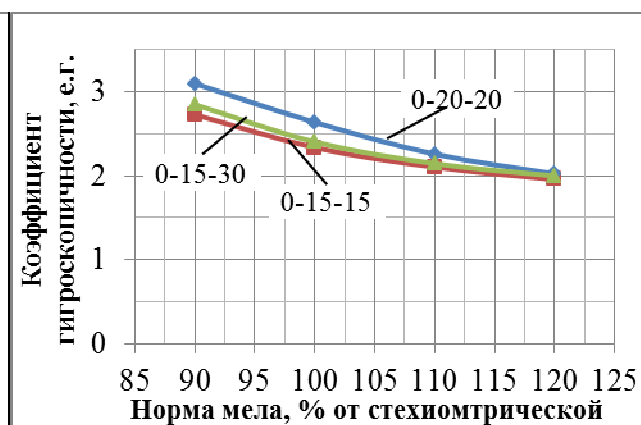


Рис. 4 – Зависимость коэффициентов гигроскопичности гранул PKS-удобрений различных марок от нормы мела

Явление снижения статической прочности гранул с ростом нормы мела является следствием увеличения содержания в реакционной пульпе малорастворимого дикальцийфосфата. Кристаллы дикальцийфосфата не принимают участия в процессе массовой кристаллизации, в результате которого формируется и упрочняется структура гранул при упарке пульпы и сушке гранул в аппарате БГС. Изменение соотношения P_2O_5 и K_2O в удобрении в сторону увеличения доли последнего приводит к возрастанию статической прочности гранул, что также связано с умножением кристаллизационных процессов при гранулировании и сушке гранул. Это объясняется высокой растворимостью хлористого калия и, соответственно, значительным содержанием его в жидкой фазе пульпы. Определенное снижение коэффициента гигроскопичности с

увеличением нормы мела объясняется уменьшением свободной кислотности. Свободная фосфорная кислота, как известно, обладает очень высокой гигроскопичностью.

Влияние влажности гранул на статическую прочность и слеживаемость рассмотрено на примере PKS-удобрения марки 0-20-20. Статическая прочность гранул возрастает по мере увеличения влажности в интервале 0,4-1,2%, практически не изменяется в интервале 1,2-2,2% и затем снижается при росте значения влажности свыше 2,2% (рис. 5). Рост статической прочности вблизи нулевой влажности объясняется релаксацией внутренних напряжений и залечиванием дефектов гранул, а снижение прочности при увеличении влажности свыше 2,2% связано с растворением мелкокристаллических фазовых контактов в гранулах и возникновением малопрочных жидкофазных.

Слеживаемость гранул PKS-удобрения марки 0-20-20 практически не изменяется при влажности менее 2,2% и не превышает 20 кПа. Дальнейшее увеличение влажности приводит к значительному возрастанию величины слеживаемости (рис. 6).

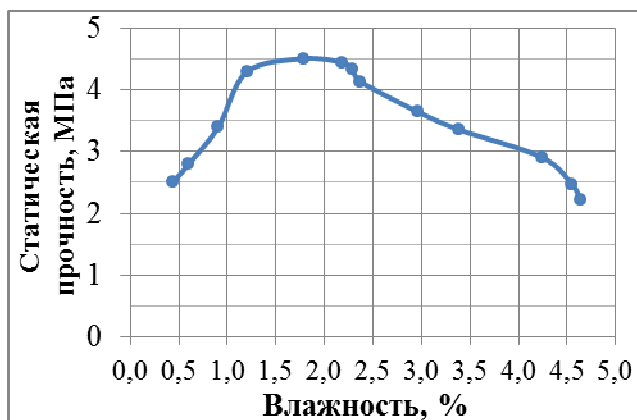


Рис. 5 – Зависимость статической прочности гранул лабораторного образца PKS-удобрения марки 0-20-20 от их влажности

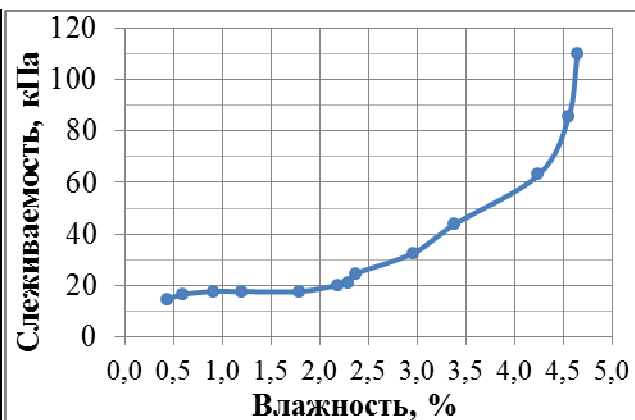


Рис. 6 – Зависимость слеживаемости лабораторного образца PKS-удобрения марки 0-20-20 от влажности гранул

Таким образом, гранулы лабораторного образца PKS-удобрения марки 0-20-20 имеют максимальное значение статической прочности при влажности 1,2-2,2% и практически не слеживается при влажности менее 2,2%, поэтому процесс сушки следует вести до конечной влажности 1,2-2,2%, обеспечивающей максимальную статическую прочность гранул и минимальную слеживаемость.

В заключительной части главы на примере марки 0-20-20 изучена возможность получения PKS-удобрений с использованием различных альтернативных сырьевых компонентов. В качестве альтернативных источников фосфора рассмотрены фосфатное сырье (хибинский апатитовый концентрат и марокканский фосфорит) и нерасфильтрованная пульпа, которая является полупродуктом производства ЭФК и источником серы. Процесс получения PKS-удобрений с использованием фосфатного сырья заключается в разложении фосфата смесью ЭФК и серной кислоты, нейтрализации свободной кислотности полученной кислой фосфатно-сульфатной пульпы мелом и последующем введении в нейтрализованную пульпу хлористого калия. Согласно полученным результатам, для увеличения степени разложения фосфатного сырья исходные апатит и фосфорит должны быть предварительно дополнительно измельчены. Суммарная норма ЭФК и серной кислоты в случае использования апатитового концентрата должна быть не ниже 155%, а в случае марокканского фосфорита – не ниже 150% от стехиометрической.

Кроме того, рассмотрена возможность использования фосфогипса в качестве источника серы и природных источников карбоната кальция (молотого известняка и доломитовой муки) в качестве нейтрализующих агентов. При использовании всех указанных выше альтернативных сырьевых компонентов были получены образцы PKS-удобрения марки 0-20-20 аналогичные по химическому составу и основным физико-механическим свойствам образцам, полученным с использованием ЭФК, серной кислоты, конверсионного мела и хлористого калия.

Таким образом, производство PKS-удобрений может быть организовано под конкретные источники сырья без существенных изменений разработанного технологического режима и материальных затрат.

3. Промышленные испытания и реализация разработанной технологии PKS-удобрений

В третьей главе приведены материалы по промышленной реализации разработанной технологии, подтвердившей данные лабораторных исследований, и технологическая схема процесса получения PKS-удобрений с описанием.

Также приведены результаты вегетационных испытаний по изучению действия на урожай ячменя и рапса промышленного образца PKS-удобрения марки 0-20-20,

проведенных на базе кафедры агрономической, биологической химии, радиологии и БЖД РГАУ – МСХА им. К.А. Тимирязева. Вегетационные испытания показали высокую агрохимическую эффективность PKS-удобрения, не уступающую смешанному удобрению на основе двойного суперфосфата.

Выводы

1. Выполненные рентгенофазовый и химический анализы полупродукта (PS) и готового PKS-удобрения позволили установить, что фазовый состав и растворимость компонентов меняются при введении в систему хлористого калия: растворимость дикальцийфосфата увеличивается и возрастает степень его обратного гидролитического перехода в монокальцийфосфат.

2. Установлено, что реакционные пульпы, образующиеся в процессе получения PKS-удобрений, являются неньютоновскими псевдопластичными жидкостями, что обусловлено наличием в них большого количества твердой фазы, представленной в основном кристаллами дикальцийфосфата и полугидрата и дигидрата сульфата кальция, которые, физически взаимодействуя друг с другом, создают сопротивление течению пульпы.

3. Экспериментально установлено, что минимальное значение влажности реакционной пульпы, обеспечивающее ее технологическую подвижность, определяется реологическими свойствами нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп до введения хлористого калия. Предложено математическое описание, которое позволяет рассчитать значение вязкости нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп, задаваясь массовым соотношением $P_2O_5 : S$ в пульпе, влажностью и нормой мела.

4. Установлено, что температура в интервале 40-80°C практически не оказывает влияния на вязкость нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп, что объясняется противоположным влиянием изменения температуры на растворимость моно- и дикальцийфосфата.

5. Показано, что увеличение нормы мела на нейтрализацию кислот приводит к уменьшению количества соединений хлора и фтора, выделяющихся в газовую фазу в процессе получения PKS-удобрений, за счет снижения свободной кислотности реакционной пульпы, а также к снижению доли монокальцийфосфата за счет его частичного перехода в дикальцийфосфат.

6. Предложено описание химических превращений, протекающих в интервале температур 90-150°C в многокомпонентных системах, образующихся в процессе получения PKS-удобрений на стадиях гранулирования и сушки, и приводящих к образованию неусвояемых пирофосфатов кальция и увеличению свободной кислотности. Установлено, что введение хлористого калия способствует протеканию указанных превращений при более низких значениях температуры (130-140°C), по сравнению с системами без хлористого калия (выше 150°C).

7. Установлено влияние нормы мела и соотношения основных компонентов PKS-удобрений на основные физико-механические свойства гранул. Показано, что с увеличением нормы мела происходит уменьшение статической прочности гранул за счет возрастания количества малорастворимого дикальцийфосфата и снижение коэффициента гигроскопичности за счет снижения свободной кислотности. Значение слеживаемости не зависит от нормы мела в изученном интервале.

8. Определено влияние остаточной влажности гранул высушенного продукта на статическую прочность и слеживаемость. Показано, что гранулы лабораторного образца PKS-удобрения марки 0-20-20 имеют максимальное значение статической прочности при влажности 1,2-2,2% и практически не слеживается при влажности менее 2,2%.

9. Экспериментально исследована и технологически оценена возможность использования альтернативных источников фосфора, серы и нейтрализующих агентов для получения PKS-удобрений по разработанному способу.

10. Разработана гибкая технологическая схема процесса получения фосфорно-калийных серосодержащих удобрений. Промышленные испытания подтвердили результаты лабораторных исследований. Полученный продукт по агрохимической эффективности не уступает смешанному удобрению на основе двойного суперфосфата.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Норов А.М., Овчинникова К.Н., Малявин А.С., Пагалешкин Д.А., Федотов П.С., Петропавловский И.А. Разработка технологии фосфорно-калийных удобрений с

использованием карбонатов калия и кальция // Химическая технология. 2014. № 2. С. 75-79.

2. Способ получения фосфорно-калийного гранулированного удобрения: пат. 2514306 Рос. Федерация. № 2012144741/13; заявл. 22.10.12; опубл. 27.04.14. Бюл. № 14. 6 с.

3. Федотов П.С., Норов А.М., Овчинникова К.Н., Малявин А.С., Петропавловский И.А. Исследование вязкости пульп в технологии серосодержащих РК- и НРК-удобрений // Труды НИУИФ 1919-2014: Сборник научных трудов / Сост. В.С. Сущев, В.И. Суходолова; НИУИФ. М., 2014. С. 176-180.

4. Федотов П.С., Овчинникова К.Н., Петропавловский И.А. Изучение реологических свойств пульп в технологии PKS-удобрений // Международный Научный Институт «Educatio». 2014. № 6. С. 28-31.

5. Федотов П.С., Норов А.М., Петропавловский И.А. Новая гибкая технология получения гранулированных сложных серосодержащих фосфорно-калийных удобрений // Материалы IV Международной научно-практической конференции «Актуальные направления научных исследований: от теории к практике» / Редкол.: О.Н. Широков и др. Чебоксары: ЦНС «Интерактив плюс». 2015. С. 137-140.

6. Федотов П.С., Овчинникова К.Н., Норов А.М., Малявин А.С., Петропавловский И.А. Новая гибкая технология получения гранулированных сложных PKS-удобрений // Материалы международной научно-практической конференции «Современные тенденции в производстве и применении фосфорсодержащих удобрений и неорганических кислот». Сост. В.И. Суходолова; НИУИФ. М., 2015. С. 67-73.

7. Способ получения комплексного удобрения: пат. 2551541 Рос. Федерация. № 2013153737/13; заявл. 04.12.13; опубл. 27.05.15. Бюл. № 15. 8 с.

8. Федотов П.С., Норов А.М., Малявин А.С., Овчинникова К.Н., Петропавловский И.А. Изучение реологических свойств пульпы PKS-удобрения марки 0-20-20-5S // Химическая технология. 2016. № 1. С. 2-6.

9. Федотов П.С., Петропавловский И.А., Норов А.М., Малявин А.С., Овчинникова К.Н. Получение PKS-удобрения марки 0-20-20-5S с использованием различного фосфатного сырья // Химическая промышленность сегодня. 2016. № 2. С. 6-11.

Заказ № _____ Объем _____ п.л. _____ Тираж 100 экз.
Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева