

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

На правах рукописи

Федотов Павел Сергеевич

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

05.17.01 – Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель –
доктор технических наук,
профессор И.А. Петропавловский

Москва – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1. Значение РК- и PKS-удобрений для сельского хозяйства.....	8
1.2. Способы получения РК- и PKS-удобрений.....	9
1.2.1. Сухое смешение гранулированных простых фосфорных и калийных удобрений.....	10
1.2.2. Получение гранулированных сложно-смешанных фосфорно-калийных удобрений с использованием простых фосфорных и калийных удобрений ..	11
1.2.3. Получение сложных фосфорно-калийных удобрений с использованием стадии кислотного разложения фосфатного сырья и фосфорсодержащих отходов.....	13
1.2.4. Получение сложных фосфорно-калийных удобрений на основе фосфатов и метафосфатов калия	20
1.3. Физико-химический анализ процесса получения PKS-удобрений.....	22
1.3.1. Нейтрализация смеси фосфорной и серной кислот карбонатом кальция	22
1.3.2. Введение в нейтрализованную фосфатно-сульфатную пульпу хлористого калия.....	26
1.3.3. Гранулирование и сушка гранул продукта	29
1.4. Реологические свойства реакционных пульп	32
1.5. Обоснование целей и задач исследования	36
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	38
2.1. Методики проведения экспериментов и аналитического контроля.....	38
2.2. Графический анализ процесса нейтрализации фосфорной кислоты мелом	43
2.3. Лабораторный синтез и фазовый состав продуктов.....	46
2.4. Исследование реологических свойств реакционных пульп	54
2.4.1. Обоснование пределов изменения параметров, влияющих на вязкость пульп	54

2.4.2. Влияние нормы конверсионного мела и влажности на реологические свойства нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп	57
2.4.3. Влияние нормы мела и влажности на реологические свойства нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп с хлористым калием	67
2.4.4. Влияние температуры на вязкость реакционных пульп	70
2.5. Химический состав PKS-удобрений	73
2.5.1. Зависимость химического состава продукта от условий стадии нейтрализации смеси кислот мелом.....	73
2.5.2. Зависимость химического состава от температуры и продолжительности сушки.....	77
2.6. Физико-механические свойства гранулированных PKS-удобрений.....	86
2.6.1. Влияние нормы мела на стадии нейтрализации смеси кислот	86
2.6.2. Влияние влажности высушенного продукта.....	89
2.7. Получение PKS-удобрений с использованием альтернативных сырьевых компонентов.....	92
2.7.1. Замена источника фосфора	92
2.7.1.1. Получение PKS-удобрения марки 0-20-20 с использованием апатитового концентрата.....	94
2.7.1.2. Получение PKS-удобрения марки 0-20-20 с использованием марокканского фосфорита.....	98
2.7.1.3. Получение PKS-удобрения марки 0-20-20 с использованием нерасфильтрованной пульпы производства ЭФК	101
2.7.2. Замена источника серы.....	103
2.7.3. Замена нейтрализующего агента.....	103
3. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ И РЕАЛИЗАЦИЯ РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ PKS-УДОБРЕНИЙ.....	106
ВЫВОДЫ	111
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	113

ВВЕДЕНИЕ

В процессе хозяйственной деятельности человека вместе с урожаем из почвы выносятся питательные вещества, при этом их потери также происходят и в результате протекания естественных процессов (эрозия, вымывание и др.). Для сохранения плодородия почв необходимо компенсировать указанные потери за счет внесения соответствующих количеств питательных веществ в виде удобрений.

Оптимальное соотношение основных питательных элементов (N:P₂O₅:K₂O) в используемых удобрениях в первую очередь зависит от выращиваемых культур, применяемых агротехнических приемов, характеристик почвы и климатических условий. Для сельскохозяйственных культур, выращиваемых в Российской Федерации, оптимальным является соотношение 1,0:0,9:0,7 [1-8]. До 1990 г. оно имело значение, близкое к научно обоснованному, однако затем в результате произошедших экономических преобразований, одновременно с резким сокращением объемов внесения удобрений соотношение питательных веществ изменилось в сторону увеличения доли азота. К 2000 г. доля фосфора и калия в потребляемых в Российской Федерации удобрениях достигла минимального значения (соотношение основных питательных элементов составило 1,0:0,2:0,2) и в последующие годы практически не изменилась [7, 9, 10].

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 в промышленных масштабах они 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 сырье-

вых компонентов – неупаренной экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), серной кислоты, конверсионного мела и хлористого калия.

В предлагаемой работе приведены результаты физико-химических и технологических исследований по получению сложных гранулированных фосфорно-калийных серосодержащих удобрений (PKS-удобрений), которые характеризуются следующими основными показателями:

Научная новизна работы:

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 «Метакхим», 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 результатов

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.).

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

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Значение РК- и PKS-удобрений для сельского хозяйства

Фосфорно-калийные удобрения применяются в сельском хозяйстве для основного внесения на всех типах почв, осенней подкормки многолетних насаждений, а также для подкормок в период плодоношения и в конце вегетации [11-13]. Потребность сельского хозяйства Российской Федерации в фосфорно-калийных удобрениях по данным [14] составляет порядка 10% от общей потребности в фосфорсодержащих удобрениях.

В состав PKS-удобрений кроме фосфора и калия также входят такие важные для питания растений элементы, как сера и кальций. Переход на применение концентрированных форм сложных фосфорсодержащих удобрений (аммофос, диаммонийфосфат и различные NPK-удобрения) привел к сокращению поступления в почву кальция и серы, что в будущем может привести к дефициту указанных элементов [15-16]. В связи с этим наличие в составе PKS-удобрений кальция и серы позволяет существенно увеличить их агрохимическую эффективность.

РК- и PKS-удобрения, при получении которых в качестве источника калия используется хлористый калий, содержат значительное количество хлора, который традиционно относят к вредным для растений элементам. Однако согласно последним исследованиям, хлор в небольшом количестве необходим растениям. Он совместно со щелочными и щелочноземельными ионами положительно влияет на обводненность тканей и набухаемость протоплазмы клеток, участвует в энергетическом обмене растений, активируя окислительное фосфорилирование. Кроме того, хлор необходим для образования кислорода в процессе фотосинтеза и положительно влияет на поглощение корнями растений кислорода, соединений калия, кальция и магния. При этом чрезмерная концентрация ионов хлора приводит к снижению содержания хлорофилла и уменьшению активности фотосинтеза, в результате чего задерживается рост и развитие растения в целом [17].

Фосфор и калий в отличие от азота могут фиксироваться почвой, в связи с чем фосфорно-калийные удобрения можно вносить в запас в конце лета или осе-

нюю раз в 2-3 года. Совместное внесение фосфора и калия в виде фосфорно-калийного удобрения в запас имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с ежегодным внесением. Во-первых, позволяет примерно на одну треть снизить затраты труда. Во-вторых, запахивание фосфорно-калийных удобрений в конце лета и осенью устраняет колеи от колес или гусеничных лент и связанное с этим повреждение структуры почвы, которое неизбежно происходит при внесении удобрений весной. Запахивание удобрений также позволяет равномерно распределить их в корнеобитаемом слое почвы, что приводит к лучшему поглощению питательных веществ растениями и исключает повреждение проростков и всходов высокой концентрацией солей удобрений. В-третьих, внесение хлорсодержащих удобрений в конце лета и осенью приводит к вымыванию хлора за осенне-зимний период, что позволяет значительно снизить его отрицательное воздействие на хлорофобные культуры [11-13].

1.2. Способы получения РК- и PKS-удобрений

Далее рассмотрим различные способы получения фосфорно-калийных удобрений. Кроме экономической эффективности, способы должны обеспечивать получение удобрений с высокими потребительскими качествами. Среди основных требований, предъявляемых к качеству сложных минеральных удобрений, можно выделить следующие [18]:

1) удобрение должно иметь высокую суммарную концентрацию основных питательных элементов, не менее 35-40% масс. в пересчете на N, P₂O₅ и K₂O, что позволяет снизить затраты на транспортировку, хранение и внесение в почву;

2) практически весь фосфор должен содержаться в усвояемой для растений форме. Содержание водорастворимой формы фосфора должно быть не менее 50-60% от общего содержания фосфора в удобрении;

3) значение свободной кислотности для фосфорсодержащих удобрений не должно превышать 1-2% масс. P₂O₅, что позволяет применять их на почвах с различной кислотностью;

4) твердые удобрения должны поставляться потребителю в гранулированном виде, поскольку гранулированные удобрения меньше слеживаются и практически не пылят при транспортировке и внесении в почву. Наиболее предпочтительными являются гранулы сферической формы, поверхность которых легко обрабатывать модифицирующими агентами. Гранулы должны иметь диаметр в интервале 1-4 или 2-5 мм, выравнивание гранулометрического состава позволяет получить значительную прибавку урожая за счет более равномерного внесения удобрений в почву;

5) статическая прочность гранул должна быть не менее 3 МПа. Прочные гранулы лучше сохраняют форму, не разрушаются и не пылят в процессе транспортировки, хранения и внесения в почву при помощи разбрасывателей;

б) гранулированные удобрения не должны слеживаться, то есть должны сохранять 100% рассыпчатость в течение всего гарантийного срока хранения.

1.2.1. Сухое смешение гранулированных простых фосфорных и калийных удобрений

Данный способ получения фосфорно-калийных удобрений различных марок широко распространен в зарубежных странах. Так, для получения фосфорно-калийного удобрения марки 0-20-20-6S используют смесь гранулированных простого и двойного суперфосфатов и хлористого калия [19].

В Российской Федерации сухое тукосмешение практически не применяется, доля смешанных удобрений составляет около 1% от общего объема производства минеральных удобрений [20]. Широкое применение данного способа получения фосфорно-калийных удобрений в настоящее время невозможно, поскольку исходные односторонние удобрения перед смешением должны быть сгранулированы, а в Российской Федерации гранулированные односторонние фосфорные удобрения производятся в незначительных объемах.

Кроме того, смешанные удобрения обладают рядом существенных недостатков по сравнению с гранулированными сложными и сложно-смешанными. Они склонны к сегрегации и имеют различный химический состав отдельных гра-

нул, что приводит к неравномерному распределению питательных веществ при внесении в почву. По данным [10], за счет неравномерного распределения питательных веществ эффективность смешанных калийсодержащих удобрений может снижаться на 35-40%.

1.2.2. Получение гранулированных сложно-смешанных фосфорно-калийных удобрений с использованием простых фосфорных и калийных удобрений

- прессование смеси суперфосфата и хлористого калия

На Кедайнском химическом заводе проводились опытно-промышленные испытания по получению фосфорно-калийного удобрения путем прессования смеси хлористого калия и ретура после гранулирования простого суперфосфата [21]. Процесс прессования проводили с применением вальцевого уплотнителя при давлении 390-450 МПа. Полученная спрессованная плитка направлялась на дробление и последующую классификацию. Продукт имел следующий химический состав, % масс.: $P_2O_{5\text{усв}}$ – не менее 14, K_2O – не менее 14; $P_2O_{5\text{своб}}$ – не более 2, влага – не более 3.

Главным недостатком данного способа является нерациональный расход энергии, которая сначала расходуется на получение прочной прессованной плитки, а затем на ее дробление. Кроме того, неправильная форма гранул, образующихся в результате дробления прессованной плитки, не позволяет эффективно наносить на их поверхность модифицирующие добавки и равномерно вносить их в почву с применением разбрасывателей, что снижает агрохимический эффект от использования удобрения.

- гранулирование методом окатывания в присутствии влаги смеси порошкового двойного или простого суперфосфата и хлористого калия с последующей сушкой полученных гранул в сушильном барабане [21]

Смесь вызревшего порошкового двойного или простого суперфосфата и хлористого калия гранулируется методом окатывания в барабане-грануляторе при температуре 80-100°C. Полученные гранулы сушатся в сушильном барабане.

Для увеличения выхода товарной фракции и прочности гранул, а также для снижения энергетических затрат предложено использовать в данном процессе пылевидную фракцию хлористого калия с содержанием не менее 50-95% масс. частиц крупностью менее 0,2 мм, что позволяет снизить влажность шихты в грануляторе и сократить тем самым расходы на удаление воды в сушильном барабане [22].

Основным недостатком способа получения фосфорно-калийных удобрений методом окатывания является низкая статическая прочность гранул, которая имеет значение в интервале 2,1-3,4 МПа при минимально необходимом 3,0 МПа. Кроме того, продукт имеет относительно высокую свободную кислотность (до 3% масс. P_2O_5).

- обработка водяным паром смеси простого или двойного суперфосфата и хлористого калия с последующими гранулированием и сушкой полученных гранул [23]

Смесь вызревшего простого или двойного суперфосфата и хлористого калия в весовом отношении 1 : (0,3-1,2) загружается в реактор, через реакционную зону которого пропускается водяной пар. В реакторе при температуре 150-500°C происходит взаимодействие свободной фосфорной кислоты и монокальцийфосфата ($Ca(H_2PO_4)_2$), содержащихся в суперфосфате, с хлористым калием в соответствии с уравнениями реакций (1.1)-(1.3):



Наличие водяных паров в системе необходимо для обогрева реакционной зоны реактора, предотвращения разложения кислых солей и ускорения реакций гидролиза хлорида калия.

Недостатками данного способа являются необходимость применения высоких температур и связанные с этим высокие энергозатраты, сложность технологии в связи многостадийностью процесса, а также сильный коррозионный износ тех-

нологического оборудования, обусловленный выделением хлористого водорода при повышенных температурах.

- смешение преципитата ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и гидросульфата калия (KHSO_4) в двухвальном смесителе с последующими гранулированием и сушкой полученных гранул в аппарате БГС (барабанном грануляторе-сушилке) [24]

Смешение проводится в присутствии воды при массовом соотношении исходных компонентов: $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{KHSO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : (1,0-0,75) : (0,55-0,45)$. Полученная шихта направляется в аппарат БГС на гранулирование и сушку гранул при температуре 100-120°C. В процессе сушки протекает взаимодействие между преципитатом и гидросульфатом калия.

В результате получается относительно кислый продукт со значением свободной кислотности до 2,5% масс. P_2O_5 . Кроме того, недостатками способа являются получение продуктов с узким интервалом соотношений $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O}$ (1 : (0,60-0,82)) и использование дорогостоящих сырьевых компонентов.

1.2.3. Получение сложных фосфорно-калийных удобрений с использованием стадии кислотного разложения фосфатного сырья и фосфорсодержащих отходов

- разложение фосфатного сырья серной кислотой или ее смесью с ЭФК с последующими нейтрализацией свободной кислотности образовавшейся массы известняком, смешением с хлористым калием, гранулированием и сушкой гранул [25-26]

Разложение апатитового концентрата проводится раствором серной кислоты с концентрацией 40-60% масс. H_2SO_4 при 110-120°C или его смесью с ЭФК с концентрацией до 52% масс. P_2O_5 при температуре 80°C в течение 30-60 мин. с последующими нейтрализацией образовавшейся массы известняком до остаточной кислотности 1-2% масс. P_2O_5 и смешением с хлористым калием в двухвальном смесителе. Далее смесь гранулируется методом окатывания с применением барабанного гранулятора. Полученные гранулы сушатся в сушильном барабане.

Способ позволяет получать гранулированные фосфорно-калийные удобрения с различным соотношением $P_2O_5 : K_2O$ и суммой питательных веществ до 50% масс. Основными недостатками способа являются относительно низкая степень разложения фосфатного сырья (коэффициент разложения составляет 87-92%) и низкая (2,0-2,3 МПа) статическая прочность гранул.

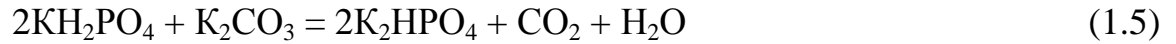
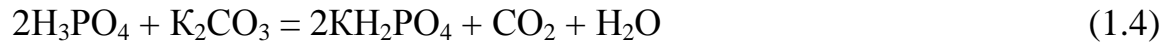
- разложение фосфатного сырья смесью серной кислоты и ЭФК с последующими смешением с хлористым калием, гранулированием и сушкой гранул [19, 27]

Разложение фосфатного сырья проводится смесью раствора серной кислоты с концентрацией до 96% масс. H_2SO_4 и ЭФК с концентрацией примерно 50% масс. P_2O_5 в течение 35-40 мин. Полученный твердый продукт смешивается с хлористым калием и направляется на стадию гранулирования. Гранулирование смеси проводится в барабанном грануляторе при $70^\circ C$ с использованием водяного пара. Далее гранулы направляются на сушку в сушильный барабан и последующий рассев.

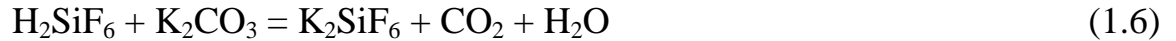
Способ позволяет получать фосфорно-калийные удобрения с различным соотношением $P_2O_5 : K_2O$. Содержание водорастворимой формы P_2O_5 в продукте составляет не менее 92% от общей, свободная кислотность – 1,4-3,0% P_2O_5 . Основными недостатками способа являются относительно низкая сумма питательных веществ (не более 37%) и достаточно высокая свободная кислотность продукта.

- разложение фосфатного сырья серной кислотой или ее смесью с ЭФК с последующими нейтрализацией свободной кислотности образовавшейся кислой пульпы поташом, гранулированием и сушкой гранул [28]

Разложение фосфатного сырья проводится раствором серной кислоты с концентрацией 75-93% масс. H_2SO_4 или его смесью с ЭФК с концентрацией до 43,5% масс. P_2O_5 в течение 70-240 мин. при температуре $81-95^\circ C$. Нейтрализация образовавшейся кислой пульпы поташом проводится до значения рН 3,1-7,5. Процесс нейтрализации протекает в соответствии с приведенными ниже уравнениями реакций (1.4)-(1.5):



Содержащаяся в ЭФК кремнефтористоводородная кислота реагирует с поташом в соответствии с уравнением реакции (1.6). В результате происходит осаждение фтора в неусвояемой форме.



Полученная после нейтрализации пульпа с влажностью 25-34% масс. направляется на гранулирование и сушку в аппарат БГС.

Способ позволяет получать бесхлорные фосфорно-калийные удобрения с соотношением $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O}$ в интервале 1 : (0,5-1,32) и суммой питательных веществ 21-80% масс. Недостатками способа являются использование дорогостоящего поташа в качестве источника калия, что значительно увеличивает себестоимость продукта, и перевод части калия в неусвояемую фторсиликатную форму.

- кислотное разложение фосфатного сырья в присутствии калийных солей с последующими гранулированием и сушкой гранул

Для сокращения срока дозревания и улучшения физико-механических свойств суперфосфата предложено введение сульфата калия в процессе разложения фосфатного сырья смесью серной и абгазной соляной кислот. Разложение проводится в течение 1,5-2 часов при температуре 105-120°C. Сульфат калия либо растворяется в разогретой до 60°C соляной кислоте [29], либо вводится в кислую пульпу после смешения кислот с фосфатным сырьем [30]. Продукт содержит, % масс.: P_2O_5 – 19-22, K_2O – до 10, $\text{P}_2\text{O}_{5\text{своб.}}$ – 5-11.

Согласно другому способу, фосфатное сырье и сульфат калия последовательно вводятся в разогретую до температуры 60°C ЭФК. Полученная смесь выдерживается в течение 1-2 часов при температуре 90-100°C, после чего свободная кислотность образовавшегося продукта нейтрализуется известняком. Данный способ позволяет с использованием оборудования суперфосфатных цехов получать фосфорно-калийные удобрения с суммой питательных веществ 45,7-47,3% и соотношением $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O}$ в интервале 1 : (0,5-1,0). Коэффициент разложения

фосфатного сырья согласно результатам лабораторных опытов составляет 96,0-97,8% [31].

Основными недостатками описанных способов являются использование дорогостоящего сульфата калия в качестве источника калия и присутствие в процессе коррозионной и летучей соляной кислоты.

В работах [32-33] показано, что процесс разложения фосфатного сырья ЭФК, в которой предварительно растворено некоторое количество хлористого калия, протекает быстрее и с более высоким коэффициентом разложения. На основании этих данных был предложен способ получения фосфорно-калийного удобрения путем разложения ЭФК смеси фосфатного сырья и хлористого калия при температуре 80-85°C. При этом 4-6% хлористого калия от общего его содержания в продукте предварительно растворяется в ЭФК. Свободная кислотность реакционной пульпы нейтрализуется известняком.

В результате получается продукт с суммарным содержанием питательных веществ порядка 50% масс. Основным недостатком способа является выделение свободной соляной кислоты в результате взаимодействия хлористого калия с фосфорной кислотой, что неизбежно приведет к повышенному коррозионному износу оборудования.

- разложение фосфорсодержащего шлама смесью фосфорной и серной кислот с последующими нейтрализацией свободной кислотности образовавшейся пульпы поташом, гранулированием и сушкой гранул [34]

В процессе получения удобрения фосфорсодержащие шламы (имеющие следующий химический состав, % масс.: P_2O_5 – 15-23, F – 4-8, H_2O – 40-50) смешиваются с раствором серной кислоты и ЭФК для перевода P_2O_5 шламов в усвояемую и водорастворимую формы. Полученная кислая пульпа нейтрализуется раствором поташа до значения pH 1,7-3,6, при этом происходит гидролиз кремнефторида натрия, содержащегося в шламах, в соответствии с уравнением реакции (1.7):



Далее в пульпу вводится доломит или фосфомел для перевода фтора в малорастворимый фторид кальция по реакции (1.8):



После этого реакционная пульпа дополнительно нейтрализуется раствором поташа до значения $pH=7,6$ или смешивается с хлористым калием и направляется на гранулирование и сушку в аппарат БГС.

Способ позволяет переработать фосфорсодержащие шламы с высоким содержанием фтора с получением фосфорно-калийного удобрения с суммой питательных веществ в интервале 38,2-52,5% масс., соотношением $P_2O_5 : K_2O$ в интервале 1 : (0,5-1,0) и содержанием водорастворимого фтора 0,8-1,0% масс. Основным недостатком способа является использование дорогостоящего поташа в качестве источника калия.

- разложение фосфатного сырья ЭФК с последующими заменой части ионов Ca^{2+} на ионы K^+ с применением ионообменных смол, гранулированием и сушкой гранул [35]

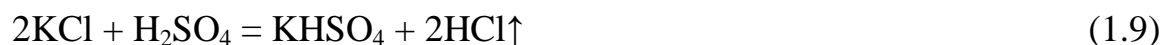
Суспензию, полученную в результате разложения фосфатного сырья ЭФК с концентрацией примерно 30% масс. P_2O_5 , разбавляют водой и направляют на взаимодействие с К-ионообменной смолой. В качестве ионообменной смолы может быть использован сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола.

Реакционную пульпу после взаимодействия с ионообменной смолой направляют на гранулирование и сушку гранул, а отработанную смолу после регенерации раствором хлористого калия и отделения побочного продукта, которым является хлорид кальция, возвращают на стадию взаимодействия с фосфатной пульпой.

Продукт содержит не менее 40% масс. P_2O_5 и 23% масс. K_2O , причем практически весь P_2O_5 является водорастворимым. Соотношение $P_2O_5 : K_2O$ в готовом продукте можно регулировать продолжительностью взаимодействия фосфатной пульпы с ионообменной смолой. Основным недостатком способа является сложность утилизации основного отхода производства – раствора хлорида кальция.

- разложение фосфатного сырья смесью гидросульфата калия и серной кислоты

В Советском Союзе был предложен способ получения комплексного удобрения, называемого калийным суперфосфатом, путем разложения фосфатного сырья смесью гидросульфата калия и серной кислоты [36-38]. Гидросульфат калия образуется в результате разложения хлористого калия серной кислотой в соответствии с уравнением реакции (1.9):

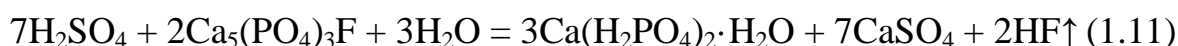
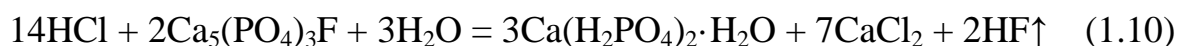


Основными недостатками способа являются низкое значение статической прочности гранул нейтрализованного продукта, не превышающее 2,1-3,3 МПа [38], и относительно невысокая сумма питательных веществ (не выше 27-28% масс.), а также выделение коррозионно-активного свободного хлористого водорода на стадии разложения хлористого калия.

В Китае также был предложен ряд способов получения фосфорно-калийных удобрений, основанных на разложении фосфатного сырья смесью гидросульфата калия и серной кислоты [39-41]. Выделяющийся на стадии разложения хлористого калия газообразный хлористый водород улавливается системой абсорбции с получением абгазной соляной кислоты, а выделяющийся на стадии разложения фосфатного сырья газообразный фтористый водород – с получением плавиковой кислоты.

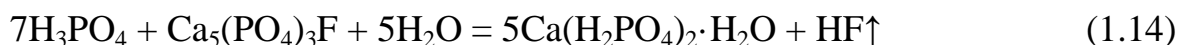
В соответствии со способом, описанным в [39], на первой стадии хлористый калий с содержанием не менее 60% масс. K_2O разлагается раствором серной кислоты с концентрацией не менее 92% масс. H_2SO_4 при температуре $100\pm 5^\circ\text{C}$ и массовом отношении $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{KCl}$ в интервале 1 : (1,5-2,5).

Абгазная соляная кислота с концентрацией 31% масс. HCl смешивается с серной кислотой и используется для разложения фосфатного сырья с получением побочного продукта – аналога простого суперфосфата. Процесс разложения протекает в соответствии с уравнениями реакций (1.10)-(1.11):



Коэффициент разложения фосфатного сырья в полученном продукте после 2-х дней выдержки на складе составляет 93,9-98,6%.

Процесс разложения фосфатного сырья смесью гидросульфата калия и серной кислоты протекает в соответствии с уравнениями реакций (1.12)-(1.14):

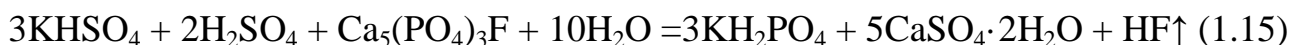


Продукт имеет следующий химический состав, % масс.: P_2O_5 – 12,6-14,6; K_2O – 8,5-12,0; свободной кислоты – 6,5-7,8; Cl – 0,4-0,9; H_2O – 6,0-6,8. Коэффициент разложения фосфатного сырья не ниже 94%. Главными недостатками способа являются низкая сумма питательных веществ (23-25% масс.) и высокая свободная кислотность продукта, а также узкий интервал возможных соотношений $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O}$ (1 : (0,6-1,0)).

В соответствии со способом, описанным в [40], на первой стадии процесса хлористый калий разлагается концентрированной серной кислотой в течение 1-3 часов при температуре 120-250°C и мольном отношении $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{KCl}$ в интервале 1 : (1,0-2,8). Полученная смесь гидросульфата калия и серной кислоты смешивается с фосфатным сырьем при массовом отношении в интервале 1 : (0,15-0,85). Процесс разложения фосфатного сырья протекает в течение 0,5-6 часов при температуре 160-620°C, после чего продукт направляется на охлаждение и дробление. Процесс разложения фосфатного сырья протекает в соответствии с уравнениями реакций (1.12)-(1.14).

В результате получается фосфорно-калийное удобрение, имеющее следующий химический состав, % масс.: P_2O_5 – 5,5-18,6, K_2O – 7,3-27,8. Суммарное содержание питательных веществ – 23,8-33,9% масс. Коэффициент разложения фосфатного сырья за счет проведения процесса при повышенной температуре достигает 100%. Главными недостатками способа являются низкая сумма питательных веществ в продукте, а также необходимость применения высоких температур и связанные с этим высокие энергозатраты.

В соответствии со способом, описанным в [41], на первой стадии процесса хлористый калий разлагается концентрированной серной кислотой (не менее 98% масс. H_2SO_4) при мольном отношении $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{KCl}$ равном 1 : 2. Образовавшуюся смесь гидросульфата калия и серной кислоты подают на стадию разложения фосфатного сырья. Процесс разложения проводится при температуре 65-70°C в течение 6-ти часов и протекает в соответствии с уравнением реакции (1.15):



Из пульпы, полученной после разложения фосфатного сырья, фильтрованием отделяют кристаллы гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Фильтрат направляют на стадию осаждения фосфата калия путем аммонизации до значения pH в интервале 9-10 и охлаждения до температуры ниже 40°C. Кристаллы фосфата калия отделяют от жидкой фазы фильтрованием или центрифугированием.

Основным недостатком способа является необходимость утилизации маточного раствора, который остается после выделения кристаллов фосфата калия. Также общим недостатком этих способов является выделение газообразного хлористого водорода при повышенной температуре, что неизбежно приведет к значительному коррозионному износу оборудования.

1.2.4. Получение сложных фосфорно-калийных удобрений на основе фосфатов и метафосфатов калия

- разложение хлористого калия фосфорной кислотой:

В ОАО «НИУИФ» проводились исследования по разработке комплексной безотходной технологии получения фосфорно-калийных удобрений различного состава в одном технологическом процессе с использованием ЭФК с содержанием 36,0-37,5% масс. P_2O_5 , флотационного хлористого калия и бедных фосфоритов Верхне-Камского и Егорьевского месторождений [15-16]. Сущность предложенного процесса заключается в разложении хлористого калия ЭФК с последующей сушкой и одновременной дегидратацией образовавшейся фосфатной пульпы при температуре 340-380°C с целью получения метафосфата калия. Выделяющийся на стадии разложения и дегидратации газообразный хлористый водород улавливает-

ся водой с получением 17-20% абгазной соляной кислоты, которая поступает на вторую стадию процесса – разложение фосфорита. При добавлении в фосфатную пульпу или непосредственно в гранулятор калийных солей можно получить фосфорно-калийные удобрения с соотношением $P_2O_5 : K_2O$ в интервале 1 : (1,0-1,5).

Основными недостатками способа являются необходимость применения высоких температур и связанные с этим высокие энергозатраты, а также выделение газообразного HCl при высокой температуре, что неизбежно приведет к повышенному коррозионному износу оборудования. Кроме того, образующийся на второй стадии продукт имеет сравнительно низкое суммарное содержание питательных веществ (не более 26,3% масс.).

- нейтрализация фосфорной кислоты карбонатом калия:

Общим недостатком этих способов является использование в качестве сырьевого компонента дорогостоящего карбоната калия, что делает их экономически неэффективными по причине высокой себестоимости продукта [42].

На основании приведенного обзора состояния и способов получения РК- и PKS-удобрений можно сделать следующие выводы:

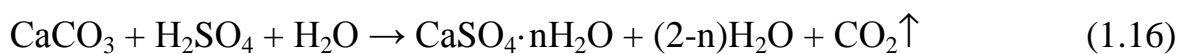
1. Гранулирование фосфорно-калийных удобрений методом окатывания не позволяет получать гранулы со значением статической прочности не менее 3,0 МПа.
2. Методы, основанные на применении простого или двойного суперфосфата в качестве источника фосфора не осуществимы, поскольку в Российской Федерации отсутствуют крупные промышленные производства указанных продуктов.
3. Методы с использованием кислотного разложения фосфатов в присутствии хлористого калия малоперспективны по причине коррозионной активности реакционных масс, выделения в газовую фазу хлористого водорода и часто невысоких степеней разложения фосфатного сырья.
4. Методы, основанные на применении сульфата и карбоната калия сложны и дороги из-за необходимости иметь сопутствующие производства этих солей с присущими им недостатками.

1.3. Физико-химический анализ процесса получения PKS-удобрений

Рассмотрим последовательно стадии процесса получения PKS-удобрений и соответствующие им химические превращения.

1.3.1. Нейтрализация смеси фосфорной и серной кислот карбонатом кальция

При внесении мела в смесь фосфорной и серной кислот вначале в реакцию с карбонатом кальция вступает более сильная серная кислота. Взаимодействие протекает в соответствии с уравнением (1.16):



Продуктом взаимодействия, кроме воды и углекислого газа, являются кристаллогидраты сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Гидратность (n) определяется температурно-концентрационными условиями процесса нейтрализации. При значении $n=0$ образуется безводная соль – ангидрит, при $n=0,5$ – полугидрат сульфата кальция, а при $n=2$ – дигидрат сульфата кальция (гипс).

На рисунке 1.1 показана проекция диаграммы растворимости в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ на плоскость $t\text{-P}_2\text{O}_5$ [43]. Линия ab разделяет области существования двух стабильных фаз (гипса и ангидрита), а линия cd двух метастабильных фаз (полугидрата и дигидрата сульфата кальция). На этих линиях одновременно сосуществуют соответствующие кристаллогидраты сульфаты кальция.

В области $abcd$ первоначально выделяющийся из раствора полугидрат переходит в более устойчивый, но также метастабильный дигидрат, который затем превращается в стабильный ангидрит. Фазовый переход полугидрата в дигидрат в разбавленных растворах фосфорной кислоты с концентрацией до 25% масс. P_2O_5 при температуре ниже 95-100°C практически полностью протекает в течение нескольких часов. Скорость перехода увеличивается по мере снижения температуры и концентрации фосфорной кислоты. Так, в кислоте с концентрацией 15% масс. P_2O_5 при 60°C полная гидратация полугидрата с образованием дигидрата протекает примерно за 60 мин. [44].

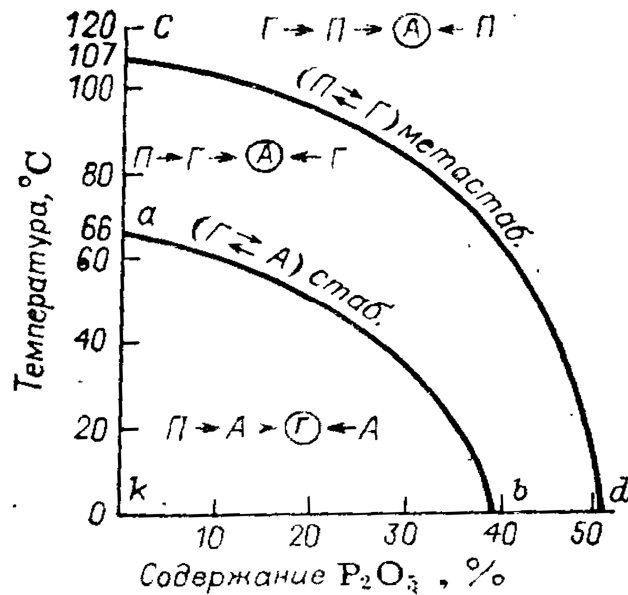


Рисунок 1.1 – Схема превращения кристаллогидратов сульфата кальция в растворах фосфорной кислоты при различных температурах:

А – ангидрит; П – полугидрат сульфата кальция; Г – дигидрат сульфата кальция

Образовавшийся в области *abcd* дигидрат при концентрации фосфорной кислоты менее 25% масс. P_2O_5 существует в виде метастабильной формы в течение нескольких суток. Относительно большая устойчивость метастабильного дигидрата и малая скорость перехода его в стабильный ангидрит объясняется торможением процесса дегидратации вследствие большого содержания воды в разбавленных растворах фосфорной кислоты [43].

В области *kab* стабильной твердой фазой является наименее растворимый в этих условиях дигидрат. Метастабильный ангидрит непосредственно оводняется до дигидрата, а метастабильный полугидрат предварительно дегидратируется до ангидрита с последующим оводнением до дигидрата [43].

Таким образом, на основании литературных данных можно сделать вывод о том, что в процессе получения PKS-удобрений сульфат кальция в реакционной пульпе будет представлен смесью полугидрата и дигидрата. Доля дигидрата будет увеличиваться по мере снижения концентрации фосфорной кислоты и температуры, а также при увеличении времени выдержки пульпы в реакторе.

После завершения процесса нейтрализации серной кислоты в реакцию с карбонатом кальция вступает фосфорная кислота. Продуктами взаимодействия фосфорной кислоты и карбоната кальция являются фосфаты кальция с различной степенью замещения иона водорода кислоты. Соотношение между ними зависит от нормы карбоната кальция, концентрации фосфорной кислоты и температуры.

Процесс нейтрализации фосфорной кислоты карбонатом кальция с применением равновесной диаграммы растворимости системы $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ будет рассмотрен в разделе 2.2. Наличие сульфата кальция практически не влияет на равновесие в этой системе, т. к. он обладает низкой растворимостью и практически весь находится в твердой фазе [43].

В системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ существуют следующие соли: дигидрофосфат кальция или монокальцийфосфат ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), гидрофосфат кальция или дикальцийфосфат – монетит (CaHPO_4) и брушит ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), фосфат кальция или трикальцийфосфат ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$) и гидроксилapatит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Наибольшей растворимостью в воде обладает дигидрофосфат кальция; гидрофосфат, трикальцийфосфат и гидроксилapatит в воде практически нерастворимы. Монетит стабилен в водных растворах при температуре выше 36°C . В производственных условиях при температурах до $40\text{-}50^\circ\text{C}$ из фосфорнокислых растворов вначале как метастабильная фаза осаждается брушит, а при температурах выше 50°C сразу монетит. Брушит практически полностью растворим в цитратном растворе. Потеря воды при фазовом превращении в растворах вызывает заметное уменьшение в нем количества цитратнорастворимой формы P_2O_5 (максимально на 50%) вследствие образования неусвояемого монетита [45].

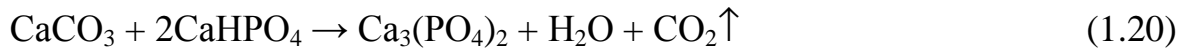
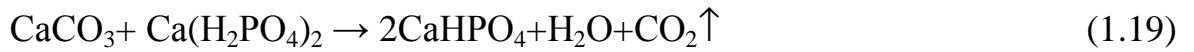
Взаимодействие карбоната кальция с фосфорной кислотой сопровождается образованием дигидрофосфата кальция по реакции (1.17):



В водных растворах монокальцийфосфат неустойчив и разлагается с образованием фосфорной кислоты и дикальцийфосфата по реакции (1.18) [44-46]:



При избытке карбоната кальция относительно стехиометрической нормы, рассчитанной по уравнению (1.17), при нейтрализации фосфорной кислоты образуются вначале дикальцийфосфат (1.19), а затем трикальцийфосфат (1.20):



Температура оказывает значительное влияние на равновесие в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$. На рисунке 1.2 представлены изотермы растворимости в указанной системе при различных температурах [46], из которых видно, что с увеличением температуры растворимость монокальцийфосфата возрастает, а дикальцийфосфата уменьшается. Таким образом, по мере увеличения температуры процесс разложения монокальцийфосфата с образованием дикальцийфосфата и свободной фосфорной кислоты по реакции (1.18) протекает более полно и начинается при меньшей степени нейтрализации фосфорной кислоты.

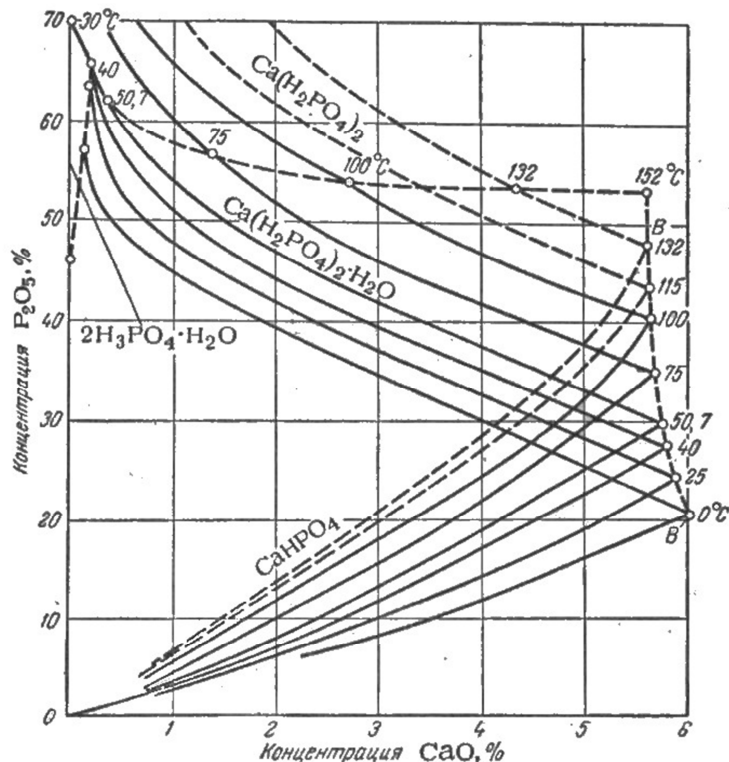
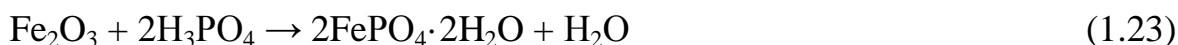


Рисунок 1.2 – Изотермы растворимости в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ при различных значениях температуры [46]

В реальных условиях в процессе нейтрализации смеси ЭФК и серной кислоты мелом содержащиеся в исходных веществах примеси железа, алюминия, фтора и кремния также оказывают влияние на равновесие в системе CaO-P₂O₅-H₂O, а также обуславливают протекание ряда побочных реакций (1.21)-(1.23):



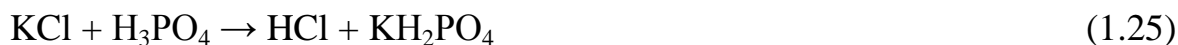
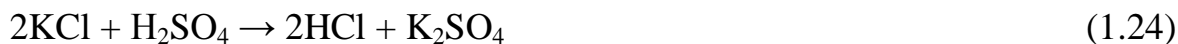
По данным [44] примеси железа и алюминия практически не оказывает влияния на равновесие в системе CaO-P₂O₅-H₂O при их содержании в реакционной пульпе не более 0,5% масс., концентрации фосфорной кислоты менее 25% масс. P₂O₅ и температуре в интервале 25-90°C.

Наличие фтора в виде иона SiF₆²⁻ оказывает существенное влияние на растворимость в системе CaO-P₂O₅-H₂O, расширяя область кристаллизации дикальцийфосфата. Так, присутствие 0,7-0,8% масс. фтора увеличивает значение верхнего предела концентрации P₂O₅ для области кристаллизации дикальцийфосфата (точка В на рис. 1.2) при 60°C с 31,5 до 45,8% масс. P₂O₅ [44]. Таким образом, наличие примеси фтора в реакционной пульпе приводит к расширению области кристаллизации дикальцийфосфата и к увеличению его относительного содержания в реакционной пульпе.

1.3.2. Введение в нейтрализованную фосфатно-сульфатную пульпу хлористого калия

После завершения процесса нейтрализации смеси кислот в полученную нейтрализованную фосфатно-сульфатную пульпу вводится хлористый калий. Такой порядок введения компонентов позволяет практически полностью исключить взаимодействие хлористого калия с кислотами, в результате которого в соответствии с уравнениями реакций (1.24)-(1.25) образуется свободная соляная кислота, наличие которой сильно увеличивает коррозионную активность реакционной пульпы. Введение хлористого калия в кислую пульпу совместно с нейтрализую-

щей добавкой приводит к повышенному выделению свободного хлористого водорода по сравнению с введением его в нейтрализованную пульпу [26].



В растворах хлористый калий может взаимодействовать с дигидратом сульфата кальция с образованием двойных солей – сингенита ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и горгеита ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в соответствии с уравнениями реакций (1.26)-(1.30) [47-49].



Процесс взаимодействия протекает на поверхности кристаллов дигидрата сульфата кальция. Промежуточным продуктом реакции является метастабильный сульфат калия, который затем реагирует с хлоридом кальция или исходным дигидратом сульфата кальция. Повышению скорости протекания процесса конверсии способствуют увеличение температуры и избыток дигидрата сульфата кальция сверх стехиометрической нормы, рассчитанной в соответствии с уравнением (1.26) [47]. Согласно данным [48], реакции (1.29) и (1.30) в водных растворах при атмосферном давлении протекают только при температурах близких к 100°C .

Указанные процессы приводят к тому, что растворимость дигидрата сульфата кальция в присутствии хлористого калия возрастает и достигает максимального значения 9 г/л при концентрации хлористого калия в растворе 125-140 г/л. При дальнейшем увеличении концентрации хлористого калия происходит резкое снижение растворимости дигидрата сульфата кальция, причем, чем ниже температура раствора, тем быстрее падает растворимость дигидрата сульфата кальция с ростом концентрации хлористого калия (рис. 1.3). Рост растворимости объясняется протеканием конверсионного процесса с образованием хорошо растворимого в воде сульфата калия в соответствии с уравнением (1.26). Увеличение concentra-

ции хлористого калия приводит к возрастанию тенденции к образованию мало-растворимых двойных солей, вследствие чего растворимость дигидрата сульфата кальция снижается [49]. Аналогичные зависимости растворимости от концентрации хлористого калия наблюдаются для ангидрита и полугидрата сульфата кальция [50].

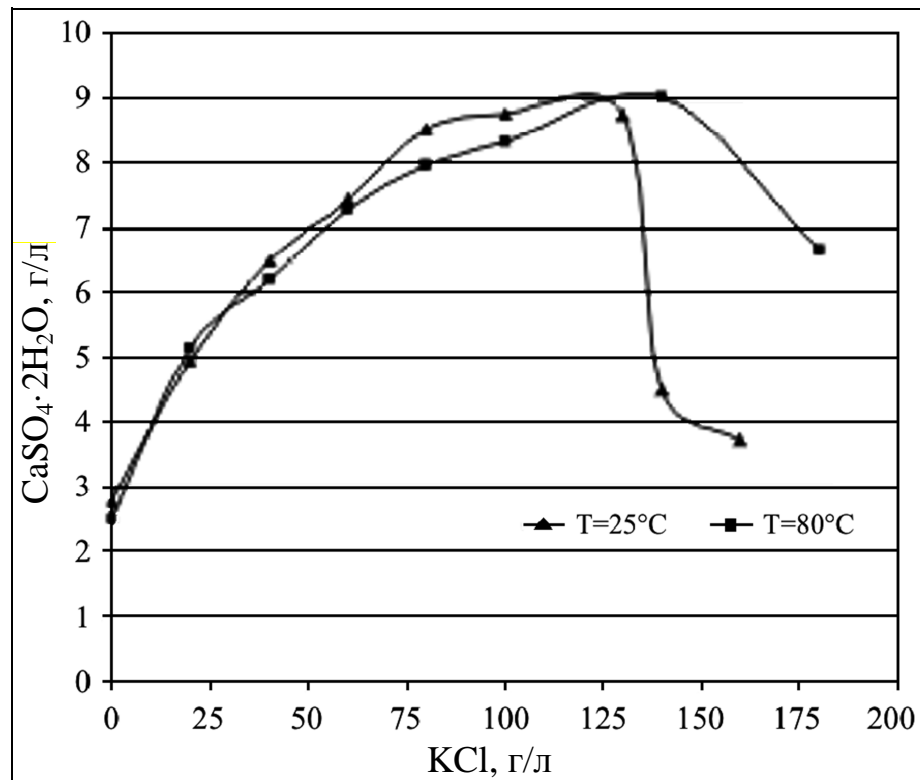


Рисунок 1.3 – Растворимость дигидрата сульфата кальция в водных растворах хлористого калия при температуре 25 и 80°C

Степени протекания указанных выше конверсионных процессов в реакционной пульпе, образующейся в процессе получения PKS-удобрений, зависят от большого числа параметров системы, и установить их значения очень сложно. Достаточно хорошо изучен процесс конверсии дигидрата сульфата кальция и хлористого калия в присутствии соединений, позволяющих избирательно снижать растворимость одного из продуктов реакции (1.26) – сульфата калия, что позволяет получать его в виде стабильной кристаллической фазы без образования двойных солей. К подобным веществам относятся, например, аммиак, изопропанол, метанол и этанол [51-53].

В присутствии хлористого калия также отмечается значительный рост растворимости дикальцийфосфата [54]. В связи с этим в результате введения в реакционную пульпу хлористого калия произойдет смещение влево равновесия в уравнении реакции (1.18) и частичное растворение дикальцийфосфата с образованием монокальцийфосфата.

Таким образом, следует ожидать, что введение хлористого калия в нейтрализованную фосфатно-сульфатную пульпу приведет к снижению относительного содержания твердой фазы по причине увеличения растворимости малорастворимых дикальцийфосфата и кристаллогидратов сульфата кальция.

1.3.3. Гранулирование и сушка гранул продукта

Нейтрализованная фосфатно-сульфатная пульпа после введения хлористого калия подается на гранулирование и сушку в аппарат БГС. В процессе сушки гранулы удобрения могут подвергаться кратковременному нагреванию до высоких значений температуры, провоцирующему дегидратацию кристаллогидратов и полимеризации фосфатных солей с отщеплением конституционной воды. В связи с этим следует рассмотреть процессы, которые протекают при нагревании основных солей, входящих в состав PKS-удобрений.

Термическая дегидратация монокальцийфосфата является сложным физико-химическим превращением. Согласно данным термического анализа образца чистой соли, удаление воды при атмосферном давлении и скорости нагрева образца 2,0-2,5°C/мин происходит не менее чем в четыре стадии [55-58]. Разные авторы приводят различные температурные границы стадий дегидратации монокальцийфосфата, однако при этом дают близкое толкование соответствующих этим стадиям процессов. Так, согласно данным [56], при нагревании образца монокальцийфосфата со скоростью 2,4°C/мин 1 моль H₂O удаляется в интервале 120-210°C; 1,5 моль в интервале 250-350°C; 0,3 моль в интервале 360-380°C и 0,2 моль в интервале 380-540°C. Три первые стадии сопровождаются отчетливыми минимумами на кривой ДТА при 175, 270 и 390°C. Рентгенофазовый анализ продуктов

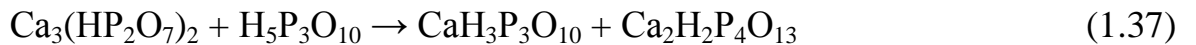
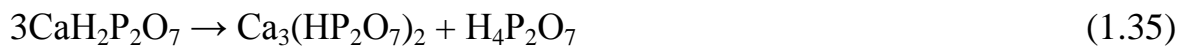
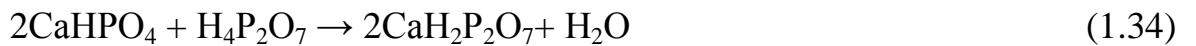
дегидратации показал, что на первой стадии образуется безводный монокальций-фосфат; на второй – рентгеноаморфный продукт, которым, согласно данным химического анализа, является кислый пирофосфат кальция ($\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$) и $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$; на третьей – γ -метафосфат кальция ($\gamma\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$); на четвертой – γ -метафосфат кальция превращается в β -метафосфат.

Процесс дегидратации монокальцийфосфата таким образом может быть описан совокупностью следующих формально стехиометрических уравнений реакций (1.31)-(1.37) [56]:

1) Первый этап (120-210°C):



2) Второй этап (250-350°C):



Возможность наличия олигофосфатов кальция среди продуктов термической дегидратации косвенно подтверждается бумажной хроматографией и наличием на ИК-спектрах дегидратированных образцов полос поглощения, отвечающих деформационным колебаниям групп Р-ОН в кислых полифосфатах [56].

3) На третьем (360-380°C) и четвертом (380-540°C) этапах появляются еще более полимеризованные кислые полифосфаты, которые в конечном счете взаимодействуют с поли- и метафосфорными кислотами с образованием вначале γ -метафосфата кальция, а затем β -метафосфата кальция.

Процесс термической дегидратации монокальцийфосфата сопровождается потерей усвояемой и водорастворимой форм P_2O_5 . Так, согласно данным [58], содержание усвояемой и водорастворимой форм P_2O_5 в кислом пирофосфате кальция, образующемся на второй стадии процесса дегидратации монокальцийфосфа-

та, может снижаться до 76,3 и 28,4% от общего содержания P_2O_5 соответственно. В процессе дегидратации монокальцийфосфата также выделяется свободная фосфорная кислота. Значение свободной кислотности продуктов дегидратации зависит от температуры и скорости нагрева образца [56].

При нагревании технической соли или монокальцийфосфата в составе минеральных удобрений происходит смещение этапов дегидратации в область более низких значений температуры. Так, согласно данным [59], в процессе сушки кормового монокальцийфосфата, полученного путем нейтрализации ЭФК мелом, образование кислого пирофосфата кальция начинается при температуре 160°C . А по данным [60] в случае фосфорно-калийного удобрения, полученного путем смешения двойного суперфосфата с хлористым калием при отношении $P_2O_5 : K_2O = 1:1$, значение температуры, при котором происходит фазовый переход ортофосфатов кальция в пирофосфаты, снижается на 24 градуса.

Кроме того, при нагревании смеси монокальцийфосфата и хлористого калия выше 150°C может протекать реакция (1.38) [61]:



В процессе нагревания при атмосферном давлении брушит начинает обезвоживаться с образованием монетита при температуре 100°C в соответствии с уравнением реакции (1.39):



Дегидратация брушита с образованием монетита в процессе сушки сопровождается снижением содержания усвояемой формы P_2O_5 , но в меньшей степени, чем при фазовом превращении в растворах (примерно на 10%). Нагревание монетита до температуры 175°C и выше приводит к отщеплению конституционной воды с образованием неусвояемого пирофосфата кальция ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) в соответствии с уравнением реакции (1.40) [59]:



Дигидрат сульфата кальция при атмосферном давлении начинает медленно обезвоживаться с образованием полудигидрата сульфата кальция при температуре $65-75^\circ\text{C}$. В интервале температур $100-140^\circ\text{C}$ процесс дегидратации дигидрата

сульфата кальция с образованием полудигидрата сульфата кальция протекает сравнительно быстро, а при повышении температуры до 200°C наряду с полудигидратом начинается постепенное образование ангидрита. При температуре в интервале 200-300°C продукт дегидратации состоит в основном из ангидрита с незначительной примесью полугидрата [62].

Хлористый калий устойчив при нагревании до температуры 790°C, при которой происходит его плавление [63].

1.4. Реологические свойства реакционных пульп

Реакционная пульпа должна оставаться подвижной и пригодной для транспортировки насосным оборудованием на всех стадиях процесса получения удобрения. В связи с этим важным для технологии параметром является вязкость реакционных пульп. В общем случае для пульп, подобных рассматриваемым, вязкость будет определяться природой и концентрацией растворенных солей, температурой и соотношением жидкой и твердой фаз.

Вязкость – это свойство жидкости оказывать сопротивление течению под действием сдвиговой нагрузки [64-67]. Согласно основному закону вискозиметрии, впервые сформулированному Исааком Ньютоном, течение идеальной жидкости описывается следующим законом (1.41):

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}, \quad (1.41)$$

где:

τ – напряжение сдвига, Па

η – вязкость, Па·с

$\dot{\gamma}$ – градиент скорости вдоль оси, перпендикулярной к плоскости сдвига слоев жидкости (скорость деформации сдвига), с⁻¹

Все жидкости, для которых справедливо соотношение (1.41), называют ньютоновскими, остальные – неньютоновскими. Неньютоновские жидкости в зависимости от характера течения подразделяются на тиксотропные, реопексные и жидкости, реологические характеристики которых не изменяются во времени.

Течение жидкостей, реологические характеристики которых не изменяются во времени, может быть описано реологическим уравнением (1.42):

$$\tau=f(\dot{\gamma}) \quad (1.42)$$

Из уравнения (1.42) следует, что напряжение сдвига для этого типа жидкостей является функцией скорости деформации сдвига. В зависимости от вида функции эти жидкости можно подразделить на три группы: псевдопластичные, дилатантные и бингамовские пластичные.

В случае псевдопластичных жидкостей напряжение сдвига постепенно снижается по мере роста скорости деформации сдвига. При очень больших по величине скоростях деформации сдвига зависимость (1.42) становится линейной, и жидкость приобретает ньютоновский характер течения. Физическое толкование явления псевдопластичности заключается в том, что по мере увеличения скорости деформации сдвига происходит ориентация первоначально хаотично расположенных ассиметричных частиц твердой фазы вдоль линий потока жидкости. Вязкость продолжает снижаться с ростом скорости деформации сдвига до тех пор, пока остается возможность дальнейшего ориентирования частиц вдоль потока, после чего, для жидкости с максимально разрушенной структурой, рассматриваемая зависимость становится линейной [64-67].

В случае дилатантных жидкостей напряжение сдвига постепенно увеличивается с ростом скорости деформации сдвига. Такой тип течения характерен в первую очередь для суспензий с большим содержанием твердой фазы. В этом случае в состоянии покоя жидкой фазы хватает только для создания тонких прослоек между частицами твердой фазы. По мере увеличения скорости деформации сдвига разрушается упаковка частиц и жидкой фазы становится недостаточно для смазки трущихся друг о друга частиц твердой фазы, что приводит к росту вязкости.

Для математического описания реологических свойств псевдопластичных и дилатантных жидкостей удобно применять степенной закон вязкости жидкости, определяемый следующей зависимостью (1.43) [64-67]:

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad \text{или} \quad \eta = k \cdot \dot{\gamma}^{(n-1)}, \quad (1.43)$$

где:

k – коэффициент густоты потока, $\text{Па} \cdot \text{с}^n$

n – безразмерный показатель поведения жидкости (для ньютоновских жидкостей $n=1$, для псевдопластичных <1 , для дилатантных >1).

Для бингамовских пластических жидкостей характерно наличие напряжения (предела) текучести, которое является пределом, превышение которого приводит к возникновению вязкого течения. Поведение бингамовских пластиков может быть описано следующим уравнением (1.44):

$$\tau - \tau_y = \eta_p \cdot \dot{\gamma}, \quad (1.44)$$

где:

η_p – пластическая вязкость или коэффициент жесткости при сдвиге.

Графическая зависимость значений напряжения сдвига от скорости деформации сдвига называется кривой течения, а зависимость вязкости от скорости деформации сдвига – кривой вязкости. На рисунке 1.4 приведены кривые течения характерные для различных типов жидкостей, реологические характеристики которых не изменяются во времени.

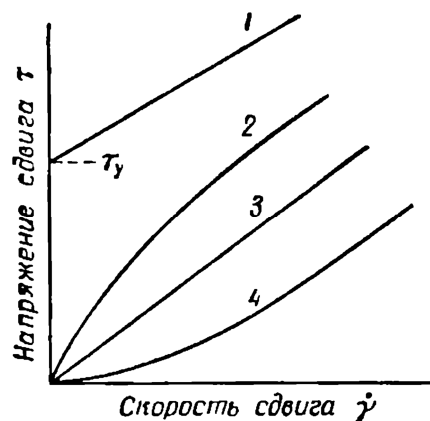


Рисунок 1.4 – Кривые течения для различных типов жидкостей, реологические характеристики которых не изменяются во времени:

1 – бингамовская пластическая; 2 – псевдопластичная; 3 – ньютоновская; 4 – дилатантная

В случае тиксотропных жидкостей напряжение сдвига является функцией не только скорости сдвига, но и продолжительности воздействия на жидкость сдвиговой нагрузки. Тиксотропные жидкости отличаются от псевдопластичных наличием пространственной трехмерной структуры частиц дисперсной фазы, которая постепенно разрушается в результате приложения сдвиговой нагрузки. Чем выше значение скорости сдвига, тем быстрее жидкость приходит в состояние равновесия, в котором дальнейшего снижения напряжения сдвига не происходит. После снятия сдвиговой нагрузки структура тиксотропной жидкости постепенно восстанавливается. Реопексные жидкости проявляют противоположный тиксотропным характер течения. Напряжение сдвига возрастает во времени при приложении постоянной по скорости сдвиговой нагрузки [64-67].

В настоящее время достаточно хорошо изучены реологические свойства пульп NP- и NPK-удобрений, образующихся в процессе нейтрализации аммиаком фосфорной кислоты или ее смеси с серной или азотной кислотами. Так, в работах [68-71] исследованы зависимости вязкости и плотности пульп фосфатов аммония с различной влажностью от мольного отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$. В работах [72-75] изучены реологические свойства аммонизированных азотнофосфорнокислотных пульп разложения фосфатного сырья.

Реологические свойства пульп на основе фосфатов кальция изучены в основном применительно к процессам кислотного разложения фосфатного сырья и получения кормовых фосфатов кальция. Так, в работе [45] приводятся основные реологические свойства пульп, образующихся в процессе получения двойного суперфосфата. Автором работы [76] изучены реологические свойства пульп, образующихся в процессе получения кормового монокальцийфосфата. Однако в этих работах не учитывается неньютоновский характер течения пульп на основе фосфатов кальция, что вызывает сильные расхождения экспериментальных данных с поведением пульп в производственных условиях.

Литературные данные по реологическим свойствам пульп на основе фосфатов кальция и хлористого калия в настоящее время отсутствуют.

1.5. Обоснование целей и задач исследования

Выполненный литературный обзор и выводы по его разделам позволили обосновать цель настоящей работы, которая определяется как «Разработка гибкой технологии сложных серосодержащих фосфорно-калийных удобрений с применением доступных сырьевых компонентов».

Предлагаемый и разрабатываемый в данном исследовании способ получения сложных серосодержащих фосфорно-калийных удобрений лишен недостатков описанных выше методов и основан на нейтрализации смеси ЭФК и серной кислоты мелом с последующим введением в образовавшуюся нейтрализованную фосфатно-сульфатную пульпу хлористого калия. Гранулирование и сушка гранул продукта осуществляются с применением аппарата БГС, что позволяет сократить себестоимость продукта за счет совмещения стадий гранулирования и сушки. Кроме того, гранулы, полученные с применением аппарата БГС, как правило, имеют сферическую форму и высокую статическую прочность [77], которая в том числе зависит и от состава продукта.

Принимая во внимание динамичность рынка сложных удобрений и меняющегося спроса на соотношение питательных элементов в них, одной из конечных задач настоящей работы являлось придание разрабатываемой технологии определенной гибкости. Решение этой задачи представляется в возможности быстрого перевода технологического процесса без существенных изменений в схеме и оборудовании на выпуск марок удобрений с заданным соотношением питательных веществ за счет изменения соотношения исходных реагентов либо замены исходных реагентов на альтернативные.

Для достижения поставленной цели решаются следующие основные 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 и физико-механические свойства продукта.

5. Разработка технологической схемы процесса и проведение опытно-промышленных испытаний по получению PKS-удобрений. Определение агрохимической эффективности полученных продуктов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования является гибкая технология получения гранулированных сложных серосодержащих фосфорно-калийных удобрений на основе процесса нейтрализации смеси ЭФК и серной кислоты конверсионным мелом с последующим введением хлористого калия, гранулированием и сушкой гранул.

При изучении процесс получения PKS-удобрений был разбит на три стадии: нейтрализация смеси ЭФК и серной кислоты мелом, внесение в нейтрализованную пульпу хлористого калия и гранулирование и сушка гранул продукта.

2.1. Методики проведения экспериментов и аналитического контроля

При проведении лабораторных исследований использовались следующие сырьевые компоненты:

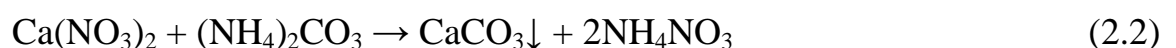
1) неупаренная ЭФК, полученная в процессе сернокислотного разложения хибинского апатитового концентрата в дигидратном режиме в ЗАО «Метаким» с содержанием, % масс.: P_2O_5 – 25,00; CaO – 1,10; MgO – 0,08; Fe_2O_3 – 0,16; Al_2O_3 – 0,24; SO_3 – 0,75; SiO_2 – 0,90; F – 1,60;

2) серная кислота хч, ГОСТ 4204-77;

3) галургический и флотационный хлористый калий, 1-ый сорт в соответствии с ГОСТ 4568-95;

4) конверсионный мел производства ОАО «Акрон» с содержанием, % масс.: $CaCO_3$ – 90,8; CaO – 53,0; MgO – 0,1; P_2O_5 – 0,6.

Конверсионный мел является побочным продуктом производства NP- и NPK-удобрений на основе азотнокислотного разложения апатитового концентрата и образуется в результате обработки раствора, содержащего нитрат кальция ($Ca(NO_3)_2$), газообразным аммиаком и диоксидом углерода (2.1) или раствором карбоната аммония ($(NH_4)_2CO_3$) (2.2) [78]:



Процесс получения реакционных пульп PKS-удобрений проводили в термостатируемом стеклянном реакторе, снабженном перемешивающим устройством с регулируемой скоростью вращения и холодильником для исключения потерь воды в результате испарения (рис. 2.1). Температуру в реакторе регулировали при помощи циркуляционного термостата, внешний контур которого был подключен к рубашке реактора.

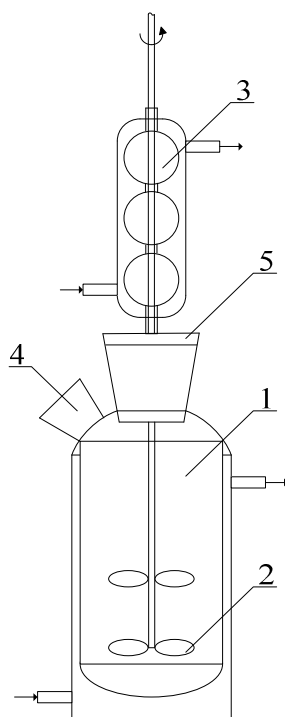


Рисунок 2.1 – Схема реактора:

1 – стеклянный сосуд с рубашкой; 2 – мешалка; 3 – холодильник; 4 – патрубок для загрузки компонентов; 5 – пробка

Смесь ЭФК и серной кислоты нейтрализовали расчетным количеством конверсионного мела, после чего полученную суспензию – нейтрализованную фосфатно-сульфатную пульпу – выдерживали в реакторе в течение 30 мин. для завершения реакции нейтрализации при фиксированных скорости вращения перемешивающего устройства и температуре. Смесь кислот перед нейтрализацией разбавляли водой с целью получения заданного условиями опыта значения влажности реакционной пульпы. По причине интенсивного пенообразования мел в

смесь кислот загружали равномерными небольшими порциями, подобранными опытным путем.

Далее в нейтрализованную фосфатно-сульфатную пульпу вводили хлористый калий. Реакционную пульпу с хлористым калием также выдерживали в реакторе в течение 30 мин. при фиксированных скорости вращения перемешивающего устройства и температуре.

Измерение вязкости реакционных пульп, образующихся в процессе получения PKS-удобрений различных марок, осуществляли с использованием ротационного реометра «DV-III+» фирмы Brookfield (США). Измерения проводили в термостатируемой стеклянной ячейке, рубашка которой была подключена к внешнему контуру циркуляционного термостата. При изучении реологических свойств реакционных пульп проводили ряд измерений значений вязкости при различных скоростях вращения ротора реометра в интервале от 2 до 250 об/мин., что для используемой измерительной ячейки соответствует интервалу скоростей деформации сдвига $0,6-71,0 \text{ с}^{-1}$.

Массовое соотношение жидкой и твердой фаз (Ж:Т) в реакционных пульпах рассчитывали исходя из отношения массы твердой фазы к общей массы пульпы. Отделение твердой фазы проводили путем фильтрования реакционной пульпы под вакуумом с последующими промывкой остатка на фильтре ацетоном и подсушиванием в сушильном шкафу при температуре 80°C .

Влажность реакционных пульп определяли путем высушивания навески пульпы в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 80°C .

С целью получения сухого продукта реакционную пульпу упаривали и сушили в сушильном шкафу при температуре $80-85^\circ\text{C}$ до остаточной влажности 0,7-1,4% масс. Высушенный материал растирали в порошок и анализировали на содержание основных компонентов в соответствии приведенными ниже стандартными аналитическими методиками.

Содержание фосфора в общей, усвояемой и водорастворимой формах определяли дифференциальным фотометрическим методом с использованием фос-

форнованадиевомолибденового комплекса [79]. Содержание фосфора в виде свободной фосфорной кислоты определяли объемным методом [79].

Содержание других компонентов определяли:

- калия – весовым тетрафенилборатным методом [80];
- сульфатной серы – весовым методом [80];
- кальция и магния – комплексонометрическим методом [81];
- хлора – объемным методом [81];
- фтора – потенциометрическим методом [82];

Содержание свободной воды определяли путем высушивания навески в течение 3-х часов при температуре 80°C [83].

Гранулирование удобрений осуществлялось с применением лабораторного тарельчатого гранулятора. Высушенный и растертый в порошок продукт увлажняли и гранулировали при температуре 75-80°C и влажности 18-20% масс. Полученные гранулы сушили в сушильном шкафу при 80-85°C до остаточной влажности 0,8-1,2% масс., после чего определяли их гигроскопические характеристики и основные физико-механические свойства: статическую прочность и слеживаемость.

Гигроскопические характеристики удобрений определяли сорбционно-динамическим методом с использованием климатической камеры с внутренней циркуляцией BINDER KBF 115 по скорости поглощения воды при температуре 25°C и относительной влажности воздуха 80% для гранул диаметром 3-4 мм и порошка фракции 0,25-0,50 мм предварительно высушенных до постоянной массы при температуре 80-85°C [85].

Гигроскопичность удобрения характеризуется коэффициентом гигроскопичности γ (моль H_2O /(кг·ч)), который рассчитывали по уравнению (2.3):

$$\gamma = - \frac{W_1^2}{\tau_1 \cdot (2 \cdot W_1 - W_2)} \cdot \ln \left(\frac{W_2}{W_1} - 1 \right) \quad (2.3)$$

где

W_1 – влажность образца после времени выдержки в камере $\tau_1=0,5$ часа, моль H_2O /кг;

W_2 – влажность образца после времени выдержки в камере $\tau_2=1,0$ час, моль H_2O /кг.

Согласно [85], между стандартной гигроскопической точкой и коэффициентом гигроскопичности существует зависимость, определяемая в приближении, не учитывающем пористую структуру гранулы, эмпирическим уравнением (2.4):

$$\gamma=2,5 \cdot (10^4 \cdot h^{-2} - 1) \quad (2.4)$$

где

γ – коэффициент гигроскопичности, моль H_2O /(кг·ч).

h – стандартная гигроскопическая точка, % отн. влажности воздуха.

Статическую прочность определяли с применением стандартной методики [84] для гранул диаметром 3-4 мм. Значение усилия, необходимого для разрушения гранул, измеряли при помощи прибора ИПГ-1М.

Определение слеживаемости образцов проводили в соответствии с методикой, предложенной АО "НИУИФ" [86] и подобной отмененному ГОСТ 21560.4-76. Гранулы удобрения диаметром 2-4 мм помещались в снабженные тарированными пружинами перфорированные пресса и выдерживались в течение 4-х часов в климатической камере с внутренней циркуляцией BINDER KBF 115 при температуре 38°C и относительной влажности воздуха 70%, а затем в течение 2-х часов при комнатных температуре и влажности. Нагрузка пружин прессов составляла 330 кПа. Значение слеживаемости определялось как усилие необходимое для разрушения сформировавшегося из гранул цилиндрического брикета, имеющего диаметр 33 мм и высоту 40 мм, отнесённое к площади его сечения. Для измерения значения усилия, необходимого для разрушения брикетов, использовали анализатор текстуры «ТА.ХТplus» (Stable Micro Systems, Англия).

2.2. Графический анализ процесса нейтрализации фосфорной кислоты мелом

На рисунке 2.2 приведена диаграмма растворимости в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ при 75°C , построенная по данным [47]. Составам насыщенных солями растворов отвечает линия LFBT, которая проходит через две узловые точки: В и F. В т. В раствор находится в равновесии с моно- и дикальцийфосфатом, а в т. F – с двумя модификациями монокальцийфосфата. Кривые ТВ, ВF, FL являются геометрическим местом точек, характеризующих составы растворов, насыщенных дикальцийфосфатом, монокальцийфосфатом и безводным монокальцийфосфатом соответственно. Т. N_1 , N и P соответствуют составам безводного монокальцийфосфата, монокальцийфосфата и дикальцийфосфата соответственно. Области (поля) кристаллизации этих солей и их смесей ограничены линиями, соединяющими т. N_1 , N и P с узловыми т. В и F. Лучи, выходящие из точки начала координат (W), определяют степень нейтрализации первого водородного иона фосфорной кислоты. Т. N_1 и N лежат на луче, соответствующем 100% нейтрализации первого иона водорода фосфорной кислоты.

В качестве примера рассмотрим процесс нейтрализации фосфорной кислоты с концентрацией 15% масс. P_2O_5 карбонатом кальция с содержанием 53% масс. CaO (выбранные значения концентраций близки к тем, что имеют место в процессе получения PKS-удобрений). Т. А соответствует концентрации исходной фосфорной кислоты в пересчете на P_2O_5 , т. М – содержанию CaO в карбонате кальция в массовых процентах. Точки состава реакционной смеси по правилу соединительной прямой будут располагаться на отрезке AM (луче нейтрализации).

После смешения исходных компонентов точка состава реакционной смеси начнет движение вдоль отрезка AM от т. А к т. D, соответствующей составу конечной системы. Соотношение длин отрезков AD и MD численно равно массовому соотношению между фосфорной кислотой (MD) и карбонатом кальция (AD) и определяется нормой карбоната кальция. В рассматриваемом примере т. D соответствует степени нейтрализации фосфорной кислоты 110% по отношению к полной нейтрализации первого водородного иона.

По достижении т. R происходит жидкой фазы реакционной пульпы дикальцийфосфатом. При дальнейшем движении вдоль отрезка AD от т. R до линии, соответствующей 100% нейтрализации первого водородного иона, одновременно с процессом нейтрализации фосфорной кислоты с образованием монокальцийфосфата в соответствии с уравнением реакции (1.17) происходит кристаллизация дикальцийфосфата. Дикальцийфосфат образуется в результате гидролитического разложения инконгруэнтного монокальцийфосфата в водном растворе в соответствии с уравнением реакции (1.18).

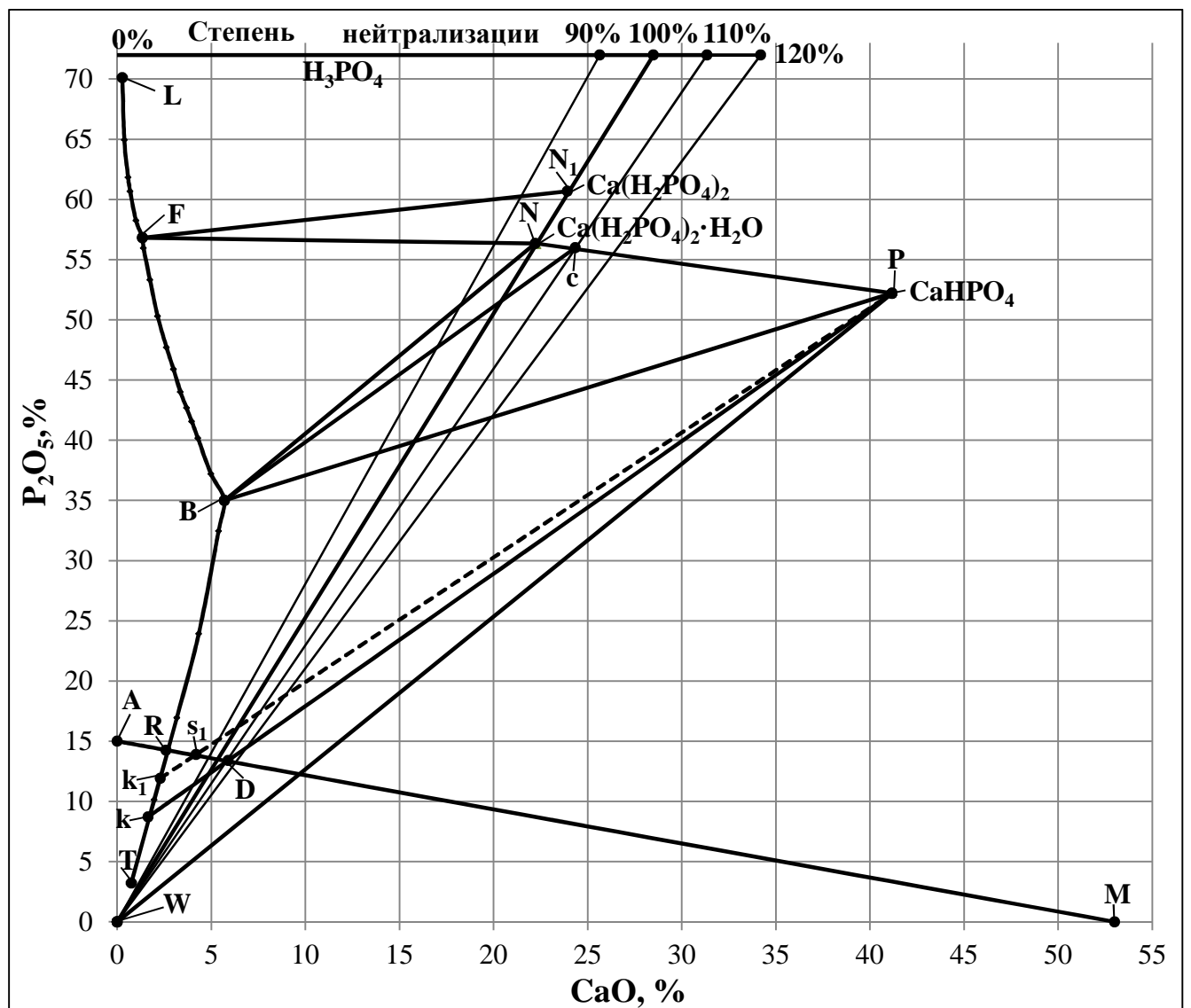


Рисунок 2.2 – Изотерма растворимости и поля кристаллизации в системе CaO-P₂O₅-H₂O при 75°C

Поскольку одним из продуктов реакции (1.18) является фосфорная кислота, жидкая фаза фосфатно-сульфатной пульпы будет содержать свободную фосфорную кислоту даже при степени нейтрализации первого иона водорода фосфорной кислоты превышающей 100%, что видно по положению линии ТВ по отношению к лучу W100%.

С применением диаграммы растворимости в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ также может быть рассмотрен процесс упарки реакционной пульпы, без учета влияния введения хлористого калия на равновесие в этой системе. В процессе упарки реакционной пульпы, состав которой определяется т. D, точка состава реакционной системы будет двигаться вдоль луча испарения воды от т. D к т. С. Состав жидкой фазы будет изменяться вдоль линии ВТ от т. k к т. В, при этом одновременно с удалением воды будет происходить кристаллизация дикальцийфосфата. После пересечения линии ВР система покинет область кристаллизации дикальцийфосфата и попадает в область совместной кристаллизации моно- и дикальцийфосфата (BNP). При дальнейшей упарке будет протекать процесс совместной кристаллизации моно- и дикальцийфосфата при неизменном составе жидкой фазы, который определяется положением т. В. Состав твердой фазы будет изменяться вдоль линии РN от т. Р к т. С. Массовое отношение между моно- и дикальцийфосфатом в продукте определяется отношением длин отрезков РС и NC соответственно.

2.3. Лабораторный синтез и фазовый состав продуктов

Удобрения получали и анализировали согласно описанным в разделе 2.1 методикам. Нейтрализацию смеси ЭФК и серной кислоты конверсионным мелом, а также смешение полученной нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпы с хлористым калием проводили при температуре 60°C. Норма мела рассчитана на полную нейтрализацию смеси ЭФК и серной кислоты с образованием монокальцийфосфата и сульфата кальция.

Изучение фазового состава PKS-удобрений проводили на примере наиболее востребованной потребителями уравновешенной марки 0-20-20. PKS-удобрения других марок имеют аналогичный качественный фазовый состав, поскольку они получают с применением той же методики и тех же исходных веществ, взятых в других соотношениях. Различие будет лишь в количественном соотношении основных фаз.

Рентгенофазовый анализ продукта проводился с использованием порошкового дифрактометра «X'Pert PRO MPD» (PANalytical, Нидерланды) с графитовым монохроматором, обеспечивающим строго монохроматическое $\text{CuK}\alpha$ -излучение с длиной волны $\lambda = 1,54056\text{\AA}$. Съемка осуществлялась в интервале углов 2θ от 0 до 75° с шагом 0,02°. Обработка рентгенограмм осуществлялась с применением базы рентгенографических данных ICDD-2009.

С целью более полного изучения процессов, протекающих при введении хлористого калия в нейтрализованную фосфатно-сульфатную пульпу, проводился рентгенофазовый анализ не только продукта, но и полупродукта – высушенной нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпы до введения хлористого калия.

В таблице 2.1 приведены результаты химического анализа PKS-удобрения марки 0-20-20 и высушенной нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпы, а также жидкой и твердой фаз соответствующих им пульп. Влажность нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпы до введения хлористого калия 55%, после – 45%.

Как видно из приведенных в таблице 2.1 данных, в жидкой фазе реакционных пульп отсутствует сера, а в твердой фазе присутствует P_2O_5 в водораствори-

мой форме и K_2O . Это говорит о том, что сульфат кальция и дикальцийфосфат полностью, а монокальцийфосфат частично находятся в твердой фазе реакционных пульп как до, так и после введения хлористого калия. В жидкой фазе пульпы находятся вся свободная фосфорная кислота и частично монокальцийфосфат и хлорид калия (в случае нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпы с хлористым калием). При этом введение хлористого калия увеличивает долю фосфора в жидкой фазе реакционной пульпы, вероятнее всего, за счет увеличения растворимости дикальцийфосфата и смещения равновесия реакции (1.18) в сторону образования монокальцийфосфата. Так, в случае нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпы в жидкой фазе находится 43,8% P_2O_5 от общего содержания в продукте, а после введения хлористого калия доля P_2O_5 в жидкой фазе реакционной пульпы увеличивается до 51,8% (данные получены на основе сопоставления соотношений между содержанием P_2O_5 и серы в высушенной пульпе и ее твердой фазе).

Таблица 2.1 – Результаты химического анализа высушенной нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпы и продукта, а также жидкой и твердой фаз соответствующих им реакционных пульп

№	Образец	Содержание, % масс.								$\frac{P_2O_{5\text{усв.}}}{P_2O_{5\text{общ.}}}$, % отн.	$\frac{P_2O_{5\text{вод.}}}{P_2O_{5\text{общ.}}}$, % отн.	
		P_2O_5 общ.	P_2O_5 усв.	P_2O_5 вод.	P_2O_5 своб.	K_2O	S	CaO общ.	H_2O			
1	Нейтрализованная фосфатно-сульфатная пульпа	Жидкая фаза	7,71			1,99	-	0	2,15	-	-	-
		Твердая фаза	20,43	19,46	13,32	0	-	10,80	30,53	-	95,2	65,2
		Высушенная пульпа без разделения фаз	29,47	28,79	23,60	0,61	-	8,75	29,63	0,9	97,7	80,1
2	Нейтрализованная фосфатно-сульфатно- калийная пульпа	Жидкая фаза	6,72			1,17	12,43	0	2,08	-	-	-
		Твердая фаза	13,60	12,86	8,84	0	13,15	8,45	22,97	-	94,6	65,0
		Высушенная пульпа без разделения фаз (продукт 0-20-20)	20,08	19,43	14,92	0,27	20,13	6,01	20,48	1,0	96,8	74,3

В таблице 2.2 приведены данные по расшифровке основных пиков рентгенограммы образца высушенной нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпы, согласно которым основными фазами высушенной при 80°C до остаточной влажности 0,7-1,4% масс. нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпы являются: монокальцийфосфат, дикальцийфосфат, полугидрат сульфата кальция и трикальцийфосфат. Наличие трикальцийфосфата подтверждается данными химического анализа, согласно которым примерно 2-3% P_2O_5 от общего содержания в продукте находится в неусвояемой форме.

В таблице 2.3 приведены данные по расшифровке основных пиков рентгенограммы образца PKS-удобрения марки 0-20-20, согласно которым основными фазами высушенного при 80°C до остаточной влажности 0,7-1,4% масс. PKS-удобрения марки 0-20-20 являются: монокальцийфосфат, монетит, полугидрат и дигидрат сульфата кальция, трикальцийфосфат, хлористый калий и горгеит. Наличие в составе продукта горгеита свидетельствует о протекании описанного выше конверсионного процесса между гипсом и хлористым калием в соответствии с уравнениями реакций (1.28) и (1.30).

Обобщая полученные результаты по химическому и фазовому анализу систем в процессе получения PKS-удобрений, мы можем сказать, что при нейтрализации смеси кислот конверсионным мелом идет образование моно- и дикальцийфосфата по реакциям (1.17)-(1.18) и кристаллогидратов сульфата кальция по реакции (1.16). При этом серная кислота нейтрализуется полностью, а небольшая доля фосфорной кислоты остается свободной.

Известно, что дикальцийфосфат в фосфорнокислых растворах образует тонкодисперсные высокоадгезионные осадки, покрывающие сосуществующие кристаллы труднопроницаемой для жидкой фазы пленкой [47]. В нашем случае это явление может объяснить появление трикальцийфосфата при образовании пленки дикальцийфосфата на непрореагировавших частицах мела и протекании реакции (1.20)

Таблица 2.2 – Расшифровка основных пиков рентгенограммы образца высушенной нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпы

Нейтрализованная фосфатно-сульфатная пульпа		$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$		$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		CaHPO_4		$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
11,59113	13,93	-	-	11,74	100	-	-	-	-
5,98007	62,66	-	-	-	-	-	-	6,0	100,0
5,64803	2,18	-	-	5,67	12,7	-	-	-	-
4,88721	5,06	-	-	4,90	22,7	-	-	-	-
4,37856	3,53	-	-	-	-	4,38	3,7	4,36	4,1
4,15184	2,30	-	-	4,16	10,8	-	-	-	-
3,86966	18,58	3,86	50,2	3,88	65,6	-	-	-	-
3,68277	16,45	-	-	3,69	63,1	3,68	1,4	-	-
3,46380	50,31	-	-	-	-	3,48	8,1	3,47	45,2
3,34030	3,11	-	-	3,35	9,3	3,36	100	-	-
3,18000	5,62	-	-	3,19	8,2	-	-	-	-
3,06715	14,27	-	-	3,09	3,3	3,08	1,8	3,04	9,7
3,00186	100	-	-	3,0	14,1	2,99	2,7	3,00	74,3
2,94715	7,91	2,96	100	2,95	15,1	2,96	44,7	-	-
2,80847	81,76	-	-	2,80	4,1	-	-	2,81	76,4
2,71451	8,10	-	-	2,69	6,0	2,72	31,9	2,71	6,4
2,66405	7,30	2,68	68,2	2,67	16,4	-	-	-	-
2,55546	3,78	-	-	2,56	9,6	-	-	-	-
2,44875	2,34	-	-	2,45	7,4	2,47	9,8	-	-
2,39619	2,27	-	-	2,39	6,9	-	-	-	-
2,34119	5,76	2,32	4,7	2,34	1,8	2,35	3,1	2,34	6,5

Нейтрализованная фосфатно-сульфатная пульпа		$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$		$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		CaHPO_4		$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	d, Å	I, %	d, Å	I, %	
2,27230	4,32	-	-	-	-	2,29	7,6	2,27	3,2
2,18352	3,22	-	-	2,16	2,5	2,20	7,0	2,18	3,8
2,14073	18,93	-	-	2,14	3,3	2,15	7,9	2,14	13,1
2,11961	6,91	-	-	2,12	2,6	2,12	4,4	2,11	6,5
2,00536	10,75	1,99	43,6	2,00	11,4	1,99	7,3	2,00	1,1
1,92984	4,13	1,92	9,3	1,93	5,9	1,92	11,5	-	-
1,91233	8,34	-	-	1,92	3,9	-	-	1,91	5,7
1,87724	1,97	-	-	1,87	2,5	1,86	4,0	-	-
1,84995	43,54	-	-	1,85	2,3	1,85	13,9	1,85	41,5
1,78996	1,87	-	-	1,79	6,1	1,79	5,0	-	-
1,73715	5,59	-	-	1,75	3,5	1,72	17,1	1,73	4,3
1,69656	15,35	-	-	1,70	4,7	1,71	9,9	1,69	15,1
1,66957	8,40	-	-	1,68	1,2	1,67	5,0	1,67	7,6
1,60162	3,29	1,60	16,7	1,61	3,0	1,60	4,6	1,61	1,0
1,53778	3,07	1,56	19,3	1,54	4,0	1,54	3,6	1,53	2,6
1,52388	2,16	-	-	-	-	1,51	3,8	1,52	1,5
1,47760	3,75	-	-	-	-	1,47	2,6	1,48	4,1
1,44525	2,85	-	-	-	-	1,45	1,8	1,44	2,6
1,42271	0,86	-	-	-	-	1,41	2,9	-	-
1,40437	1,40	-	-	-	-	1,40	2,2	-	-
1,37136	0,61	-	-	-	-	1,39	2,0	-	-
1,35833	1,08	1,34	9,7	-	-	-	-	1,36	2,1

Таблица 2.3 – Расшифровка основных пиков рентгенограммы образца PKS-удобрения марки 0-20-20

PKS-удобрение марки 0-20-20		$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$		$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		CaHPO_4		$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$		KCl		$5\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
11,91205	4,94	-	-	11,74	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7,60223	19,43	-	-	-	-	-	-	7,60	100	-	-	-	-	7,60	12,0
6,02398	14,71	-	-	-	-	-	-	-	-	6,0	100	-	-	-	-
4,91827	0,76	-	-	4,90	22,7	-	-	-	-	-	-	-	-	4,90	10,0
4,28426	15,16	-	-	-	-	4,27	3,2	4,28	95,9	-	-	-	-	-	-
3,88471	2,99	-	-	3,88	65,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,80584	4,8	3,84	50,2	-	-	-	-	3,80	11,0	-	-	-	-	-	-
3,74833	10,84	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,75	4,0
3,69549	3,02	-	-	3,69	63,1	3,69	1,4	-	-	-	-	-	-	-	-
3,48043	18,63	-	-	-	-	3,48	8,1	-	-	3,47	45,2	-	-	-	-
3,35862	1,34	-	-	3,35	9,3	3,36	100	-	-	-	-	-	-	3,37	8,0
3,15291	100	-	-	3,15	6,5	-	-	3,17	3,2	-	-	3,15	100	3,16	70,0
3,06776	16,56	-	-	3,09	3,3	3,08	1,8	3,06	52,9	3,04	9,7	-	-	-	-
3,01182	28,74	-	-	3,00	14,1	2,99	2,7	-	-	3,00	74,3	-	-	3,01	100
2,96241	4,96	2,96	100	2,95	15,1	2,95	71,1	-	-	-	-	-	-	-	-
2,87771	6,07	-	-	-	-	2,87	7,4	2,87	38,5	-	-	-	-	-	-
2,81510	20,15	-	-	2,84	7,2	-	-	-	-	2,81	76,4	-	-	2,82	40,0
2,72344	2,33	-	-	2,70	5,4	2,72	31,9	-	-	2,71	6,4	-	-	2,73	14,0

PKS-удобрение марки 0-20-20		Ca ₃ (PO ₄) ₂		Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O		CaHPO ₄		CaSO ₄ ·2H ₂ O		CaSO ₄ ·0,5H ₂ O		KCl		5CaSO ₄ ·K ₂ SO ₄ ·H ₂ O	
I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	
2,68515	3,16	-	-	2,67	16,4	-	-	2,68	25,0	-	-	-	-	2,68	6,0
2,58781	2,12	-	-	2,56	9,6	-	-	2,59	4,1	-	-	-	-	-	-
2,45737	0,52	-	-	2,46	6,0	2,48	12,1	2,45	5,1	-	-	-	-	-	-
2,34956	2,82	-	-	2,34	1,8	2,35	3,1	-	-	2,34	6,5	-	-	-	-
2,23059	43,86	2,22	16,9	2,24	1,1	2,24	16,0	2,22	8,7	-	-	2,23	59,8	-	-
2,14295	4,52	-	-	2,15	3,3	2,15	7,9	2,14	1,2	2,14	13,1	-	-	2,13	10,0
2,07621	1,50	-	-	2,08	4,5	2,08	5,1	2,08	14,5	-	-	-	-	-	-
2,03867	1,49	-	-	2,02	3,5	2,03	4,9	-	-	-	-	-	-	-	-
1,99191	5,07	1,99	43,6	2,00	11,4	1,99	7,3	1,99	2,1	2,00	1,1	-	-	-	-
1,90783	0,96	-	-	1,87	2,5	1,92	11,5	1,90	10,0	1,91	5,7	-	-	-	-
1,85381	9,07	-	-	1,85	2,3	1,85	13,9	-	-	1,85	41,5	-	-	1,84	25,0
1,82142	10,7	-	-	1,83	2,3	1,84	9,1	1,81	9,1	-	-	1,82	17,7	1,81	1,2
1,77951	1,21	-	-	1,79	6,1	1,79	5,0	1,78	6,7	-	-	-	-	-	-
1,74028	1,49	-	-	1,75	3,5	1,72	17,1	-	-	1,73	4,3	-	-	-	-
1,69931	3,18	-	-	1,70	4,7	1,71	9,9	-	-	1,69	15,1	-	-	1,69	10,0
1,67058	1,95	-	-	1,69	2,7	1,68	5,3	-	-	1,67	7,6	-	-	-	-
1,62140	0,64	1,60	16,7	1,61	3,0	1,60	4,6	1,62	4,9	1,61	1,0	-	-	-	-
1,57728	4,67	1,56	19,3	1,55	4,0	1,56	3,3	-	-	-	-	1,57	7,1	-	-
1,48049	0,53	-	-	1,48	1,1	1,47	2,6	-	-	1,48	4,1	-	-	-	-
1,41095	11,56	-	-	-	-	1,41	2,9	-	-	-	-	1,41	17,2	-	-
1,36500	1,17	1,34	9,7	-	-	-	-	1,36	3,0	1,36	2,1	-	-	-	-

2.4. Исследование реологических свойств реакционных пульп

Вязкость реакционных пульп является важным технологическим параметром, во многом определяющим технологичность поведения пульп в оборудовании и коммуникациях, производительность и энергетическую эффективность процесса получения удобрений. В первую очередь эта величина зависит от химического, качественного и количественного состава реакционной пульпы, ее влажности и температуры, а также соотношения жидкой и твердой фаз.

2.4.1. Обоснование пределов изменения параметров, влияющих на вязкость пульп

Влияние химического состава определяется растворимостью солей, входящих в состав удобрения. Чем ниже значение растворимости компонентов удобрения, тем выше вязкость пульпы при условии постоянства остальных параметров, влияющих на вязкость.

Изучение фазового состава PKS-удобрений (раздел 2.3) показало, что в их состав входит ряд малорастворимых в воде солей, а именно: трикальцийфосфат, дикальцийфосфат и кристаллогидраты сульфата кальция, которые находятся в твердой фазе. Кроме того, было отмечено наличие в твердой фазе растворимых в воде солей – монокальцийфосфата и хлористого калия при содержании в количествах, превышающих их растворимость. В связи с этим вязкость реакционных пульп, образующихся в процессе получения PKS-удобрений, в первую очередь определяется факторами, влияющими на количество твердой фазы, к которым относятся содержание воды (влажность) и температура.

Увеличение влажности приводит к снижению относительного содержания твердой фазы и, соответственно, вязкости реакционной пульпы. Однако в то же время при увеличении влажности снижается концентрация P_2O_5 и расширяется поле кристаллизации дикальцийфосфата.

Пульпы с высокой влажностью по причине низкой вязкости транспортируются насосным оборудованием с минимальными затратами энергии, однако требуют значительных энергетических затрат для удаления большого количества

влаги на стадии гранулирования шихты и сушки гранул за счёт увеличения объёма теплоносителя. Снижение влажности наоборот приводит к увеличению энергетических затрат на работу насосного оборудования в связи с ростом вязкости, однако при этом уменьшаются затраты связанные с удалением влаги и в конечном счете повышается производительность технологической системы. Подбор оптимального значения влажности пульпы (сложной водно-солевой системы) является важным этапом процесса разработки технологии получения нового удобрения и требует знания основных реологических свойств реакционных пульп, образующихся в процессе его получения.

Согласно литературным данным, в процессе производства гранулированного кормового монокальцийфосфата с применением аппарата БГС влажность пульпы, полученной путем нейтрализации ЭФК мелом, должна составлять не менее 50-55% [87-88]. Для обеспечения такой влажности концентрация исходной ЭФК должна быть не выше 25-28% P_2O_5 , что приблизительно соответствует концентрации неупаренной ЭФК, полученной путем разложения Хибинского апатитового концентрата серной кислотой в дигидратном режиме.

Влияние температуры на вязкость реакционных пульп обусловлено изменением растворимости входящих в состав удобрения солей. Для большинства солей растворимость увеличивается с ростом значения температуры, однако, как уже отмечалось ранее, для дикальцийфосфата эта зависимость имеет обратный характер (раздел 1.3.1). Увеличение температуры приводит к расширению поля кристаллизации дикальцийфосфата и более полному протеканию реакции (1.18).

Температура реакционной пульпы в первую очередь определяется температурой исходных ЭФК и серной кислоты и в процессе получения PKS-удобрений в непрерывном режиме не может быть ниже $40^{\circ}C$ без дополнительного охлаждения, поскольку реакции (1.16)-(1.20) экзотермичны. Кроме того, значительное количество тепла выделяется при разбавлении исходной серной кислоты. В то же время разогрев реакционных пульп до температуры выше $80^{\circ}C$ экономически нецелесообразен ввиду высоких энергозатрат на дополнительный обогрев. В связи с этим

влияние температуры на реологические свойства реакционных пульп изучали в интервале 40-80°C.

Кроме температуры и влажности на количество твердой фазы и, соответственно, вязкость реакционных пульп, образующихся в процессе получения PKS-удобрений, значительное влияние оказывает степень нейтрализации смеси ЭФК и серной кислоты конверсионным мелом. Степень нейтрализации определяет количество остаточной свободной кислоты и соотношение между моно- и дикальций-фосфатом в реакционной пульпе и продукте и напрямую зависит от нормы подаваемого на нейтрализацию мела. При изучении влияния нормы мела на реологические свойства реакционных пульп она изменялась в интервале 90-120% от стехиометрической, рассчитанной на полную нейтрализацию смеси ЭФК и серной кислоты с образованием монокальцийфосфата и сульфата кальция в соответствии с уравнениями реакций (1.16) и (1.17). Нижняя граница диапазона выбрана для получения готового продукта со значением свободной кислотности порядка 1-2% масс. $P_2O_{5\text{своб}}$, что приблизительно соответствует свободной кислотности фосфорно-калийного удобрения, полученного путем сухого тукосмешения гранулированных суперфосфата и хлористого калия. Значение верхней границы приблизительно соответствует величине, выбранной автором работы [76] при изучении процесса получения кормового монокальцийфосфата путем нейтрализации обесфторенной ЭФК мелом для обеспечения возможно более полной нейтрализации свободной кислоты.

В ходе изучения влияния влажности, температуры и нормы конверсионного мела в указанных выше интервалах на реологические свойства реакционных пульп, образующихся в процессе получения PKS-удобрений различных марок, было установлено, что все они являются неньютоновскими псевдопластичными жидкостями. Неньютоновский характер течения обусловлен наличием в реакционных пульпах большого количества твердой фазы, представленной в основном кристаллами дикальцийфосфата и сульфата кальция, которые, взаимодействуя друг с другом, создают сопротивление течению пульпы. Увеличение интенсивности воздействия приводит к переориентированию хаотично расположенных ча-

стиц твердой фазы вдоль потока жидкости, уменьшая тем самым оказываемое ими сопротивление течению и, соответственно, вязкость пульпы.

2.4.2. Влияние нормы конверсионного мела и влажности на реологические свойства нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп

В качестве базовой для изучения основных реологических свойств нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп, образующихся в процессе получения PKS-удобрений, была выбрана наиболее востребованная потребителями уравновешенная марка удобрения 0-20-20. Влияние изменения соотношения основных компонентов удобрения на реологические свойства фосфатно-сульфатных пульп рассмотрено на примере марок 0-15-15, 0-20-30 и 0-15-30, также востребованных потребителями.

Реакционные пульпы готовили в соответствии с приведенной в разделе 2.1 методикой при температуре 60°C. Норму мела в опытах изменяли в интервале 90-120% от стехиометрической с шагом 10%, а влажность пульпы – в интервале 50-70% с шагом 5%. Минимальное значение соответствует влажности нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпы PKS-удобрения марки 0-20-20, полученной без введения дополнительной воды. Выбор максимального значения обусловлен экономической нецелесообразностью переработки пульп с высоким значением влажности.

На основании данных не менее 3-х параллельных экспериментов по измерению вязкости были построены графические зависимости средних значений вязкости нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпы для PKS-удобрения марки 0-20-20 от скорости деформации сдвига в интервале 0,6-71,0 с⁻¹ при различных значениях нормы конверсионного мела и влажности (рис. 2.3-2.6). Измерение вязкости проводили при температуре 60°C. Погрешность измерения определялась в основном инструментальной погрешностью реометра и составляла не более 5% отн.

Кривые вязкости могут быть поделены на два участка: нелинейный, для описания которого можно использовать уравнение (1.43), и линейный с постоянным значением вязкости, соответствующим вязкости системы с максимально раз-

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

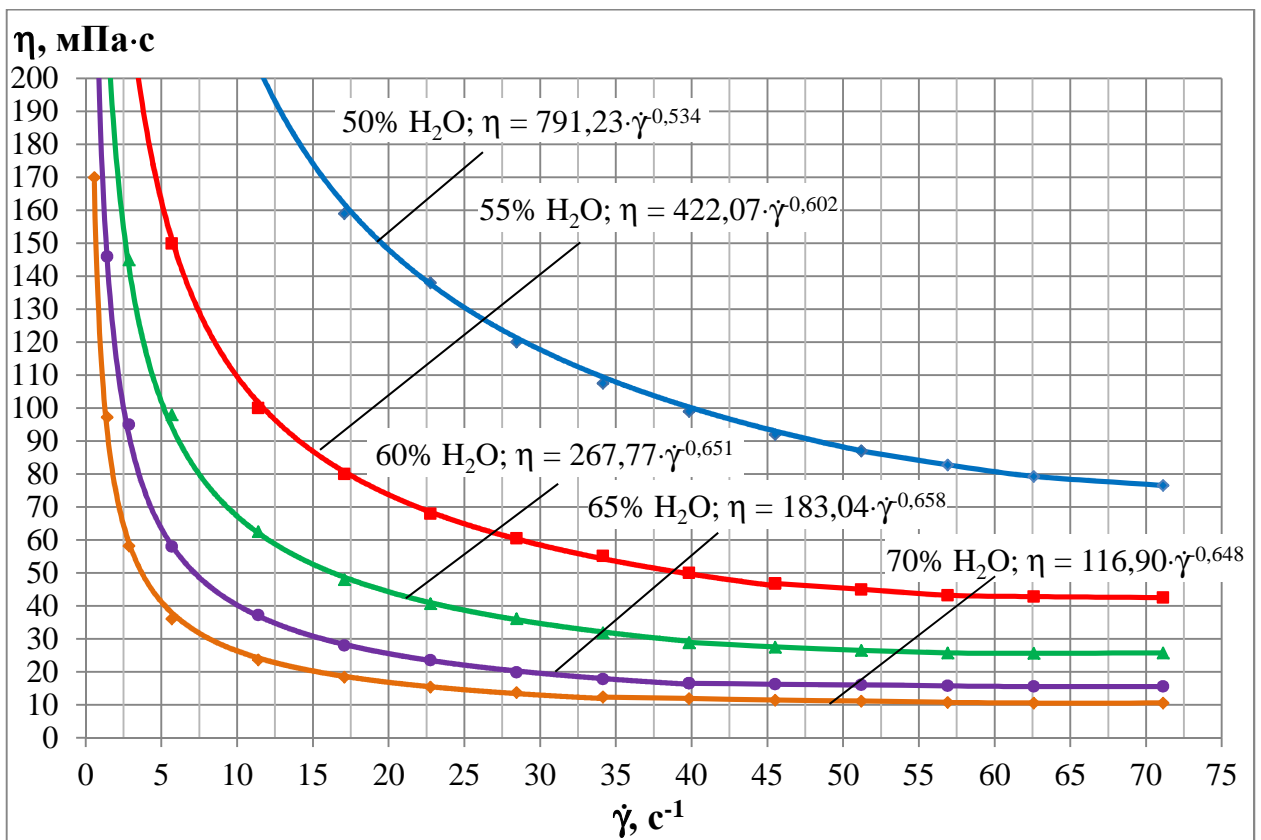


Рисунок 2.3 – Зависимость вязкости нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпы PKS-удобрения марки 0-20-20 от скорости деформации сдвига при различных значениях влажности. Норма мела 90% от стехиометрической, температура 60°C

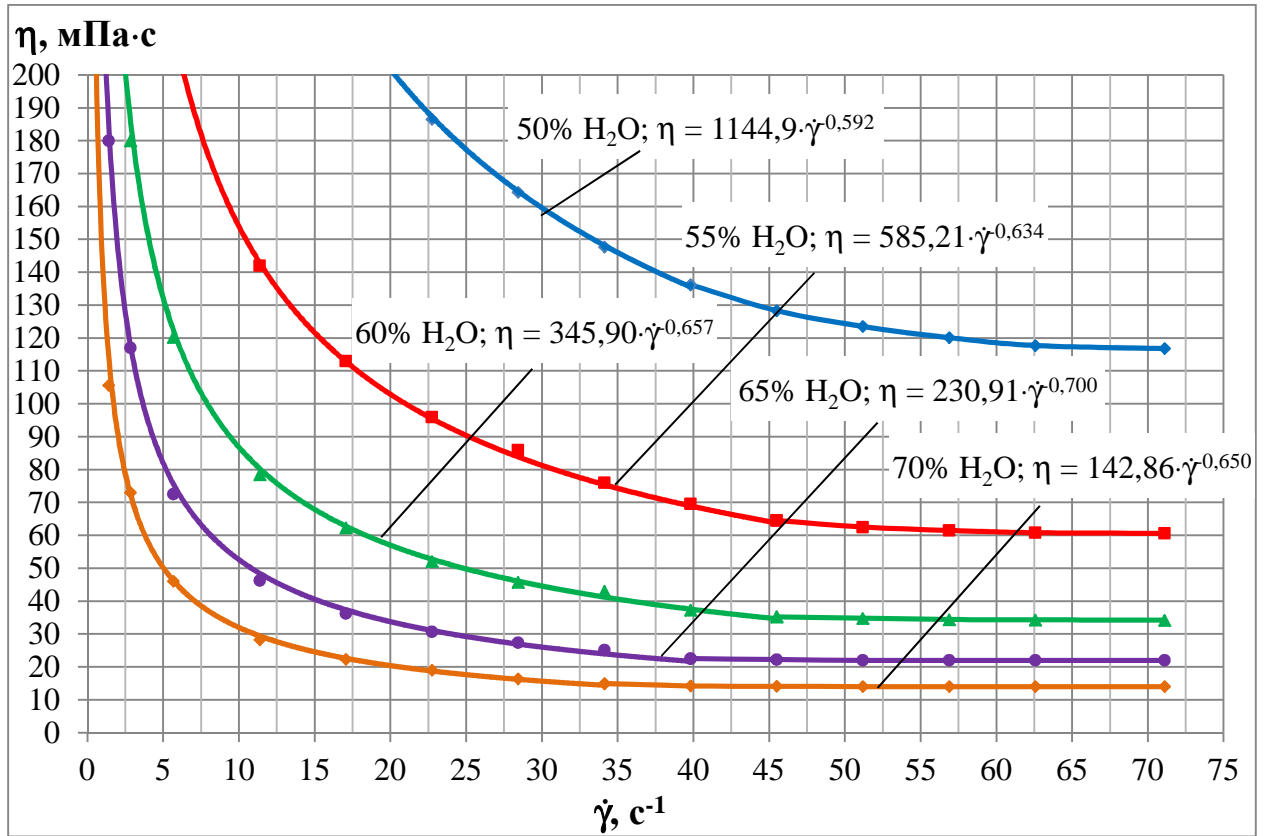


Рисунок 2.4 – Зависимость вязкости нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпы для PKS-удобрения марки 0-20-20 от скорости деформации сдвига при различных значениях влажности. Норма мела стехиометрическая (100%), температура 60°C

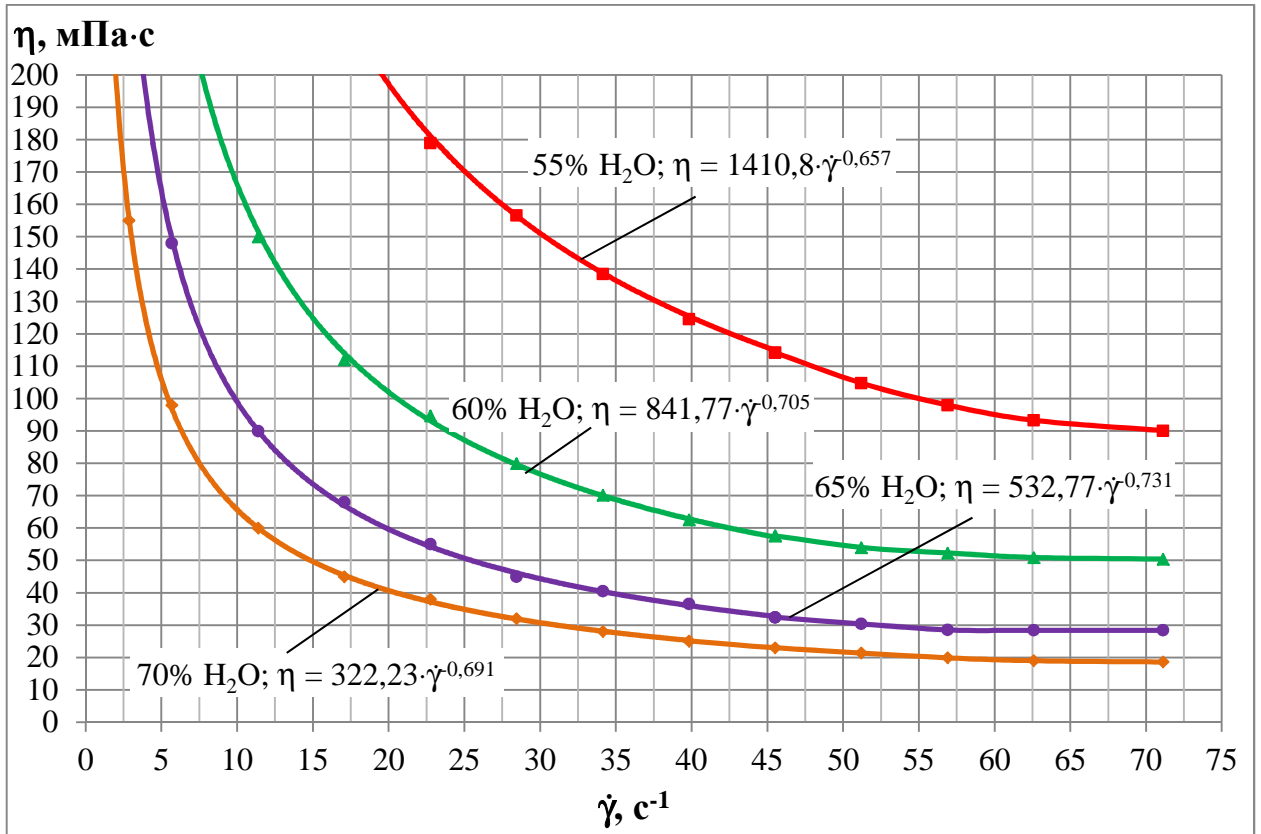


Рисунок 2.5 – Зависимость вязкости нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпы PKS-удобрения марки 0-20-20 от скорости деформации сдвига при различных значениях влажности. Норма мела 110% от стехиометрической, температура 60°C

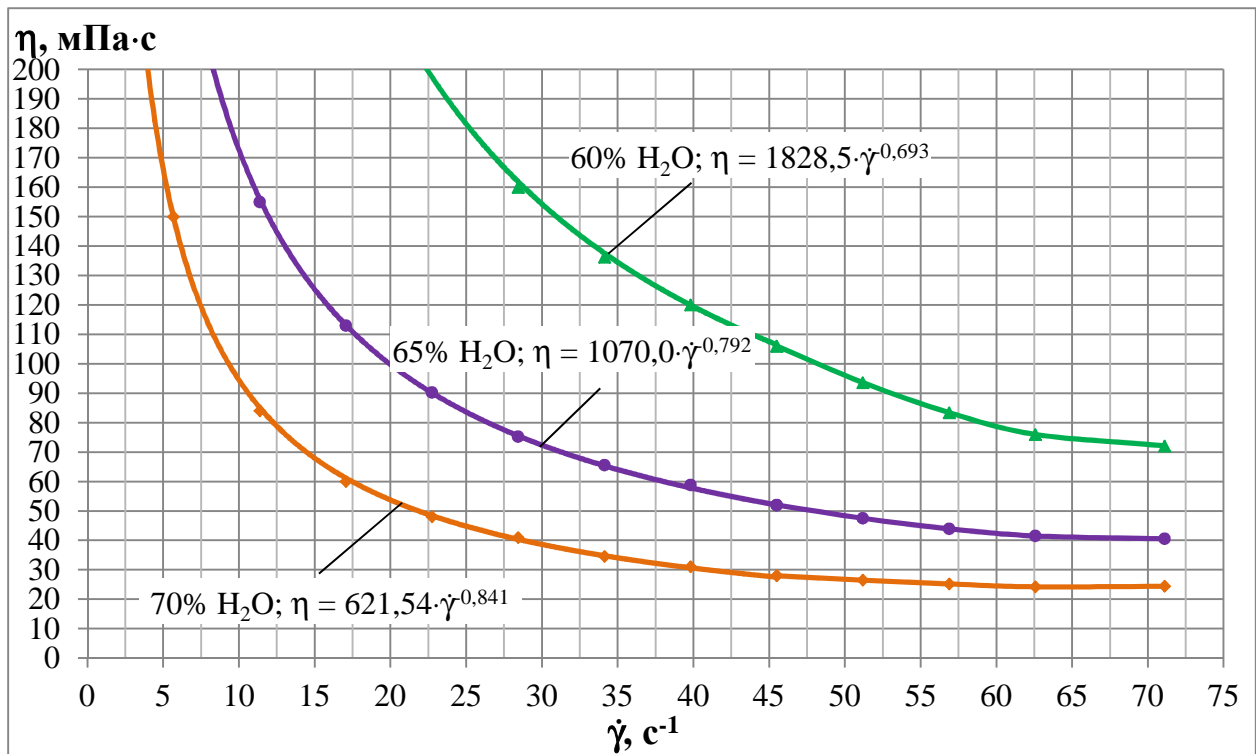


Рисунок 2.6 – Зависимость вязкости нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпы PKS-удобрения марки 0-20-20 от скорости деформации сдвига при различных значениях влажности. Норма мела 120% от стехиометрической, температура 60°C

На рисунке 2.7 приведены графические зависимости вязкости при максимально разрушенной структуре от влажности для нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп PKS-удобрения марки 0-20-20, полученных с использованием различных норм конверсионного мела.

Из приведенных на рисунке 2.7 данных видно, что по мере увеличения влажности ожидаемо снижается вязкость реакционных пульп и тем интенсивнее, чем выше норма мела. Это связано с возрастанием в системах доли твердой фазы по мере увеличения нормы мела (рис. 2.8).

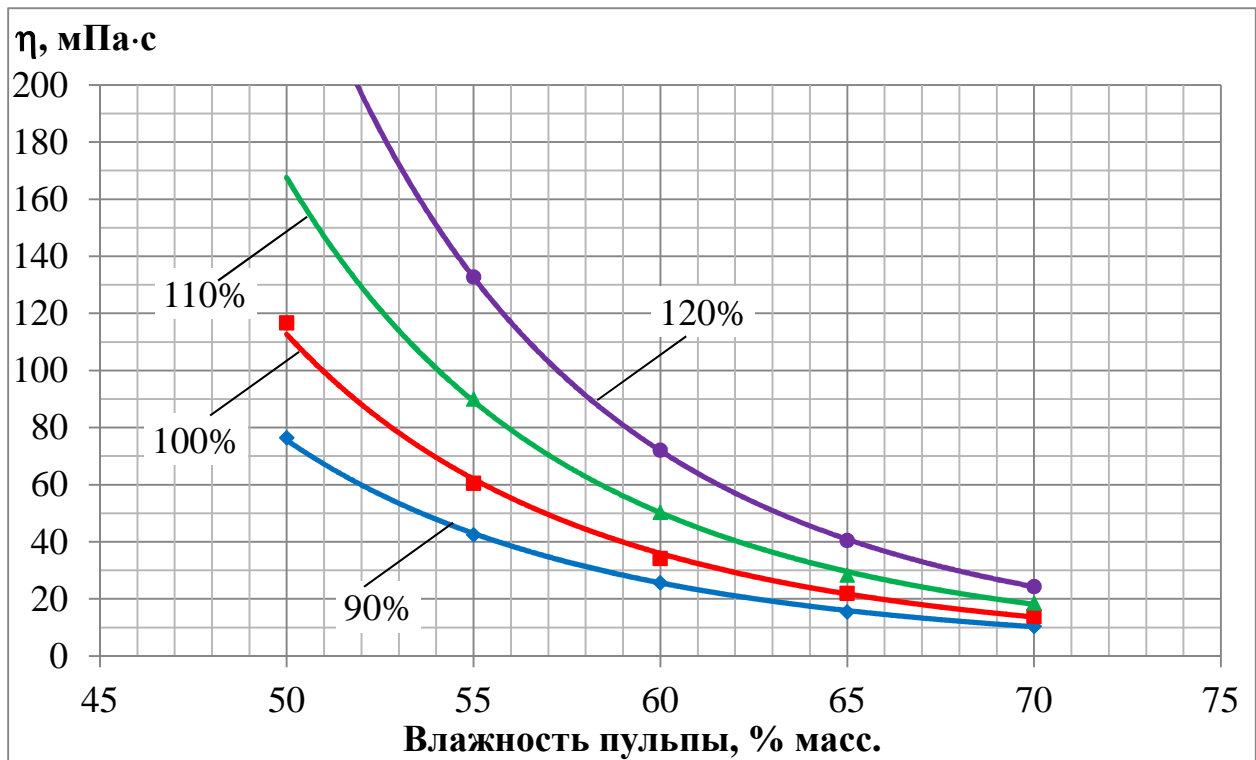


Рисунок 2.7 – Зависимость вязкости нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпы при максимально разрушенной структуре для PKS-удобрения марки 0-20-20 от влажности при различных нормах мела, выраженных в % от стехиометрической. Температура 60°C

Зависимость вязкости при максимально разрушенной структуре от влажности и нормы конверсионного мела для нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп PKS-удобрения марки 0-20-20 может быть математически описана при помощи следующего эмпирического уравнения (2.5):

$$\eta = 59449,7318 \cdot e^{0,1830 \cdot n} \cdot W^{(-0,0364 \cdot n - 2,6380)} \quad (2.5)$$

где

n – норма конверсионного мела, % от стехиометрической

W – влажность пульпы, % масс.

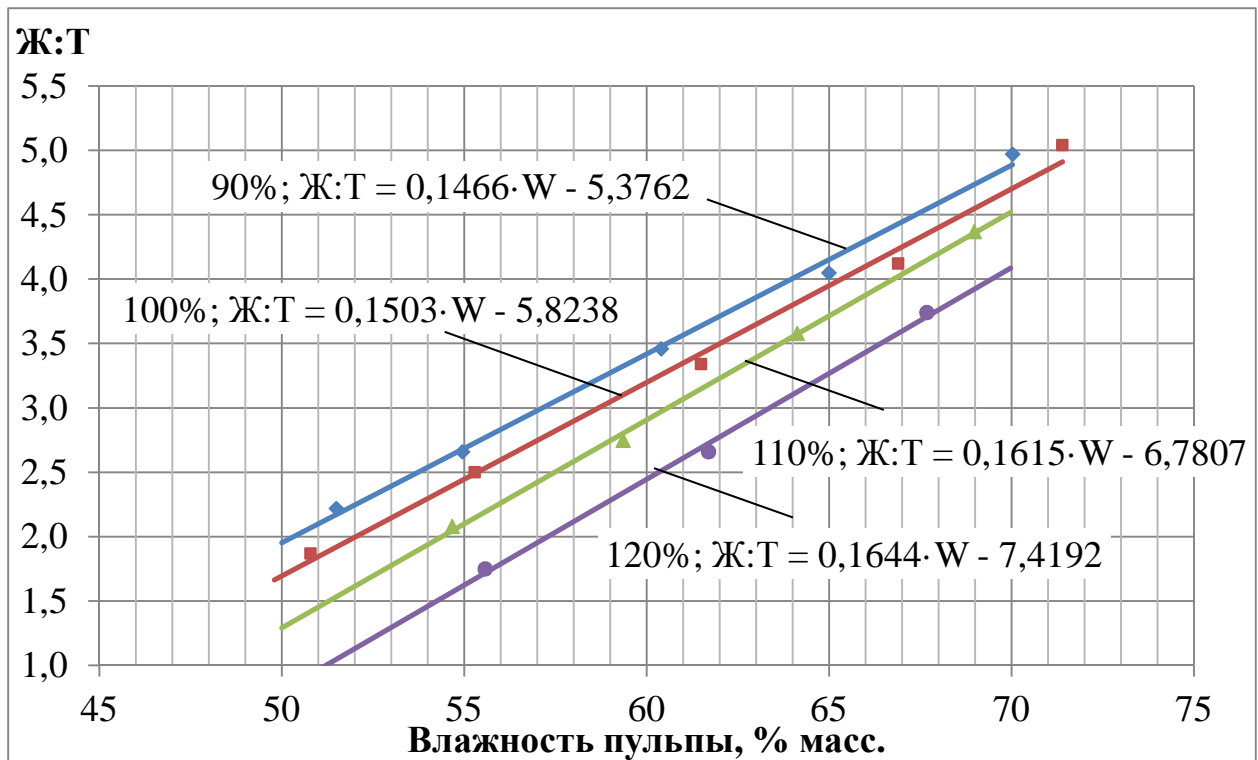


Рисунок 2.8 – Зависимость отношения Ж:Т для нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпы PKS-удобрения марки 0-20-20 от влажности при различных нормах конверсионного мела. Температура 60°C

Зависимость отношения Ж:Т от влажности и нормы конверсионного мела для нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп PKS-удобрения марки 0-20-20 может быть математически описана с помощью следующего эмпирического уравнения (2.6):

$$Ж:Т = (0,00062 \cdot n + 0,08963) \cdot W - 0,00087 \cdot n^2 + 0,11320 \cdot n - 8,50724 \quad (2.6)$$

где

n – норма конверсионного мела, % от стехиометрической;

W – влажность пульпы, % масс.

Нейтрализованные фосфатно-сульфатные пульпы PKS-удобрений других марок отличаются от 0-20-20 соотношением основных компонентов – фосфатов кальция и сульфата кальция (отношением $P_2O_5:S$), имеющих различную растворимость. На рис. 2.9 приведены графические зависимости вязкости при максимально разрушенной структуре от влажности для нейтрализованных фосфатно-

сульфатных пульп с различным отношением $P_2O_5:S$ при стехиометрической норме конверсионного мела.

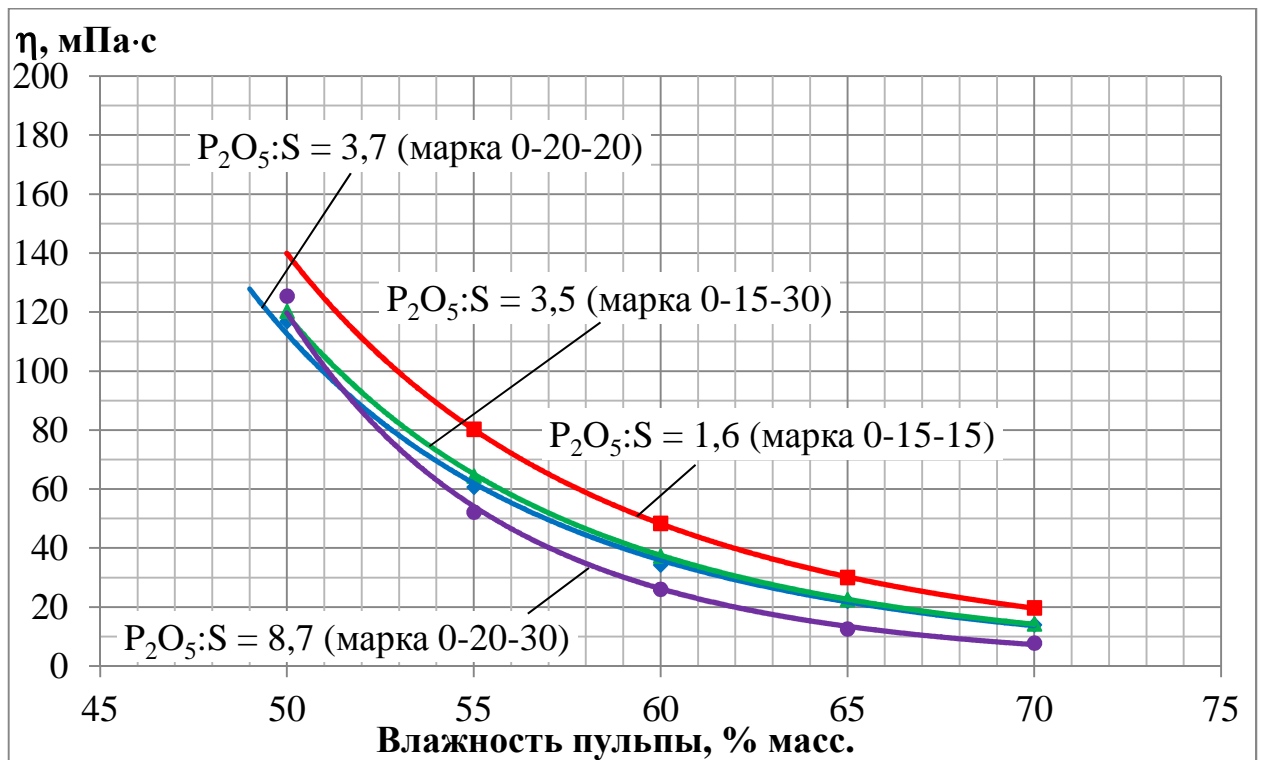


Рисунок 2.9 – Зависимость вязкости при максимально разрушенной структуре от влажности для нейтрализованной фосфатно-сульфатных пульп с различным отношением $P_2O_5:S$ при стехиометрической норме конверсионного мела. Температура $60^\circ C$

Из приведенных на рисунке 2.9 данных видно, что увеличение содержания серы по отношению к фосфору приводит к росту вязкости нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп. Увеличение вязкости происходит по причине роста содержания твердой фазы (рис. 2.10), т.к. вся сера в отличие от фосфора находится в твердой фазе пульпы в виде сульфата кальция.

Из приведенных на рис. 2.10 данных видно, что чем выше отношение $P_2O_5:S$ в нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпе, тем ниже содержание твердой фазы и тем в большей степени отношение Ж:Т и, соответственно, вязкость зависят от влажности, что объясняется инконгруэнтной растворимостью фосфатов кальция.

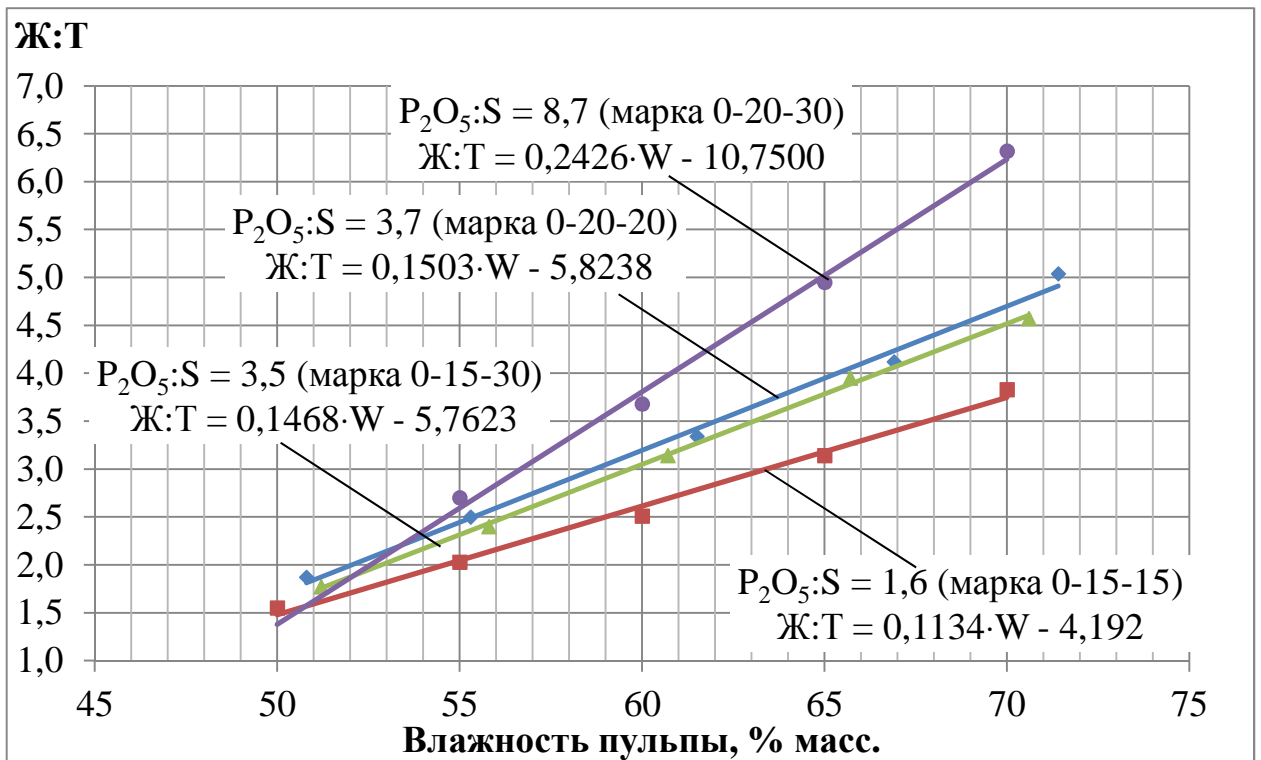


Рисунок 2.10 – Зависимость отношения Ж:Т от влажности для нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп с различным отношением $P_2O_5:S$ при стехиометрической норме конверсионного мела. Температура $60^\circ C$

Зависимость отношения Ж:Т от влажности и отношения $P_2O_5:S$ для нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп PKS-удобрений различных марок при стехиометрической норме мела может быть математически описана с помощью эмпирического уравнения (2.7):

$$Ж:Т = (0,01821 \cdot a + 0,08406) \cdot W - 0,93703 \cdot a - 2,53251 \quad (2.7)$$

где

a – отношение $P_2O_5:S$ в пульпе

W – влажность пульпы, % масс.

На основании математической обработки экспериментальных данных по измерению вязкости при максимально разрушенной структуре для нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп с различной влажностью, степенью нейтрализации и отношением $P_2O_5:S$ было получено следующее эмпирическое уравнение, описывающее реологические свойства нейтрализованных фосфатно-

сульфатных пульп (2.8). Расхождения между расчётными и экспериментальными данными не превышают 10%.

$$\eta = 13828,948 \cdot e^{((0,00189 \cdot a + 0,16547) \cdot n + 0,96628 \cdot a)} \cdot W^{((0,00141 \cdot a - 0,0391) \cdot n - 0,43832 \cdot a - 1,51012)} \quad (2.8)$$

где

n – норма мела, % от стехиометрической

a – отношение $P_2O_5:S$ в пульпе

W – влажность пульпы, % масс.

В таблице 2.4 приведены значения вязкости при максимально разрушенной структуре для нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп с различным отношением $P_2O_5:S$, полученных с использованием различных норм конверсионного мела. Прочерк означает, что вязкость при данном значении влажности выше предела измерения используемого прибора.

Таблица 2.4 – Значения вязкости нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп с различным отношением $P_2O_5:S$ при максимально разрушенной структуре, мПа·с

Марка	Отношение $P_2O_5:S$	Норма мела, % от стехиометрической	Влажность, % масс.				
			50	55	60	65	70
0-15-15	1,6	90	110,0	66,1	40,2	26,3	16,8
		100	-	80,3	48,3	30,0	19,7
		110	-	98,0	58,2	35,4	21,9
		120	-	122,0	68,8	40,2	24,4
0-15-30	3,5	90	93,8	53,2	30,1	17,1	11,2
		100	120,3	64,4	37,3	22,5	14,3
		110	-	104,6	58,4	34,2	20,7
		120	-	146,0	80,2	45,8	27,3
0-20-20	3,7	90	76,5	42,5	25,7	15,5	10,5
		100	116,8	60,6	34,2	22,0	14,0
		110	-	90,1	50,4	28,4	18,6
		120	-	130,0	72,1	40,5	24,4

Окончание таблицы 2.4

Марка	Отношение $P_2O_5:S$	Норма мела, % от стехиометрической	Влажность, % масс.				
			50	55	60	65	70
0-20-30	8,7	90	64,6	31,3	16,3	8,8	5,2
		100	125,4	52,2	26,0	12,5	7,8
		110	-	128,7	63,3	33,1	17,7
		120	-	-	130,2	66,5	36,0

2.4.3. Влияние нормы мела и влажности на реологические свойства нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп с хлористым калием

Влияние введения хлористого калия на реологические свойства нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп изучали на примере PKS-удобрений следующих марок: 0-15-15, 0-20-20 и 0-15-30.

Установлено, что реологические свойства реакционных пульп с хлористым калием в основном зависят от реологических свойств нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп. При введении хлористого калия в нейтрализованную фосфатно-сульфатную пульпу с одной стороны происходит увеличение относительного содержания твердой фазы за счет снижения влажности (при получении PKS-удобрений с содержанием 15% масс. K_2O влажность реакционной пульпы снижается на 6-7% масс., 20% масс. K_2O – на 9-10% масс., 30% масс. K_2O – на 16-17% масс.), а с другой – уменьшение доли твердой фазы за счет роста растворимости дикальцийфосфата в присутствии хлористого калия (раздел 2.3). В итоге для всех рассмотренных марок вязкость реакционной пульпы в результате введения хлористого калия снижается (рис. 2.11). Кривые, соответствующие вязкости реакционных пульп с хлористым калием, изображены пунктирными линиями. Значения влажности нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп с хлористым калием пересчитаны в соответствующие им значения влажности исходных нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп.

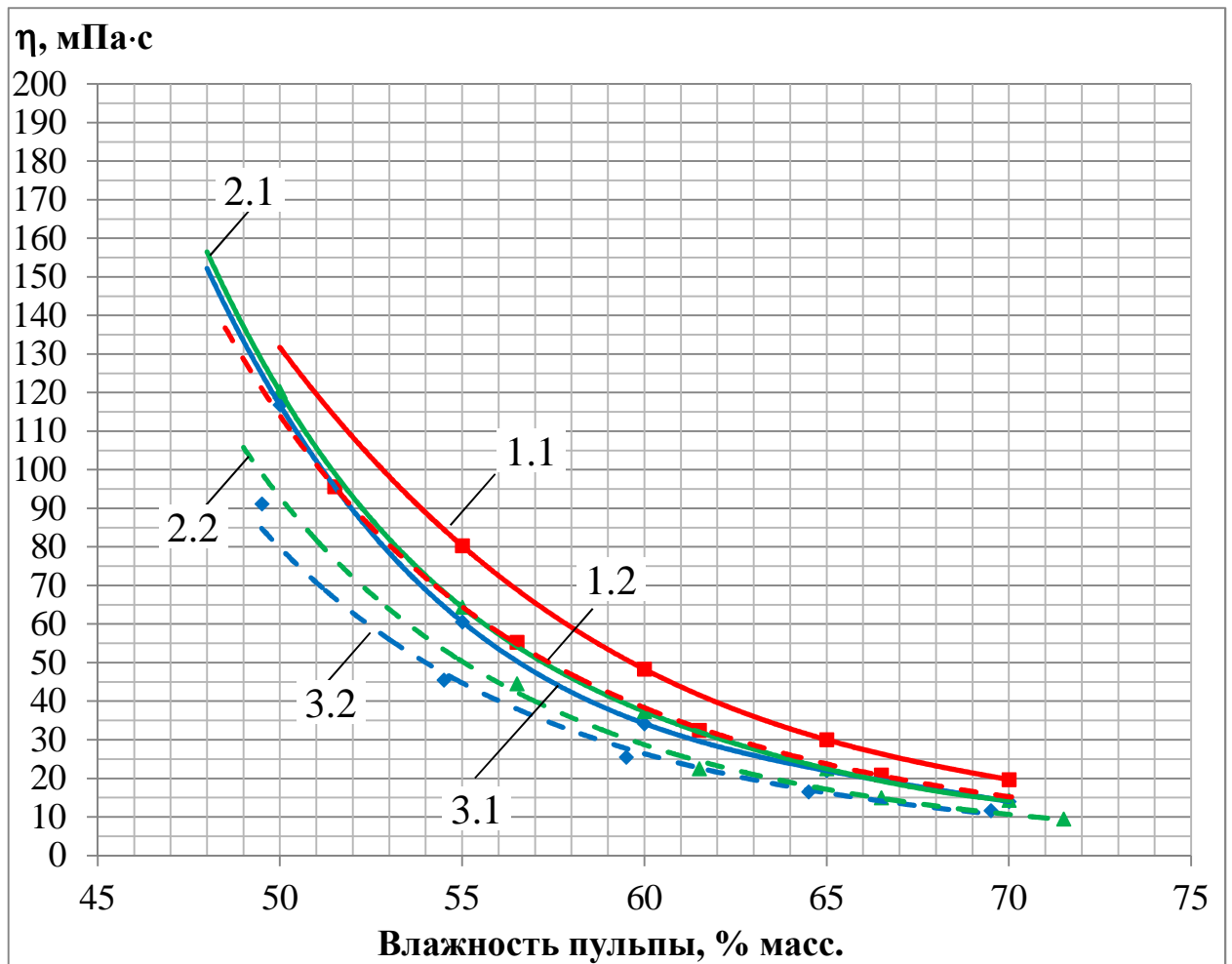


Рисунок 2.11 – Зависимость вязкости при максимально разрушенной структуре от влажности при стехиометрической норме мела и температуре 60°C:

- 1.1 и 1.2 – нейтрализованная фосфатно-сульфатная пульпа PKS-удобрения марки 0-15-15 до и после введения хлористого калия соответственно;
- 2.1 и 2.2 – нейтрализованная фосфатно-сульфатная пульпа PKS-удобрения марки 0-15-30 до и после введения хлористого калия соответственно;
- 3.1 и 3.2 – нейтрализованная фосфатно-сульфатная пульпа PKS-удобрения марки 0-20-20 до и после введения хлористого калия соответственно

В таблице 2.5 приведены значения вязкости при максимально разрушенной структуре для нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп с хлористым калием для PKS-удобрений марок 0-15-15, 0-20-20 и 0-15-30, полученных с использованием различных норм конверсионного мела.

Таблица 2.5 – Значения вязкости нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп с хлористым калием при максимально разрушенной структуре для PKS-удобрений различных марок, мПа·с

Марка	Норма мела, % от стехиометрической	Влажность, % масс.				
		40	45	50	55	60
0-15-15	90	-	85,3	49,4	30,0	18,9
	100	-	95,6	55,3	32,5	20,9
	110	-	-	61,5	34,7	22,6
	120	-	-	67,2	37,3	24,6
0-20-20	90	59,5	36,8	21,0	15,0	10,5
	100	91,2	45,5	25,5	16,5	11,7
	110	-	83,0	41,0	25,8	16,0
	120	-	-	90,0	38,0	20,0
0-15-30	90	35,2	16,1	10,8	8,0	7,6
	100	44,5	22,5	15,0	9,5	8,0
	110	65,3	33,0	21,8	16,2	13,3
	120	-	79,5	38,6	19,6	14,5

Таким образом, минимальное значение влажности реакционных пульп в процессе получения PKS-удобрений, при котором они остаются пригодными для транспортировки насосным оборудованием, определяется реологическими свойствами нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп до введения хлористого калия.

В заключение в таблице 2.6 приведены рекомендуемые значения влажности нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп для PKS-удобрений рассмотренных марок, полученных с использованием различных норм конверсионного мела при температуре 60°C. Изучение реологических свойств реакционных пульп, полученных в промышленных условиях, показало, что они остаются пригодными

для транспортировки насосным оборудованием в том случае, когда значение вязкости при максимально разрушенной структуре не превышает 30 мПа·с.

Таблица 2.6 – Рекомендуемые значения влажности нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп для PKS-удобрений различных марок

Марка (N-P ₂ O ₅ -K ₂ O)	Отношение P ₂ O ₅ :S	Норма мела, % от стехиометрической	Влажность, % масс.
0-15-15	1,6	90	63,0
		100	65,0
		110	67,0
		120	68,0
0-15-30	3,5	90	60,0
		100	62,0
		110	66,0
		120	69,0
0-20-20	3,7	90	58,0
		100	60,0
		110	64,0
		120	67,0
0-20-30	8,7	90	55,0
		100	59,0
		110	63,5
		120	71,5

2.4.4. Влияние температуры на вязкость реакционных пульп

Влияние температуры на вязкость реакционных пульп рассматривали на примере PKS-удобрения марки 0-20-20. На рис. 2.12 приведены графические зависимости вязкости при максимально разрушенной структуре от влажности для нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп PKS-удобрения марки 0-20-20, полученных с использованием стехиометрической нормы конверсионного мела в интервале значений температуры от 40 до 80°C.

Как видно из приведенных на рисунке 2.12 данных, повышение температуры в интервале 40-80°C приводит к незначительному снижению вязкости нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпы, что объясняется противоположным влиянием температуры на растворимость монокальцийфосфата и дикальцийфосфата. Как было показано в разделе 1.3, по мере увеличения температуры растворимость монокальцийфосфата возрастает, а дикальцийфосфата снижается.

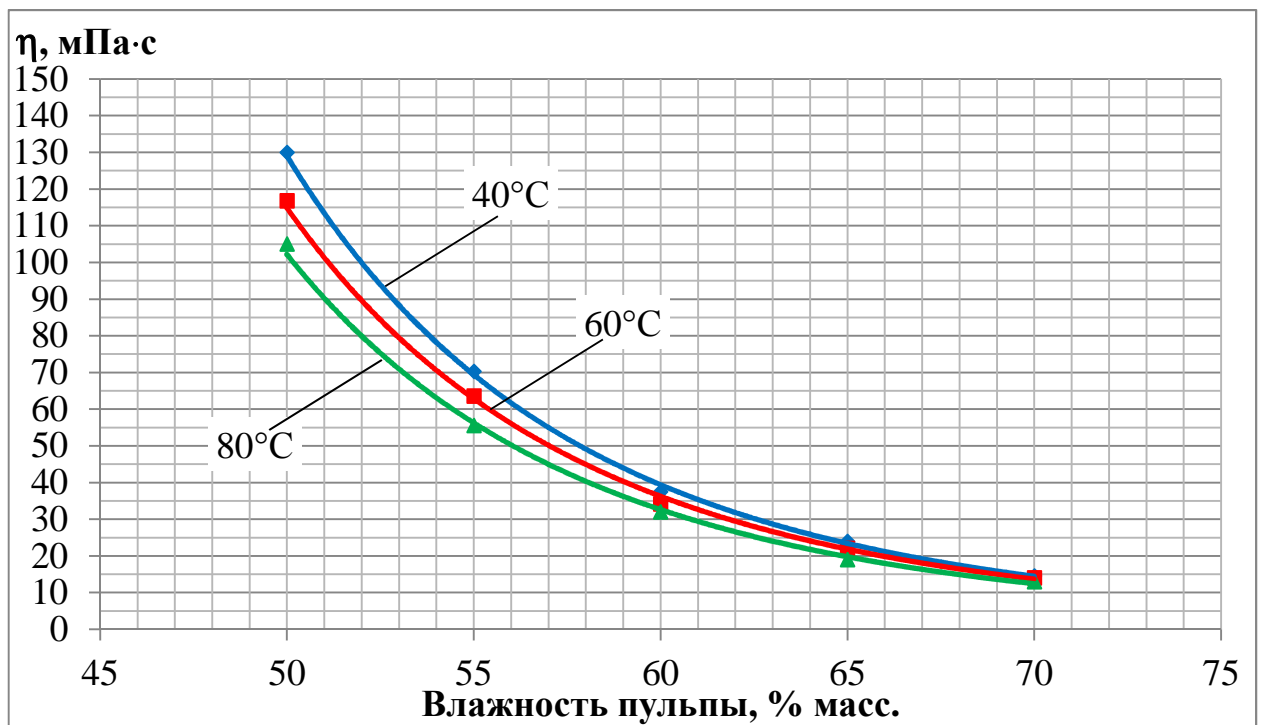


Рисунок 2.12 – Зависимость вязкости нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпы до введения хлористого калия при максимально разрушенной структуре для PKS-удобрения марки 0-20-20 от влажности при различных значениях температуры. Нормы конверсионного мела – стехиометрическая

На рис. 2.13 приведены графические зависимости вязкости при максимально разрушенной структуре для нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп с хлористым калием PKS-удобрения марки 0-20-20, полученных с использованием стехиометрической нормы конверсионного мела в интервале значений температуры от 40 до 80°C.

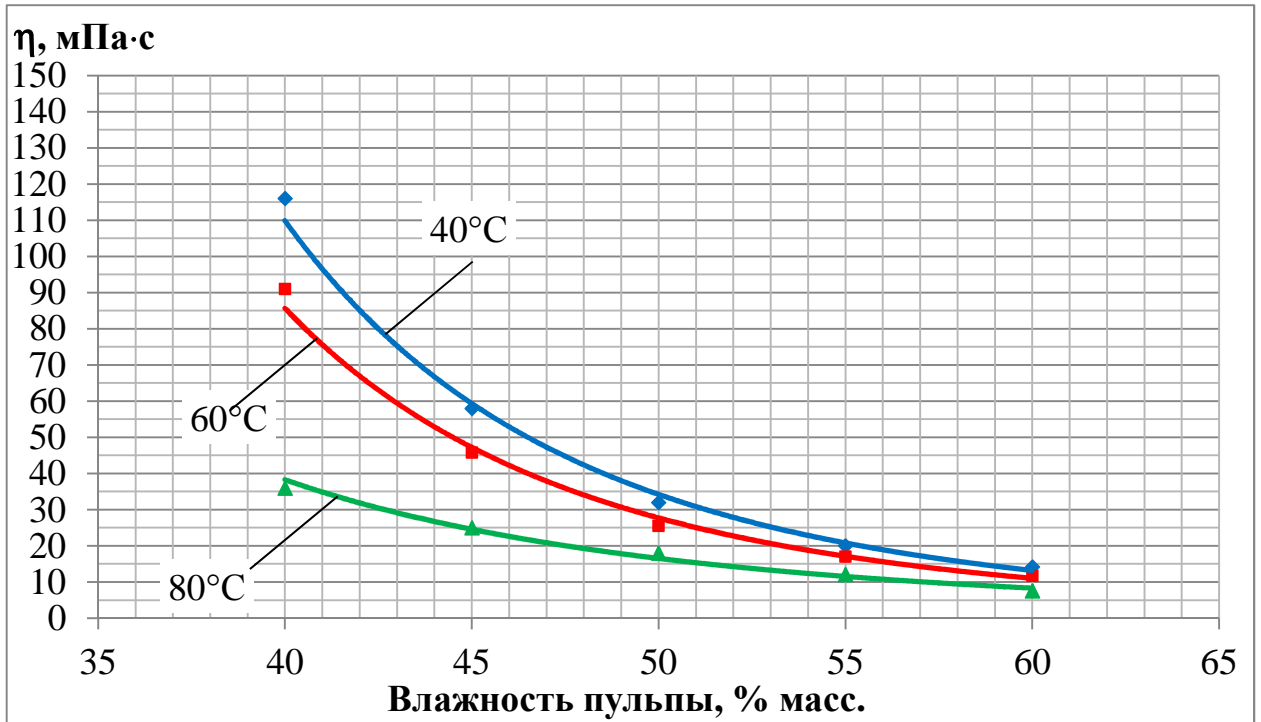


Рисунок 2.13 – Зависимость вязкости нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпы с хлористым калием при максимально разрушенной структуре для PKS-удобрения марки 0-20-20 от влажности при различных значениях температуры.

Нормах конверсионного мела – стехиометрическая

Как видно из приведенных на рис. 2.12 и 2.13 данных, повышение температуры в интервале 40-80°C приводит к снижению вязкости пульпы с хлористым калием в большей степени по сравнению с нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпой. Это объясняется тем, что в случае реакционной пульпы с хлористым калием с увеличением температуры возрастает растворимость не только монокальцийфосфата, но и хлористого калия.

Таким образом, увеличение температуры в изученном интервале приводит к незначительному снижению вязкости нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпы и практически не оказывает влияния на приведенные в таблице 2.6 минимальные значения влажности, обеспечивающие технологическую подвижность реакционных пульп.

2.5. Химический состав PKS-удобрений

Химический состав PKS-удобрений различных марок определяются в первую очередь условиями стадии нейтрализации смеси ЭФК и серной кислоты мелом (нормы конверсионного мела), а также температурой и продолжительностью сушки гранул продукта.

2.5.1. Зависимость химического состава продукта от условий стадии нейтрализации смеси кислот мелом

Как было показано ранее (раздел 2.2), степень нейтрализации смеси ЭФК и серной кислоты мелом определяет количество остаточной свободной кислоты и соотношение между моно- и дикальцийфосфатом в реакционной пульпе и продукте. Кроме того, от степени нейтрализации также зависит количество соединений хлора и фтора, выделяющихся в газовую фазу в процессе получения удобрения.

Влияние нормы конверсионного мела на химический состав PKS-удобрений рассматривали на примере следующих наиболее востребованных марок: 0-15-15, 0-20-20 и 0-15-30. Удобрения получали согласно описанной в разделе 2.1 методике. Нейтрализацию смеси ЭФК и серной кислоты конверсионным мелом и смешение полученной нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпы с хлористым калием проводили при температуре 60°C. Продукты анализировали в соответствии с описанными в разделе 2.1 стандартными аналитическими методиками.

В таблице 2.7 приведены результаты химического анализа образцов PKS-удобрений марок 0-15-15, 0-20-20 и 0-15-30, полученных с использованием различных норм конверсионного мела в интервале 90-120% от стехиометрической. Кроме того, в таблице приведены рассчитанные по результатам химического анализа значения потерь хлора и фтора для PKS-удобрения марки 0-20-20.

Таблица 2.7 – Результаты химического анализа образцов PKS-удобрений марок 0-15-15, 0-20-20 и 0-15-30, полученных с использованием различных норм мела

Марка N-P ₂ O ₅ - K ₂ O	Норма мела, % от сте- хиометрич.	Содержание в продукте, % масс										pH прод- та	$\frac{P_2O_{5\text{уcв.}}}{P_2O_{5\text{обш.}}}$, % отн.	$\frac{P_2O_{5\text{вод.}}}{P_2O_{5\text{обш.}}}$, % отн.	$\frac{K_2O_{\text{вод.}}}{K_2O_{\text{обш.}}}$, % отн.	Потери Cl, % от введ-го с KCl	Потери F, % от введ-го с ЭФК
		P ₂ O ₅ общ.	P ₂ O ₅ усв.	P ₂ O ₅ вод.	P ₂ O ₅ своб.	K ₂ O общ.	K ₂ O вод.	S	Cl	F	H ₂ O						
0-20- 20	90	20,02	19,28	17,47	0,68	19,80	19,54	5,45	14,70	1,69	1,0	3,6	96,3	87,3	98,7	1,7	1,8
	100	19,93	19,18	14,81	0,30	19,75	19,28	5,41	14,72	1,70	0,9	3,8	96,2	74,3	97,6	1,3	0,8
	105	19,96	19,24	13,62	0	19,99	19,57	5,40	14,93	1,71	1,1	4,0	96,4	68,2	97,9	1,1	0,4
	110	19,98	19,30	12,58	0	19,86	19,54	5,38	14,89	1,72	1,0	4,2	97,3	63,0	98,4	0,7	0
	120	19,82	19,23	10,71	0	19,81	19,39	5,35	14,94	1,71	0,9	4,5	97,0	54,0	97,9	0,2	0
0-15- 30	90	15,09	14,71	13,36	0,36	-	30,12	4,42	-	-	0,8	3,6	97,4	88,5	-	-	-
	100	15,07	14,54	11,08	0,18	-	30,20	4,29	-	-	0,9	3,8	96,4	73,5	-	-	-
	110	15,12	14,60	9,06	0	-	29,93	4,13	-	-	0,9	4,2	96,6	59,9	-	-	-
	120	15,05	14,68	7,45	0	-	30,26	4,00	-	-	0,8	4,5	97,5	49,5	-	-	-
0-15- 15	90	15,09	14,42	13,26	0,40	-	14,86	9,49	-	-	1,0	3,6	95,6	87,9	-	-	-
	100	15,20	14,69	11,62	0,16	-	15,03	9,24	-	-	0,8	3,8	96,6	76,3	-	-	-
	110	14,77	14,27	9,86	0	-	14,41	9,00	-	-	1,0	4,2	96,6	66,8	-	-	-
	120	14,91	14,45	8,76	0	-	14,52	8,76	-	-	1,0	4,5	96,9	58,8	-	-	-

Из приведенных в таблице 2.7 данных видно, что по мере увеличения нормы мела происходит прогрессивное снижение содержания P_2O_5 в водорастворимой форме (рис. 2.14), что обусловлено возрастанием содержания в продукте малорастворимого в воде дикальцийфосфата (смещение т. с вдоль отрезка NP в сторону т. P на рис. 2.2). 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 общей.

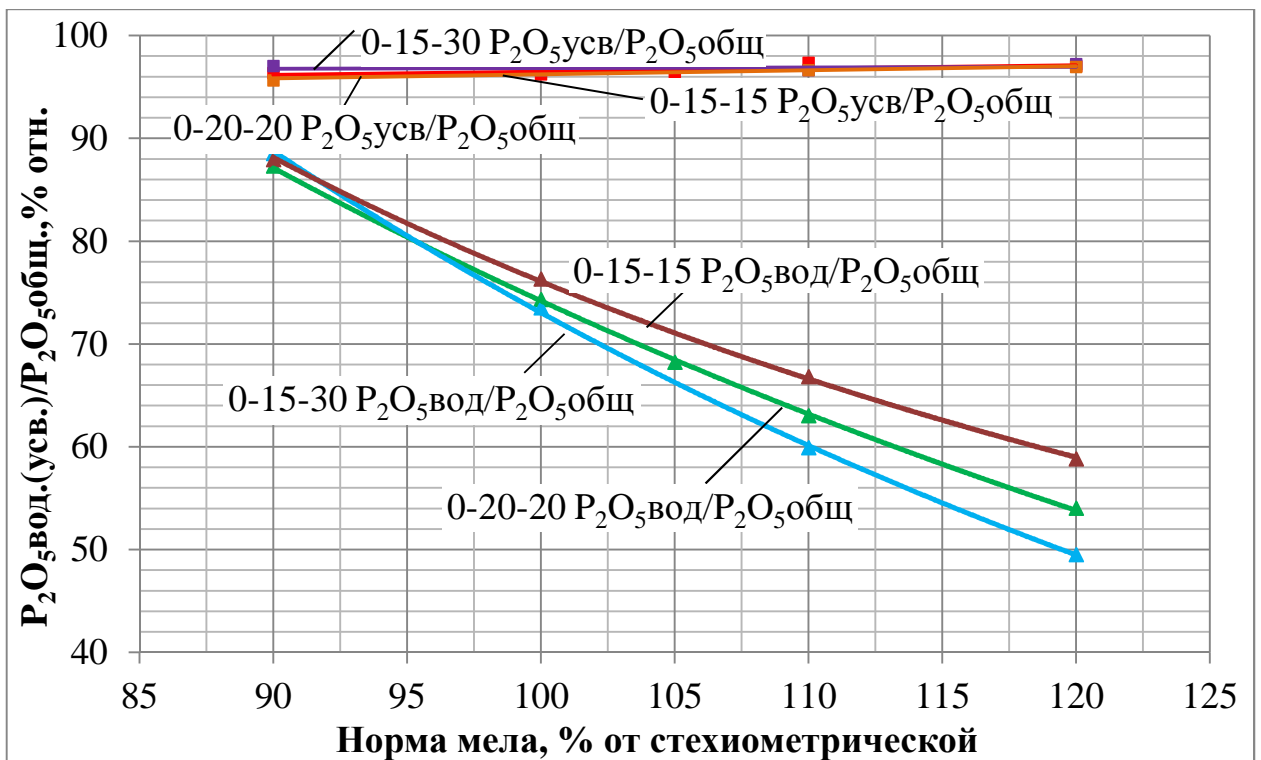


Рисунок 2.14 – Зависимость отношений $P_2O_{5\text{вод.}} : P_2O_{5\text{общ.}}$ и $P_2O_{5\text{усв.}} : P_2O_{5\text{общ.}}$ для PKS-удобрений различных марок от нормы мела

По мере увеличением нормы мела за счет нейтрализации свободной кислотности возрастает значение pH водных вытяжек продуктов. При норме мела 105% от стехиометрической и выше в продуктах отсутствует P_2O_5 в виде свободной кислоты.

Снижение свободной кислотности продукта и, соответственно, реакционной пульпы по мере увеличения нормы мела приводит к снижению количества соединений хлора и фтора, выделяющихся в газовую фазу в процессе получения удобрения (рис. 2.15). Хлор выделяется в газовую фазу в виде свободной HCl в результате взаимодействия хлористого калия с кислотами в соответствии с уравнениями реакций (1.25) и (1.26). Выделение фтора обусловлено образованием летучей кремнефтористоводородной кислоты (H_2SiF_6) в результате взаимодействия кремнефторидов с кислотами.

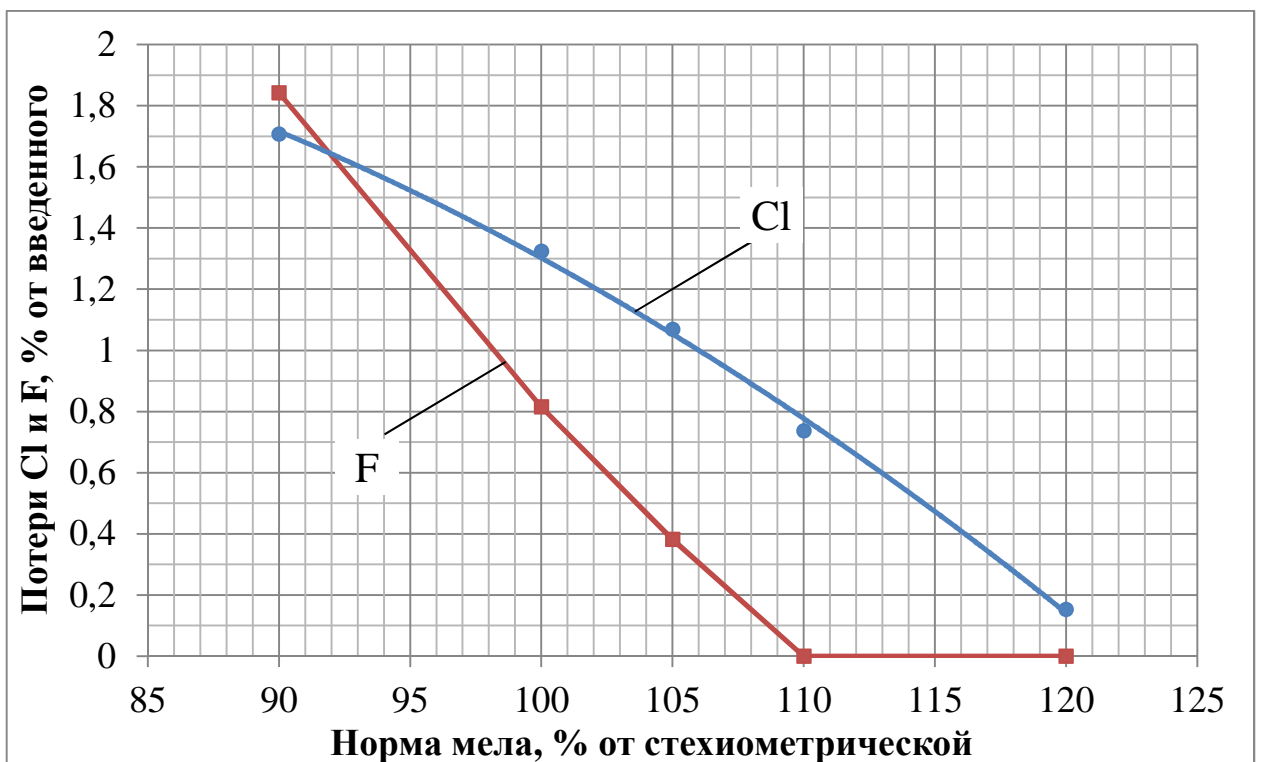


Рисунок 2.15 – Зависимость потерь хлора и фтора в процессе получения PKS-удобрения марки 0-20-20 от нормы мела

Количество выделившихся в газовую фазу соединений хлора и фтора рассчитывали по результатам химического анализа исходных веществ и продуктов: хлора по разности между массой хлора, введенного в удобрение с хлористым калием, и массой хлора в продукте, фтора – по разности между массой фтора, введенного в удобрение с ЭФК, и массой фтора в продукте.

2.5.2. Зависимость химического состава от температуры и продолжительности сушки

Как отмечалось в разделе 1.3.3, в процессе сушки гранулы удобрения могут подвергаться кратковременному нагреванию до высоких значений температуры, провоцирующему процессы дегидратации кристаллогидратов и полимеризации фосфатных солей с отщеплением конституционной воды. Кроме того, увеличение температуры способствует протеканию процессов, сопровождающихся выделением соединений хлора и фтора в газовую фазу.

Влияние температуры и продолжительности сушки на химический состав продукта изучали на примере PKS-удобрения марки 0-20-20. Удобрение получали в соответствии с описанной в разделе 2.1 методикой при температуре 60°C с использованием стехиометрической нормы конверсионного мела. Реакционную пульпу после введения хлористого калия упаривали и сушили в сушильном шкафу при 85°C до остаточной влажности 0,7-1,4%, затем полученную шихту растирали в порошок и отбирали для проведения исследований фракцию 0,25-0,50 мм.

Вначале для определения значений температуры, при которых происходят химические превращения, был проведен термический анализ образца продукта (рис. 2.16) и полупродукта (рис. 2.17) – высушенной нейтрализованной фосфатно-сульфатной пульпы. Анализ полупродукта был выполнен с целью установления влияния введения хлористого калия на химические превращения, протекающие в процессе нагрева.

Термический анализ проводили с применением дериватографа «Паулик-Эрдей» (МОН, Венгрия) марки Q-1500 при нагревании на воздухе при атмосферном давлении в открытых кварцевых тиглях со скоростью нагрева 2,5°C/мин. В ходе анализа образцы нагревались до температуры 500°C.

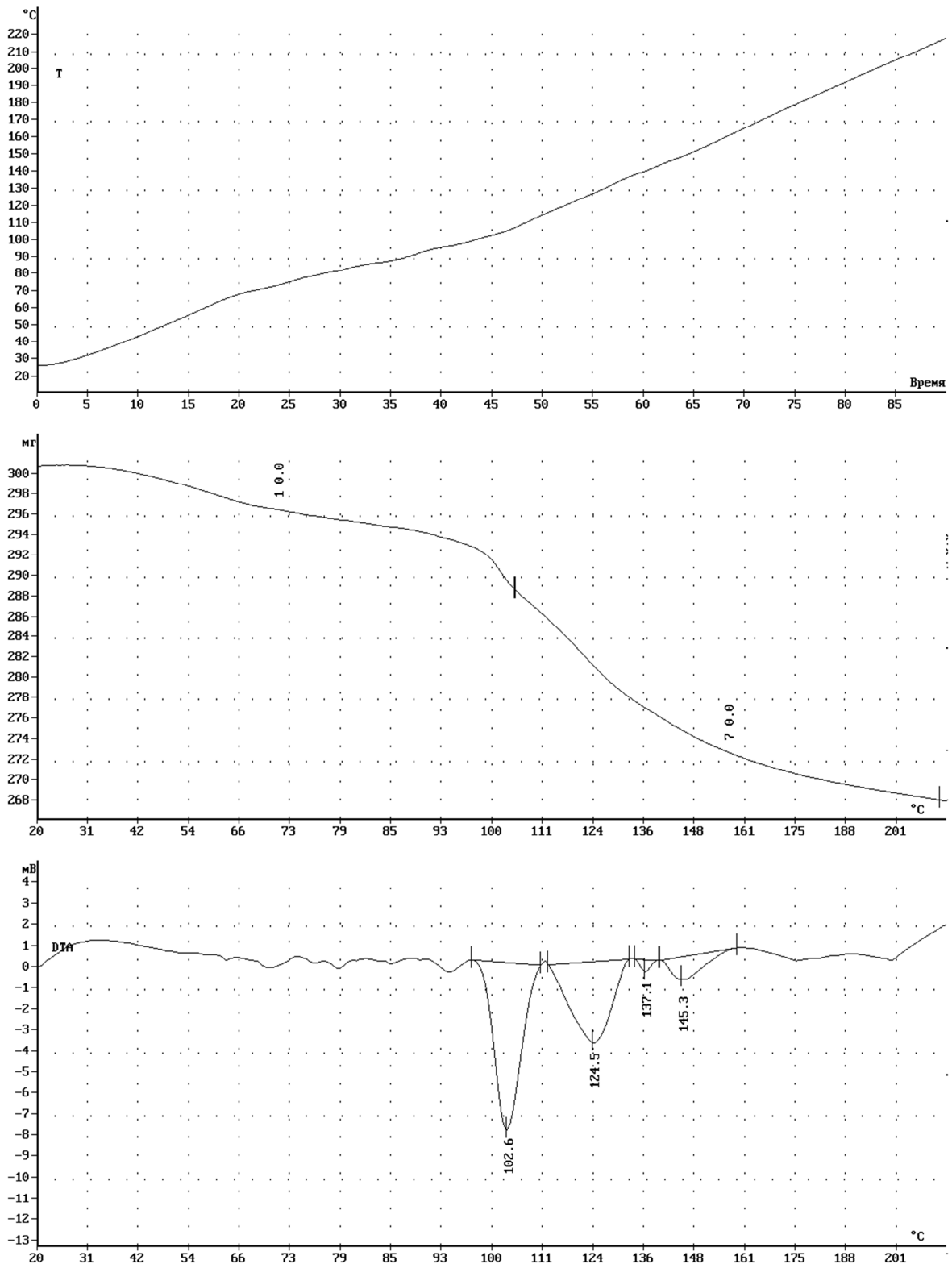


Рисунок 2.16 – Результаты термического анализа образца PKS-удобрения марки 0-20-20

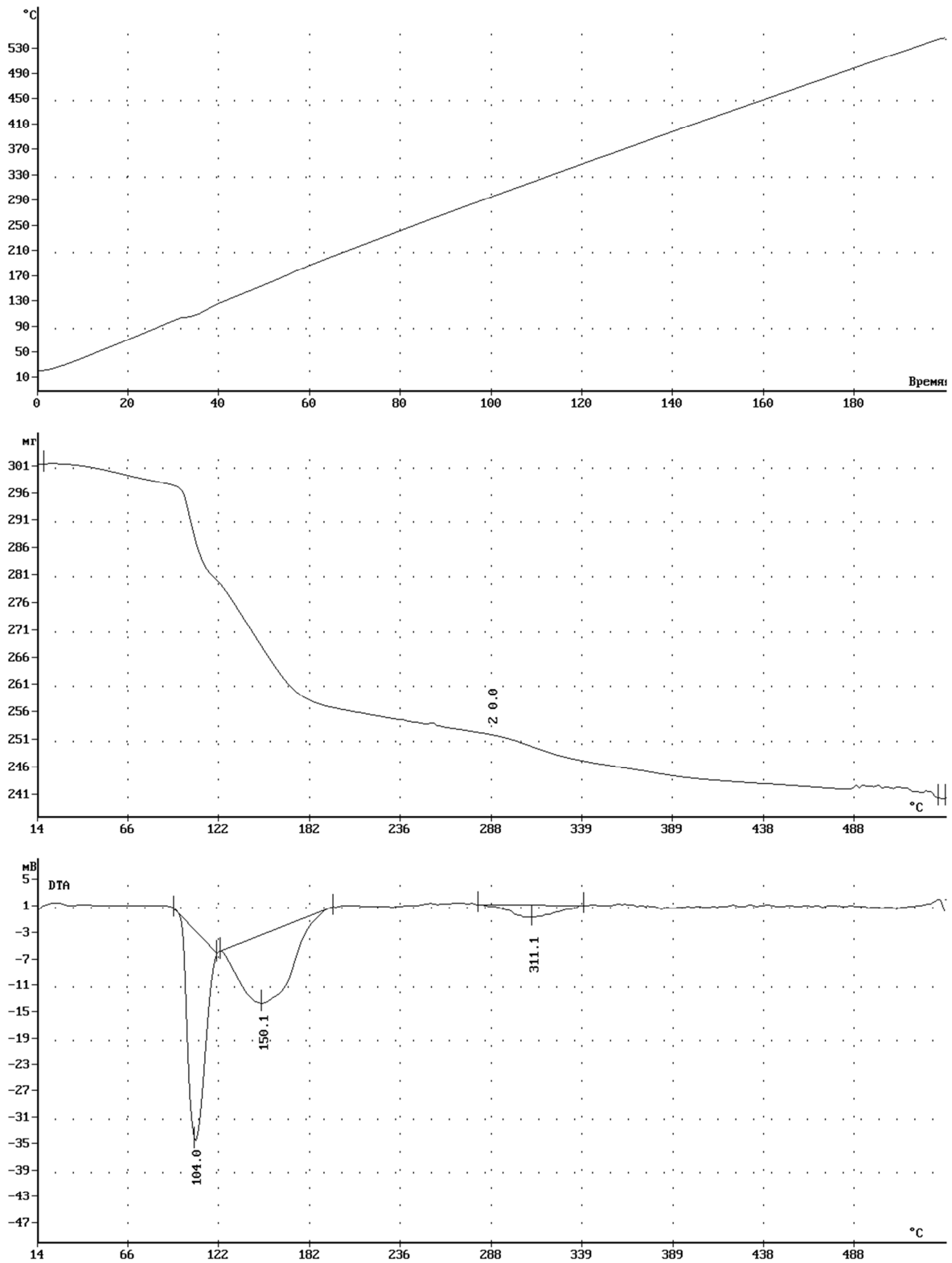


Рисунок 2.17 – Результаты термического анализа образца высушенной фосфатно-сульфатной пульпы

Из приведенных на рис. 2.16 и 2.17 данных видно, что при значениях температуры не превышающих 95°C происходит потеря исключительно свободной и гигроскопической воды, поскольку на кривой ДТА отсутствуют значительные тепловые эффекты. При температуре выше 95°C протекает процесс потери кристаллизационной воды гипсом с образованием полугидрата сульфата кальция (2.9):



При температуре 110°C начинается процесс потери кристаллизационной воды монокальцийфосфатом с образованием безводного монокальцийфосфата в соответствии с уравнением реакции (1.31). При этом значение температуры для пика на кривой ДТА, соответствующего указанному процессу, в случае образца PKS-удобрения марки 0-20-20 составляет 124,5°C, а в случае образца высушенной фосфатно-сульфатной пульпы – 150,1°C. Различие обусловлено наличием в продукта хлористого калия, способствующего протеканию процессов дегидратации фосфатов кальция при более низких значениях температуры (раздел 1.3.3).

При дальнейшем нагревании продукта протекают процессы потери конституционной воды моно- 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 и выделением свободной фосфорной кислоты в соответствии с уравнениями реакций (1.31)-(1.37) и (1.40). В случае образца продукта 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. При последующем нагревании обоих образцов до температуры 500°C пики на кривой ДТА отсутствуют.

Для определения степени влияния температуры и продолжительности сушки на химический состав продукта образцы PKS-удобрения марки 0-20-20 выдерживались в сушильном шкафу при значениях температуры, приблизительно соответствующих пикам на кривой ДТА (100, 125, 137 и 145°C). Отбор проб осуществлялся через 15, 30 и 60 мин после помещения образца в сушильный шкаф, разогретый до заданного условиями опыта значения температуры.

В таблице 2.8 приведены результаты химического анализа образца PKS-удобрения марки 0-20-20 после выдержки при различных значениях температуры, из которых видно, что по мере увеличения температуры и продолжительности выдержки образца удобрения происходят следующие изменения химического состава:

1) снижается содержание усвояемой формы P_2O_5 (рис. 2.18) вследствие дегидратации ортофосфатов кальция с образованием неусвояемых пиро- и полифосфатов в соответствии с уравнениями реакций (1.34), (1.35), (1.37) и (1.40).

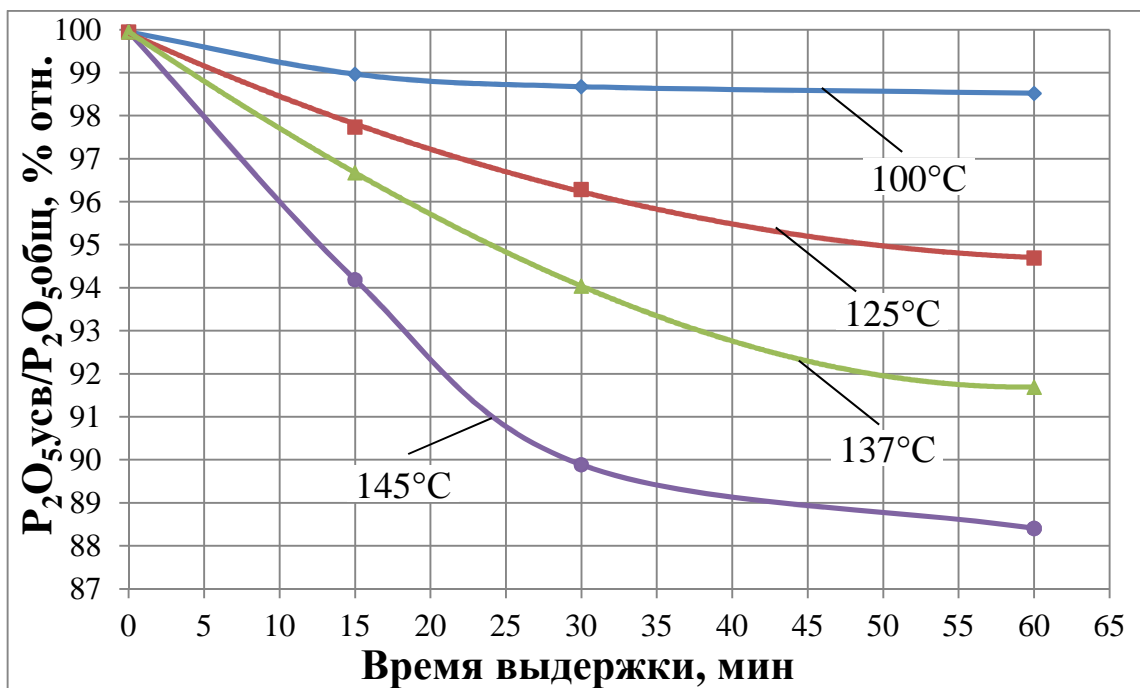


Рисунок 2.18 – Зависимость содержания усвояемой формы P_2O_5 от температуры и продолжительности выдержки

Таблица 2.8 – Результаты химического анализа образца PKS-удобрения марки 0-20-20 после выдержки при различных температурах

№	Температура, °С	Время выдержки, мин	Содержание, % масс.							рН прод-та	$\frac{P_2O_5 \text{ усв}}{P_2O_5 \text{ общ}}$	$\frac{P_2O_5 \text{ вод}}{P_2O_5 \text{ общ}}$	$\frac{P_2O_5 \text{ своб}}{P_2O_5 \text{ общ}}$	Потери F, % от введ-го с ЭФК	Потери Cl, % от введ-го с KCl
			P ₂ O ₅ общ	P ₂ O ₅ усв	P ₂ O ₅ вод	P ₂ O ₅ своб	K ₂ O	Cl	F общ		% отН	% отН	% отН		
1	85	-	19,54	19,53	14,19	0,40	21,00	15,70	1,68	3,78	99,95	72,62	2,05	0,03	1,05
2	100	15	19,56	19,36	13,37	0,14	22,07	15,78	1,68	3,84	98,97	68,35	0,72	0,10	5,48
3		30	19,62	19,36	12,78	0,14	22,08	15,38	1,67	3,85	98,67	65,14	0,71	1,00	7,98
4		60	20,30	20,00	12,53	0,17	22,8	15,63	1,71	3,85	98,52	61,72	0,84	2,02	9,48
5	125	15	19,89	19,44	11,87	0,41	22,32	15,58	1,70	3,73	97,74	59,68	2,06	0,59	7,79
6		30	20,18	19,43	9,59	0,46	22,89	15,54	1,69	3,62	96,28	47,52	2,28	2,60	10,38
7		60	20,73	19,63	8,05	0,72	23,06	15,48	1,70	3,51	94,69	38,83	3,47	4,62	11,42
8	137	15	20,44	19,76	10,09	0,78	22,93	15,83	1,74	3,60	96,67	49,36	3,82	0,99	8,83
9		30	20,80	19,56	7,72	0,96	22,8	15,17	1,73	3,50	94,04	37,12	4,62	3,26	12,23
10		60	20,82	19,09	6,06	0,88	23,46	15,46	1,64	3,48	91,69	29,11	4,23	8,38	13,09
11	145	15	20,65	19,45	7,99	0,86	22,82	15,56	1,70	3,50	94,19	38,69	4,16	4,25	9,98
12		30	20,86	18,75	6,09	0,98	23,45	15,42	1,66	3,45	89,88	29,19	4,70	7,44	13,28
13		60	21,48	18,99	5,08	0,92	23,5	15,37	1,60	3,45	88,41	23,65	4,28	13,36	13,76

2) по той же причине снижается содержание водорастворимой формы P_2O_5 (рис. 2.19).

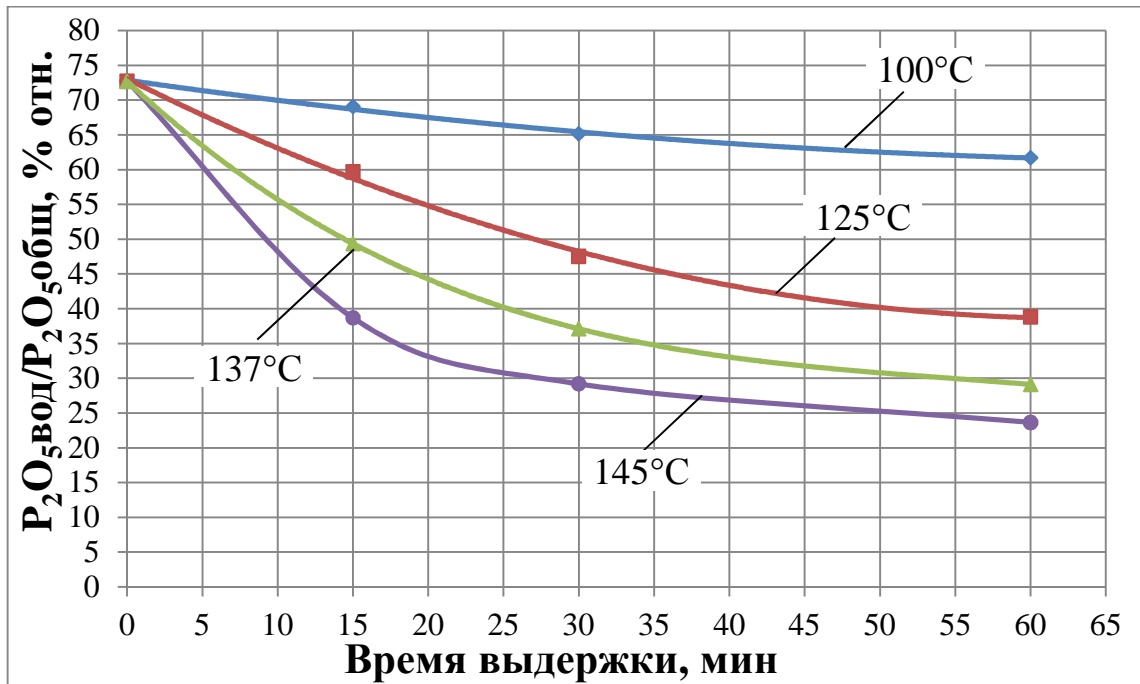


Рисунок 2.19 – Зависимость содержания водорастворимой формы P_2O_5 от температуры и продолжительности выдержки

3) При температуре $100^{\circ}C$ и ниже свободная кислотность продукта снижается (рис. 2.20) вследствие смещения влево равновесия реакции (1.18). Дальнейшее увеличение температуры приводит к увеличению содержания P_2O_5 в виде свободной кислоты в результате протекания процесса дегидратации ортофосфатов кальция сопровождающегося выделением свободных кислот в соответствии с уравнениями реакций (1.32)-(1.33) и (1.35)-(1.36).

4) увеличивается количество хлора, выделяющегося в газовую фазу в виде свободного хлористого водорода (рис. 2.21). HCl образуется в результате взаимодействия хлористого калия с кислотами, а также в результате протекания реакций (1.24)-(1.25) и (1.38).

5) увеличивается количество фтора, выделяющегося в газовую фазу (рис. 2.22). Выделение фтора обусловлено образованием легколетучей кремнефтори-

стоводородной кислоты в результате взаимодействия свободной кислоты входящими в состав удобрения кремнефторидами.

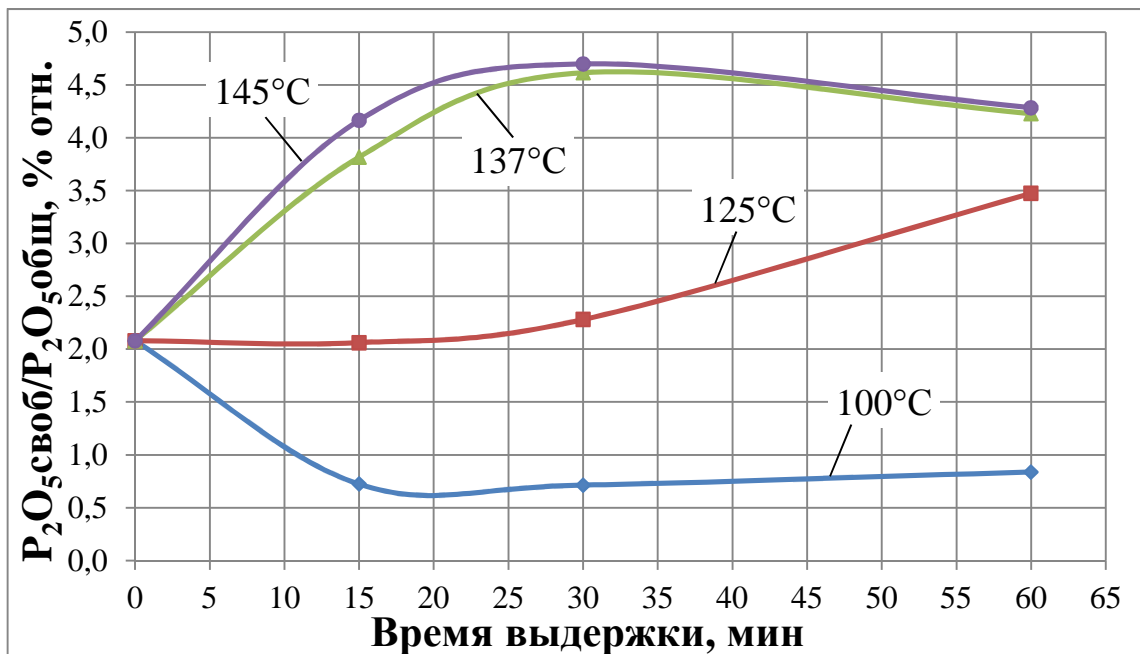


Рисунок 2.20 – Зависимость содержания P₂O₅ в виде свободной кислоты от температуры и продолжительности выдержки

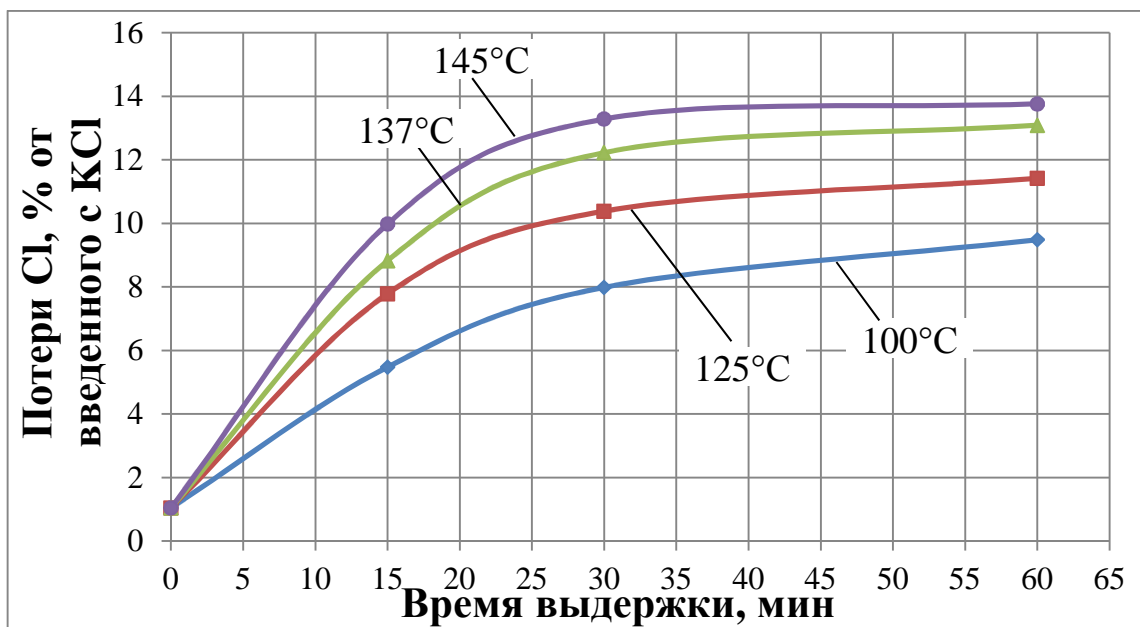


Рисунок 2.21 – Зависимость потерь хлора от температуры и продолжительности выдержки

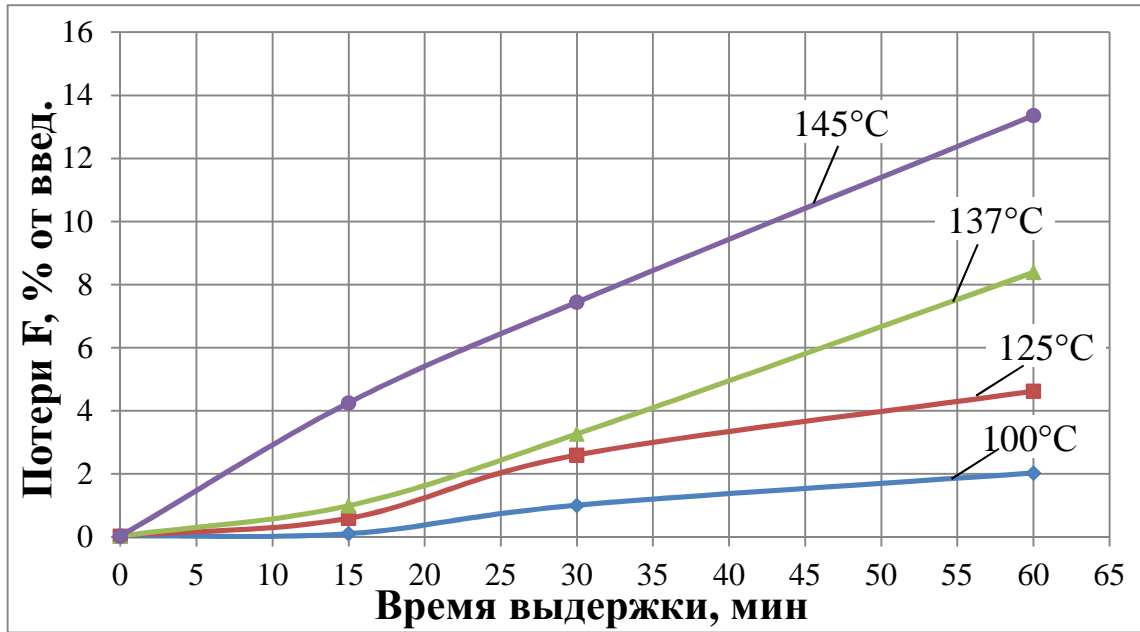


Рисунок 2.22 – Зависимость потерь фтора от температуры и продолжительности выдержки

Таким образом, согласно проведенным исследованиям, даже кратковременное (не более 15 мин) нагревание PKS-удобрения марки 0-20-20 до температуры выше 100°C, приводит к негативным изменениям химического состава продукта: потере усвояемой и водорастворимой форм P_2O_5 , увеличению свободной кислотности и количества выделяющихся в газовую фазу соединений хлора и фтора, что вызывает рост нагрузки на систему абсорбции. Для нейтрализации избыточной свободной кислотности требуется увеличение нормы конверсионного мела, подаваемого на стадию нейтрализации, сверх стехиометрической, что неизбежно приведет к значительному росту вязкости реакционной пульпы, а также определенной ретроградации водорастворимой формы P_2O_5 . В связи с этим при производстве PKS-удобрений во избежание негативных изменений химического состава продукта его температура на выходе из аппарата БГС не должна превышать 95-100°C.

2.6. Физико-механические свойства гранулированных PKS-удобрений

Наиболее важными свойствами гранулированных удобрений, характеризующими их устойчивость к воздействиям внешней среды, являются гигроскопичность, прочность и слеживаемость гранул, которые в первую очередь зависят от способа гранулирования, химического состава гранулированного материала и влажности гранул.

2.6.1. Влияние нормы мела на стадии нейтрализации смеси кислот

Норма мела, как говорилось в предыдущих разделах, определяет степень нейтрализации смеси кислот и химический состав продуктов. Таким образом, норма мела будет влиять и на физико-механические свойства конечного гранулированного продукта.

PKS-удобрения марок 0-15-15, 0-20-20 и 0-15-30 для определения физико-механических свойств были получены и сгранулированы согласно описанной в разделе 2.1 методике. Для полученных гранул были определены основные физико-механические свойства (статическая прочность и слеживаемость), а также коэффициент гигроскопичности. Кроме того, расчётным путем с использованием уравнения (2.4) была определена величина стандартной гигроскопической точки.

В таблице 2.9 приведены экспериментально полученные данные по гигроскопическим характеристикам и физико-механическим свойствам образцов PKS-удобрений.

Из приведенных в таблице 2.9 данных видно, что с увеличением нормы мела при постоянной влажности статическая прочность (рис. 2.23) и коэффициент гигроскопичности (рис. 2.24) гранул снижаются. Слеживаемость при этом изменяется незначительно и для всех продуктов имеет значение в интервале 7,5-20,0 кПа.

Таблица 2.9 – Гигроскопические характеристики и основные физико-механические свойства образцов PKS-удобрений, полученных с использованием различных норм конверсионного мела

Марка N- P ₂ O ₅ - K ₂ O	Норма мела, % от стехиометр.	Коэффициент гигроскопичности порошка, е. г.	Стандартная гигроскопич. точка порошка, % отн. влажности воздуха	Характеристики гранул				
				Коэффициент гигроскопичности, е. г.	Стандартная гигроскопич. точка, % отн. влажности воздуха	Статич. прочность, МПа	Слеживаемость, кПа	Влажность, % масс.
0-20- 20	90	9,80	45,09	3,11	66,82	5,4	17,5	1,1
	100	8,85	46,94	2,64	69,75	4,7	20,0	1,2
	105	8,61	47,51	2,26	72,48	4,3	17,5	1,0
	110	8,58	47,64	2,02	74,34	3,8	19,5	1,2
	120	8,51	45,09	1,96	74,87	2,6	17,5	1,1
0-15- 30	90	9,20	46,23	2,85	68,36	5,8	9,1	1,0
	100	8,27	48,18	2,40	71,40	5,6	12,0	0,9
	110	7,69	49,54	2,15	73,36	5,3	17,5	0,9
	120	7,47	50,07	2,00	74,55	5,1	15,1	0,8
0-15- 15	90	9,43	45,83	2,73	69,14	5,2	7,5	0,9
	100	8,45	47,79	2,34	71,89	4,4	9,1	0,8
	110	7,90	49,02	2,22	73,69	2,9	8,6	1,0
	120	7,75	49,40	2,10	74,90	1,0	8,7	1,0

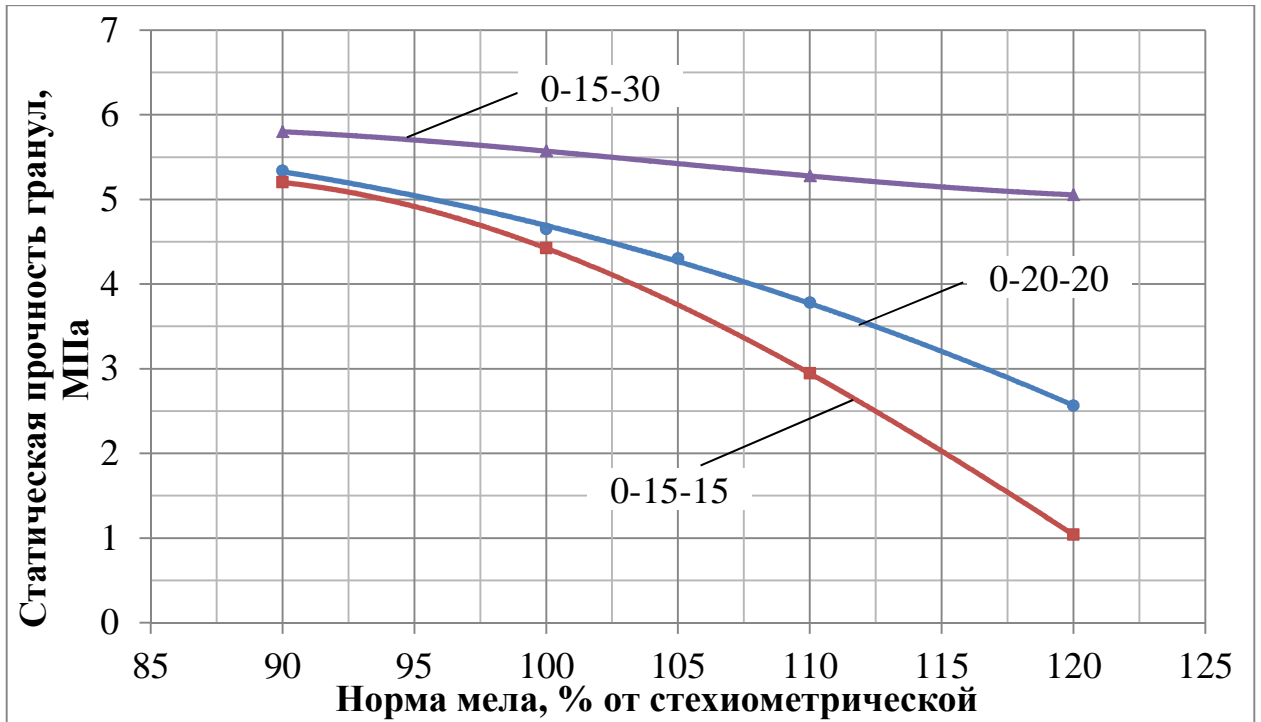


Рисунок 2.23 – Зависимость статической прочности гранул PKS-удобрений различных марок от нормы мела

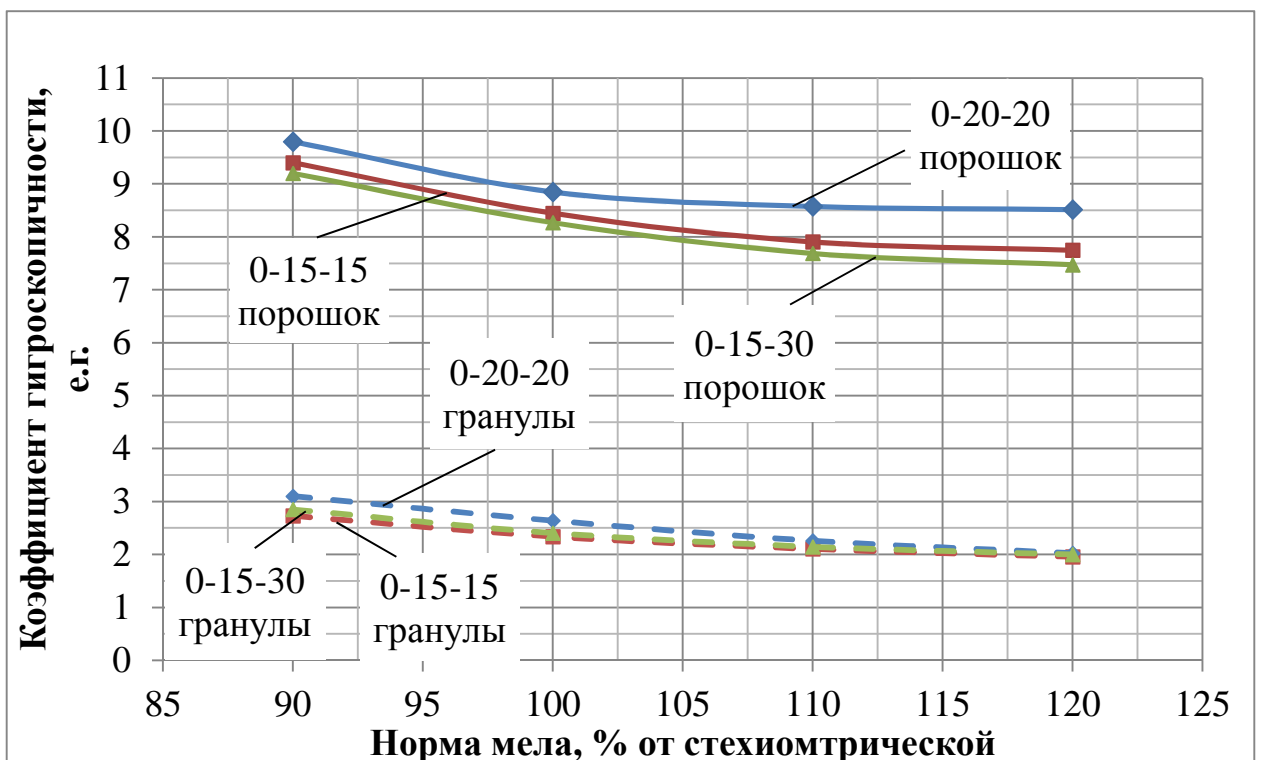


Рисунок 2.24 – Зависимость коэффициентов гигроскопичности порошков и гранул PKS-удобрений различных марок от нормы мела

Явление снижения прочности гранул с ростом нормы мела является следствием увеличения содержания в реакционной пульпе малорастворимого дикальцийфосфата и, соответственно, уменьшения содержания хорошо растворимого монокальцийфосфата. Кристаллы дикальцийфосфата не принимают участия в процессе массовой кристаллизации, в результате которого формируется и упрочняется структура гранулы, при упарке пульпы и сушке гранул в аппарате БГС.

Определенное снижение коэффициента гигроскопичности с увеличением нормы мела объясняется изменением химического состава удобрений. С увеличением нормы мела снижается свободная кислотность, а свободная фосфорная кислота, как известно, обладает очень высокой гигроскопичностью.

Вполне естественно объясняется снижение гигроскопичности гранулированного материала по сравнению с порошком того же состава и влажности (рис. 2.24) вследствие резкого снижения поверхности контакта с воздушной средой для гранул. Это явление идентично для всех исследованных марок удобрений. Изменение марки удобрения незначительно (в пределах 10-15%) меняет коэффициент гигроскопичности, причем ответственность за изменение несет фосфорная составляющая, содержащая более гигроскопичные соединения, в первую очередь свободную фосфорную кислоту.

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.

2.6.2. Влияние влажности высушенного продукта

Значительное влияние на физико-механические свойства гранул продуктов оказывает их влажность [71, 85, 89]. Для получения гранул с различной влажностью производили периодический отбор проб в процессе сушки продукта после гранулирования.

На рис. 2.25 приведена графическая зависимость статической прочности гранул лабораторного образца PKS-удобрения марки 0-20-20 от влажности.

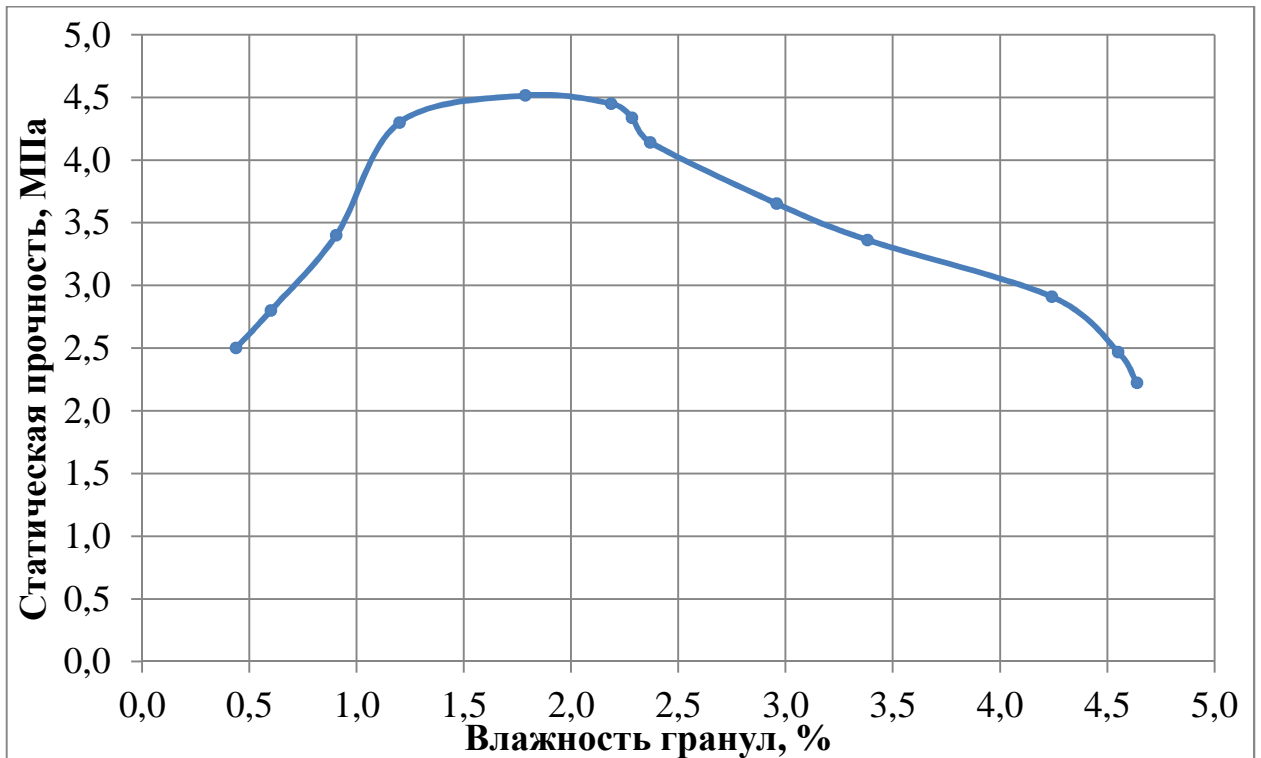


Рисунок 2.25 – Зависимость статической прочности гранул лабораторного образца PKS-удобрения марки 0-20-20 от их влажности

Как видно из приведенных на рис. 2.25 данных, зависимость статической прочности гранул PKS-удобрения марки 0-20-20 от влажности, также как в случае гранулированного двойного суперфосфата, не монотонна [85]. 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 выше 2,2%.

Рост статической прочности вблизи нулевой влажности объясняется релаксацией внутренних напряжений и залечиванием дефектов гранул. Дальнейшее увеличение влажности вызывает резкое падение прочности гранул, что связано с растворением мелкокристаллических фазовых контактов в гранулах и возникновением малопрочных жидкофазных [89].

На рис. 2.26 приведена графическая зависимость значений слеживаемости гранул лабораторного образца PKS-удобрения марки 0-20-20 от влажности.

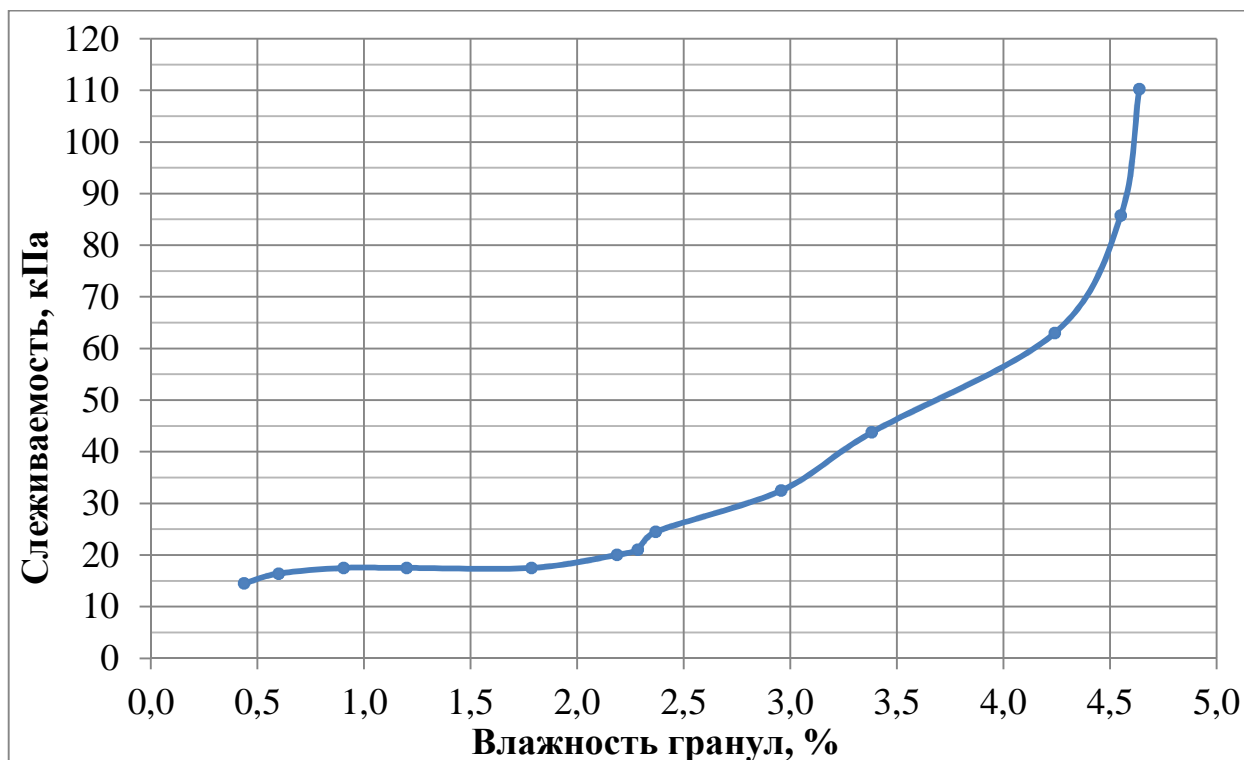


Рисунок 2.26 – Зависимость слеживаемости гранул лабораторного образца PKS-удобрения марки 0-20-20 от их влажности

Как видно из приведенных на рис. 2.26 данных, слеживаемость гранул PKS-удобрения марки 0-20-20 возрастает по мере увеличения влажности. Согласно данным [85], не слеживающимися можно считать удобрения, значение слеживаемости которых не превышает 20 кПа. В случае лабораторного образца PKS-удобрения марки 0-20-20 значение слеживаемости не превышает 20 кПа при влажности гранул менее 2,2%.

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%, в связи с этим процесс сушки исследуемого удобрения следует вести до конечной влажности 1,2-2,2%, обеспечивающей максимальную статическую прочность гранул и минимальную слеживаемость.

2.7. Получение PKS-удобрений с использованием альтернативных сырьевых компонентов

В процессе получения PKS-удобрений используются экстракционная фосфорная кислота, конверсионный мел, серная кислота и хлористый калий. Ниже приведены различные варианты замены исходных веществ на более дешевые и в ряде случаев более доступные сырьевые компоненты.

2.7.1. Замена источника фосфора

Экстракционная фосфорная кислота является продуктом кислотного разложения фосфорсодержащего сырья – апатитов или фосфоритов. В связи с этим с целью снижения себестоимости готового продукта возможна частичная замена фосфора, поступающего с ЭФК, на фосфор фосфатного сырья. При этом также сокращается расход мела на нейтрализацию.

Изучение основных закономерностей и определения технологических условий процесса получения PKS-удобрений с использованием различного фосфатного сырья проводили на примере наиболее востребованной уравновешенной марки 0-20-20.

В опытах использовали следующее фосфатное сырье, имеющее нижеприведенный химический состав, масс. %:

1. хибинский апатитовый концентрат: P_2O_5 – 38,71; CaO – 49,45; MgO – 0,10; Fe_2O_3 – 0,63; Al_2O_3 – 1,00; SiO_2 – 2,41; F – 3,29.

2. марокканский фосфорит: P_2O_5 – 30,56; CaO – 49,55; MgO – 0,73; R_2O_3 – 0,90; CO_2 – 4,73; SiO_2 – 2,41; F – 3,50.

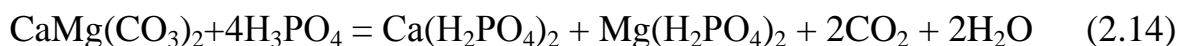
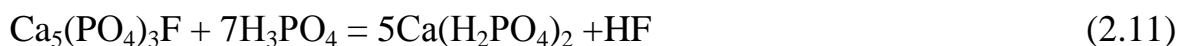
Процесс получения PKS-удобрений с использованием фосфатного сырья заключается в разложении фосфата смесью ЭФК и серной кислоты, нейтрализации свободной кислотности полученной кислой фосфатно-сульфатной пульпы конверсионным мелом и последующем введении в нейтрализованную пульпу хлористого калия.

Норма серной кислоты на разложение фосфатного сырья бралась из расчета получения в продукте 5% масс. серы (содержание серы в PKS-удобрении марки 0-

20-20). В связи с этим при изменении суммарной нормы кислот, подаваемых на разложение фосфата изменялось и соотношение серной и фосфорной кислот в смеси. Поскольку молекулярные веса фосфорной и серной кислот практически одинаковы и фосфорная кислота в процессе разложения фосфатного сырья действует как одноосновная, две весовые части фосфорной кислоты эквивалентны одной весовой части серной. Это позволяет выражать суммарную норму смеси ЭФК и серной кислоты на разложение фосфатного сырья в виде нормы серной кислоты.

В опытах по получению PKS-удобрения марки 0-20-20 с использованием апатитового концентрата суммарная норма кислот изменялась в пределах от 100 до 250% от стехиометрической, а в опытах с использованием более реакционно-способного марокканского фосфорита – от 100 до 200% от стехиометрической.

Стехиометрическая суммарная норма смеси кислот на разложение фосфатного сырья рассчитывалась согласно уравнениям реакций (2.10)-(2.13) в случае использования апатитового концентрата и (2.10)-(2.14) в случае использования марокканского фосфорита:



Процесс разложения фосфатного сырья проводили с использованием описанной в разделе 2.1 лабораторной установки. Навеску фосфатного сырья вносили в смесь ЭФК и серной кислоты, предварительно разогретую до заданной условиями опыта температуры.

В опытах по изучению влияния различных параметров процесса (суммарная норма смеси кислот, температура) на степень разложения фосфатного сырья кислоту фосфатно-сульфатную пульпу после 90 минутной выдержки в реакционном сосуде упаривали и сушили в сушильном шкафу при температуре 90°C. Затем в полученном продукте (обогащенном суперфосфате) определяли коэффициент

разложения фосфатного сырья как степень перехода P_2O_5 , содержащегося в сырье, в усвояемую форму.

В опытах по получению PKS-удобрения марки 0-20-20 кислую суперфосфатную пульпу после 90 минутной выдержки в реакционном сосуде нейтрализовали конверсионным мелом. Норма мела бралась из расчета полной нейтрализации свободной кислотности пульпы. Нейтрализованную фосфатно-сульфатную пульпу выдерживали в реакционном сосуде при постоянном перемешивании в течение 30 мин и вносили хлористый калий. Пульпу с хлористым калием выдерживали в реакционном сосуде в течение 30 минут, после чего упаривали и сушили в сушильном шкафу при температуре 85-90°C. Продукт анализировали на содержание основных компонентов согласно приведенным в разделе 2.1 аналитическим методикам.

2.7.1.1. Получение PKS-удобрения марки 0-20-20 с использованием апатитового концентрата

В процессе получения PKS-удобрения марки 0-20-20 использовали апатитовый концентрат грубого и тонкого помола (фракция $-0,063$ мм). В таблице 2.10 приведен фракционный состав апатитового концентрата грубого помола.

Таблица 2.10 – Фракционный состав апатитового концентрата грубого помола

Фракция, мм	Массовая доля, %
+0,5	0
-0,5+0,25	4,51
-0,25+0,16	13,23
-0,16+0,1	22,50
-0,1+0,04	27,51
-0,04	32,25

В таблицах 2.11 и 2.12 приведены усредненные результаты исследований по получению PKS-удобрения марки 0-20-20 с использованием стадии разложения апатитового концентрата смесью ЭФК и серной кислоты.

Как видно из приведенных в таблице 2.11 данных, коэффициент разложения апатитового концентрата грубого помола не превышает 85% даже при суммарной норме кислот 250% от стехиометрической. При этом получается PKS-удобрение с содержанием P_2O_5 в усвояемой форме 86,7% от общей. Это явление объясняется высоким внутренним торможением для диффузии кислот в крупных частицах фосфата, к тому же покрываемых пленками кристаллов продуктов – сульфата кальция и частично дикальцийфосфата. Таким образом, разложение апатитового концентрата грубого помола смесью ЭФК и серной кислоты в незагустевающей пульпе с получением PKS-удобрений в изученных условиях нецелесообразно по причине низкой степени разложения фосфатного сырья. Снижение размера частиц фосфата должно снизить этот отрицательный для процесса разложения эффект.

Как видно из приведенных в таблице 2.12 данных, практически полного ($K_{\text{разл}} > 98\%$) разложения апатитового концентрата тонкого помола в обогащенном суперфосфате удалось достичь при суммарной норме кислот 155% от стехиометрической и выше. При этой норме 45% содержащегося в продукте P_2O_5 вводится с апатитовым концентратом. В PKS-удобрении содержание P_2O_5 в усвояемой форме при суммарной норме кислот 155% от стехиометрической составило 90,6% от общей. Увеличение нормы смеси кислот до 180 и 250% от стехиометрической позволило получить PKS-удобрение с содержанием P_2O_5 в усвояемой форме 94,2% и 98,0% от общей соответственно.

Таблица 2.11 – Результаты лабораторных опытов по получению PKS-удобрений с использованием апатитового концентрата грубого помола

№	Суммарная норма кислот, % от стехиометрической	Доля P ₂ O ₅ из ЭФК, % от P ₂ O ₅ общ. в продукте	Температура пульпы, °С	продукт	Содержание в продукте, % масс.				рН продукта	K _{разл.} , %	$\frac{P_2O_5 \text{ усв.}}{P_2O_5 \text{ общ.}}, \%$
					P ₂ O ₅ общ.	P ₂ O ₅ усв.	P ₂ O ₅ вод.	K ₂ O			
1	100	38,0	80	обогащенный суперфосфат	33,18	26,92	-	-	2,25	69,7	81,1
2	135	50,0	80	обогащенный суперфосфат	36,78	33,03	-	-	2,1	79,6	89,8
3	180	60,0	80	обогащенный суперфосфат	37,12	34,34	-	-	1,9	81,4	92,5
4	250	70,0	80	обогащенный суперфосфат	35,85	34,17	-	-	1,8	84,3	95,3
			80	PKS-удобрение	19,85	17,20	11,29	20,21	4,0	-	86,7

Таблица 2.12 – Результаты лабораторных опытов по получению PKS-удобрений с использованием апатитового концентрата тонкого помола

№	Суммарная норма кислот, % от стехиометрической	Доля P ₂ O ₅ из ЭФК, % от P ₂ O ₅ общ. в продукте	Температура пульпы, °С	Продукт	Содержание в продукте, % масс.				рН продукта	K _{разл.} , %	$\frac{P_2O_5 \text{ усв.}}{P_2O_5 \text{ общ.}}, \%$
					P ₂ O ₅ общ.	P ₂ O ₅ усв.	P ₂ O ₅ вод.	K ₂ O			
1	100	38,0	80	обогащенный суперфосфат	32,18	26,61	-	-	2,7	72,0	82,7
2	135	50,0	80	обогащенный суперфосфат	34,32	32,54	-	-	2,4	89,6	94,8
			60	обогащенный суперфосфат	34,04	32,01	-	-	2,4	88,0	94,0
			40	обогащенный суперфосфат	33,43	31,59	-	-	2,4	89,0	94,5
			80	PKS-удобрение	20,52	18,10	12,28	20,78	3,9	-	88,2
3	155	55,0	80	обогащенный суперфосфат	35,00	34,41	-	-	2,3	96,3	98,3
			80	PKS-удобрение	20,35	18,44	13,68	20,52	3,9	-	90,6
4	180	60,0	80	обогащенный суперфосфат	35,20	35,00	-	-	2,2	98,5	99,4
			80	PKS-удобрение	20,89	19,68	14,49	20,86	3,9	-	94,2
5	250	70,0	80	обогащенный суперфосфат	34,87	34,77	-	-	2,0	99,0	99,7
			80	PKS-удобрение	20,75	20,40	15,54	20,45	3,9	-	98,0

Из приведенных в таблице 2.12 данных также видно, что температура пульпы в данных условиях практически не оказывает влияния на коэффициент разложения апатитового концентрата. В трех опытах при суммарной норме кислот 135% от стехиометрической в процессе разложения апатитового концентрата поддерживалась различная температура пульпы (40, 60 и 80°C). Коэффициенты разложения во всех 3-х опытах практически равны и находятся в пределах 88,0-89,6%. Отсутствие температурной зависимости подтверждает диффузионный характер процесса разложения.

Лабораторные образцы PKS-удобрения марки 0-20-20, полученные с использованием стадии разложения апатитового концентрата, по своим физико-механическим свойствам не уступают образцам, полученным путем нейтрализации смеси ЭФК и серной кислоты конверсионным мелом. Гранулы готового продукта практически не слеживаются (значение слеживаемости не выше 25 кПа) и обладают высокой, для лабораторных опытов, статической прочностью (не менее 5,0 МПа).

2.7.1.2. Получение PKS-удобрения марки 0-20-20 с использованием марокканского фосфорита

В процессе получения PKS-удобрения марки 0-20-20 использовали марокканский фосфорит грубого помола и доизмельченный исходный фосфорит.

В таблице 2.13 приведены фракционные составы исходного и доизмельченного марокканского фосфорита.

Таблица 2.13 – Фракционный состав исходного и доизмельченного марокканского фосфорита, масс. %

Фракция, мм	исходный	после доизмельчения
+0,16	3,50	0
-0,16+0,10	18,8	4,4
-0,10+0,071	13,5	9,3
-0,071	64,2	86,3

В таблице 2.14 приведены усредненные результаты опытов по разложению доизмельченного марокканского фосфорита. Только в опыте (п. № 5) использовали исходный фосфорит грубого помола и суммарную норму кислот 200% от стехиометрической (при этой норме получен максимальный коэффициент разложения для доизмельченного фосфорита).

Как видно из приведенных в таблице 2.14 данных, при суммарной норме смеси кислот 150% от стехиометрической удалось достичь коэффициента разложения доизмельченного марокканского фосфорита в обогащенном суперфосфате 94,6%, а в PKS-удобрении содержание P_2O_5 в усвояемой форме составило 92,2% от общей. При этой норме 40% от содержащегося в готовом продукте P_2O_5 вводится с фосфоритом. Увеличение нормы смеси кислот до 200% от стехиометрической позволяет получить PKS-удобрение с содержанием P_2O_5 в усвояемой форме 97,0% от общей.

При разложении исходного марокканского фосфорита (опыт 5) смесью кислот при суммарной норме 200% от стехиометрической эти показатели, как и в случае апатитового концентрата грубого помола были ниже. Коэффициент разложения фосфорита в обогащенном суперфосфате составил 86,4%, готовый продукт содержал P_2O_5 в усвояемой форме 88,0% от общей. Таким образом, разложение марокканского фосфорита грубого помола смесью ЭФК и серной кислоты в незагустевающей пульпе с получением PKS-удобрений в изученных условиях также представляется нецелесообразным из-за низкой степени разложения сырья.

Таблица 2.14 – Результаты лабораторных опытов по разложению марокканского фосфорита

№	Суммарная норма кислот, % от стехиометрической	Доля P ₂ O ₅ из ЭФК, % от P ₂ O ₅ общ. в продукте	Температура пульпы, °С	продукт	Содержание в продукте, % масс.				рН продукта	K _{разл.} , %	$\frac{P_2O_5 \text{ усв.}}{P_2O_5 \text{ общ.}}, \%$
					P ₂ O ₅ общ.	P ₂ O ₅ усв.	P ₂ O ₅ вод.	K ₂ O			
1	100	46,0	80	обогащенный суперфосфат	32,84	29,63	-	-	3,05	82,0	90,2
				PKS-удобрение	20,29	17,10	10,64	20,94	3,9	-	84,3
2	120	53,0	80	обогащенный суперфосфат	33,06	30,93	-	-	2,7	86,3	93,6
				PKS-удобрение	19,93	17,82	14,38	20,99	3,9	-	89,4
3	150	60,0	80	обогащенный суперфосфат	33,21	32,49	-	-	2,5	94,6	97,8
				PKS-удобрение	20,48	18,88	14,92	20,21	3,8	-	92,2
4	200	70,0	80	обогащенный суперфосфат	34,62	34,34	-	-	2,3	97,3	99,2
				PKS-удобрение	20,31	19,92	16,74	20,83	3,85	-	98,0
5	200 (исходный фосфорит)	70,0	80	обогащенный суперфосфат	35,03	33,60	-	-	2,2	86,4	96,0
				PKS-удобрение	20,58	18,08	15,86	20,18	3,8	-	88,0

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. разложение апатитового концентрата фракции - 0,063 мм смесью ЭФК и серной кислоты при суммарной норме 155% от стехиометрической позволяет получить PKS-удобрение марки 0-20-20 с соотношением $P_2O_{5\text{усв}}/P_2O_{5\text{общ}}$ выше 90%. Увеличение суммарной нормы смеси кислот до 250% от стехиометрической позволяет получить продукт с соотношением $P_2O_{5\text{усв}}/P_2O_{5\text{общ}} = 98\%$.

2. разложение доизмельченного марокканского фосфорита с содержанием не менее 86% фракции -0,071 мм смесью ЭФК и серной кислоты при суммарной норме 150% от стехиометрической позволяет получить PKS-удобрение марки 0-20-20 с соотношением $P_2O_{5\text{усв}}/P_2O_{5\text{общ}}$ выше 92%. Увеличение суммарной нормы смеси кислот до 200% от стехиометрической позволяет получить продукт с соотношением $P_2O_{5\text{усв}}/P_2O_{5\text{общ}} = 98\%$.

3. Использование хибинского апатитового концентрата и марокканского фосфорита грубого помола в процессе получения PKS-удобрений нецелесообразно из-за низкой степени разложения фосфатного сырья.

2.7.1.3. Получение PKS-удобрения марки 0-20-20 с использованием нерасфильтрованной пульпы производства ЭФК

Кроме использования фосфатного сырья, возможна также частичная замена ЭФК на образующийся в процессе сернокислотного разложения фосфатного сырья полупродукт – нерасфильтрованную пульпу, представляющую собой смесь фосфорной кислоты и сульфата кальция. Эта нерасфильтрованная пульпа может быть использована в процессе получения PKS-удобрений различных марок в качестве источника фосфора и серы, что позволит частично или полностью исключить необходимость подачи продукционных ЭФК и серной кислоты. Кроме того, при использовании нерасфильтрованной пульпы производства ЭФК затраты сокращаются за счет исключения стадии фильтрования этой пульпы с получением ЭФК и необходимости складирования отхода – фосфогипса. Также значительно сокращается расход конверсионного мела, поскольку сера частично или полно-

стью поступает в процесс в виде сульфата кальция, что исключает необходимость нейтрализации серной кислоты. Так, при получении PKS-удобрения марки 0-20-20 использование нерасфильтрованной пульпы производства ЭФК позволяет полностью исключить использование серной кислоты, в 2,5 раза сократить расход ЭФК и в 2 раза расход конверсионного мела.

Была проведена серия опытов по получению PKS-удобрения марки 0-20-20 с использованием нерасфильтрованной пульпы производства ЭФК, полученной в дигидратном режиме на ЗАО «Метаким» и имеющей следующий химический состав, % масс.: P_2O_5 – 16,00; CaO – 10,44; Fe_2O_3 – 0,18; Al_2O_3 – 0,26; SO_3 – 16,83; SiO_2 – 0,61; F – 1,52.

Процесс получения PKS-удобрения с использованием нерасфильтрованной пульпы производства ЭФК заключается в нейтрализации смеси ЭФК (при необходимости), серной кислоты (при необходимости) и нерасфильтрованной пульпы производства ЭФК конверсионным мелом и последующем введении в нейтрализованную фосфатно-сульфатную пульпу хлористого калия.

В результате проведенных исследований установлено, что пульпа удобрения, полученная с использованием нерасфильтрованной пульпы производства ЭФК, по своим реологическим свойствам практически не отличается от пульпы, полученной путем нейтрализации смеси кислот. Продукт по своему химическому составу и основным физико-механическим свойствам гранул также идентичен продукту, полученному традиционным способом.

При этом использование нерасфильтрованной пульпы производства ЭФК в процессе получения PKS-удобрений сопряжено с рядом технологических трудностей при организации производственного процесса в промышленных условиях. Во-первых, требуется создание отдельной линии для транспортировки малоподвижной быстро расслаивающейся пульпы, содержащей большое количество твердой фазы, от цеха производства ЭФК до цеха производства минеральных удобрений. Транспортировка подобной пульпы на большое расстояние потребует серьезных энергетических затрат. Во-вторых, отбор части пульпы из экстрактора может серьезно нарушить работу всего отделения экстракции фосфорной кисло-

ты, потребуется корректировка технологического режима. В-третьих, поскольку пульпа производства ЭФК зачастую имеет переменный состав по содержанию твердой фазы, невозможно будет стабилизировать процесс получения PKS-удобрения заданного химического состава, потребуется частая корректировка дозировки исходных веществ.

2.7.2. Замена источника серы

Сера в PKS-удобрениях содержится в виде кристаллогидратов сульфата кальция (раздел 1.3.1). В связи с этим, кроме серной кислоты и нерасфильтрованной пульпы производства ЭФК, источником серы в процессе получения PKS-удобрений может являться фосфогипс.

Продукты, полученные с использованием фосфогипса в качестве источника серы, по химическому составу и основным физико-механическим свойствам практически не отличаются от полученных путем нейтрализации смеси кислот. Однако технологически крайне сложно осуществить равномерную подачу фосфогипса в процесс. Потребуется создание узла предварительной подготовки фосфогипса, включающего его измельчение и, возможно, репульпацию. Крупные куски гипса будут оседать на дно реакторов и вызывать эрозионный износ технологического оборудования.

2.7.3. Замена нейтрализующего агента

Кроме конверсионного мела, в качестве нейтрализующего агента могут быть использованы природные источники карбоната кальция – молотый известняк или доломитовая мука, что в ряде случаев может позволить сократить себестоимость продукта, а также повысит гибкость производственного процесса за счет увеличения числа доступных сырьевых компонентов.

Исследования по возможности использования молотого известняка и доломитовой муки в процессе получения PKS-удобрений проводили на примере марки 0-20-20. Были рассмотрены следующие нейтрализующие агенты, имеющие приведенный ниже химический состав, % масс.:

1) молотый известняк (г. Пикалево): CaO – 54,3; MgO – 0,8; Al₂O₃ – 0,7; Fe₂O₃ – 0,3;

2) доломитовая мука (ОАО «Солигаличский известковый комбинат»): CaO – 51,7; MgO – 0,9; Al₂O₃ – 0,5; Fe₂O₃ – 0,6.

Методика опытов по получению PKS-удобрения марки 0-20-20 с использованием молотого известняка и доломитовой муки не отличалась от опытов с использованием конверсионного мела (раздел 2.1). Результаты исследований по использованию молотого известняка и доломитовой пыли для получения PKS-удобрений приведены в таблице 2.15.

Как видно из приведенных в таблице 2.15 данных, при использовании молотого известняка и доломитовой муки получены образцы PKS-удобрения марки 0-20-20 аналогичные по химическому составу и основным физико-механическим свойствам гранул образцам, полученным с использованием конверсионного мела.

Таким образом, молотый известняк и доломитовая мука могут быть использованы в процессе получения PKS-удобрений вместо конверсионного мела без потери качества продукта.

Таблица 2.15 – Результаты лабораторных исследований по получению PKS-удобрения марки 0-20-20 с использованием молотого известняка и доломитовой муки

№	Нейтрализующий агент	Содержание в продукте, %						рН продукта	$\frac{P_2O_{5\text{усв.}}}{P_2O_{5\text{общ.}}}$, % отн.	$\frac{P_2O_{5\text{вод.}}}{P_2O_{5\text{общ.}}}$, % отн.	Гранулы	
		$P_2O_{5\text{общ}}$	$P_2O_{5\text{усв}}$	$P_2O_{5\text{вод}}$	K_2O	S	H_2O				Статическая прочность, МПа	Слеживаемость, кПа
1	конверсионный мел	19,93	19,18	14,81	19,75	5,41	0,9	3,8	96,2	74,3	4,7	20,0
2	МОЛОТЫЙ ИЗВЕСТНЯК	19,80	19,14	14,57	20,01	5,20	1,2	3,8	94,7	73,6	5,1	16,7
3	ДОЛОМИТОВАЯ МУКА	19,90	19,39	13,96	20,06	5,44	1,1	3,8	97,4	70,2	5,6	17,3

3. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ И РЕАЛИЗАЦИЯ РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ PKS-УДОБРЕНИЙ

На основании проведенных лабораторных исследований были составлены и выданы исходные данные для проектирования цеха по производству гранулированных PKS-удобрений производительностью 100 тыс. т ф.м./год. В ЗАО «Метакхим» проведена промышленная реализация разработанной технологии, подтверждающая данные лабораторных исследований.

В таблице 3.1 приведены основные показатели процесса получения PKS-удобрения марки 0-20-20 в производственных условиях.

Как видно из приведенных в таблице 3.1 данных, продукт, полученный в производственных условиях, по своим физико-механическим свойствам превосходит лабораторные образцы, у него выше статическая прочность гранул и ниже слеживаемость и гигроскопичность.

Таблица 3.1 – Основные показатели процесса получения PKS-удобрения марки 0-20-20

Нейтрализованная фосфатно-сульфатная пульпа	
Температура, °С	55-60
Влажность, % масс.	60-65
Плотность, кг/м ³	1,3
Нейтрализованная фосфатно-сульфатно-калийная пульпа	
Температура, °С	50-55
Влажность, % масс.	50-55
Плотность, кг/м ³	1,4
Температура топочных газов в аппарате БГС	
На входе, °С	950-960
На выходе, °С	115-120

Продукт на выходе из БГС	
Температура, °С	95-100
Влажность, % масс.	0,8-1,0
Средний химический состав продукта, % масс.	
P ₂ O ₅ общ	20,2
P ₂ O ₅ усв	19,2
P ₂ O ₅ вод	10,0
K ₂ O	20,1
S	5,8
Основные физико-механические свойства	
Статическая прочность, МПа	10,0-13,5
Слеживаемость, кПа	5,0-7,0
Коэффициент гигроскопичности, е.г.	1,5-2,0

На рисунке 3.1 приведена технологическая схема процесса получения PKS-удобрений. Дозировка сухих компонентов из бункеров Б1-3 осуществляется с применением ленточных весовых дозаторов Д1-3. В первом реакторе (Р1) происходит нейтрализация ЭФК и серной кислоты конверсионным мелом. Кислоты могут подаваться как отдельно, так и в виде смеси. Кроме того, в реактор Р1 подаются стоки системы абсорбции. В случае работы с применением нерасфильтрованной пульпы производства ЭФК ее подача также осуществляется в реактор Р1. Контроль степени нейтрализации осуществляется по значению рН реакционной пульпы.

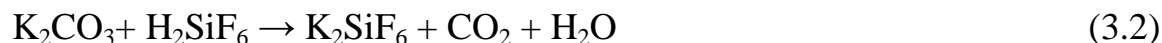
Во втором реакторе (Р2) завершается процесс нейтрализации кислот. Кроме того, в реактор Р2 может осуществляться подача различных добавок (микроэлементные добавки, азотсодержащие компоненты и др.).

В третьем реакторе (Р3) осуществляется смешение реакционной пульпы с хлористым калием, после чего она подается в аппарат БГС, где протекают процессы гранулирования и сушки гранул. Продукт после БГС поступает на грохот

(Г), где происходит его рассев на три фракции. Мелкая фракция и крупная после измельчения в дробилке (ДР) возвращаются в аппарат БГС в качестве внешнего ретурра. Товарная фракция направляется на стадию охлаждения и кондиционирования.

Отходящие газы после БГС проходят очистку от пыли в циклоне (Ц) и направляются на стадию мокрой очистки в последовательно расположенные абсорбер Вентури (АВ) и пенный скоростной абсорбер (АПС), где происходит окончательное удаление пыли и поглощение соединений фтора и хлора. Уловленная в циклоне пыль возвращается в аппарат БГС вместе с внешним ретурром. Газы после очистки выбрасываются в атмосферу.

Соединения хлора и фтора улавливаются поташом (K_2CO_3) или содой (Na_2CO_3) в соответствии с уравнениями реакций (3.1)-(3.4). Раствор поташа (сода) подается в сборник абсорбционной жидкости в количестве необходимом для поддержания постоянного значения рН абсорбционной жидкости.



Абсорбционные стоки подаются в первый реактор для разбавления нейтральной фосфатно-сульфатной пульпы до значения влажности, обеспечивающего ее подвижность. Для поддержания постоянства количества жидкости, циркулирующей в системе абсорбции, в АПС подается обратная вода.

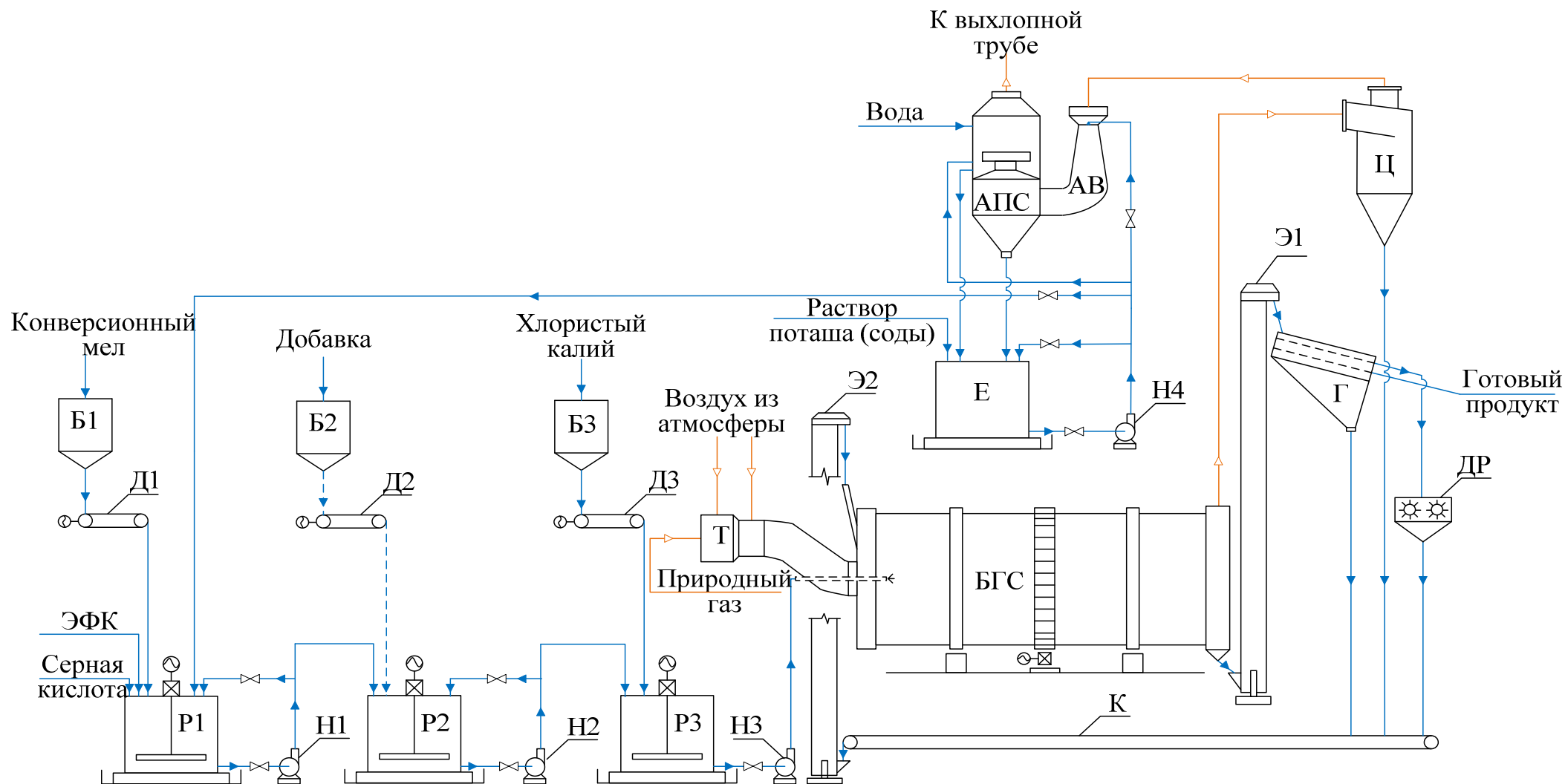


Рисунок 3.1 – Технологическая схема процесса получения PKS-удобрений:

Б1-3 – бункеры сырья, Д1-3 – весовые дозаторы, Р1-3 – реакторы, Н1-4 – центробежные насосы, К – конвейер, Э1-2 – элеваторы, Е – сборник абсорбционной жидкости, АПС – абсорбер пенный скоростной, АВ – абсорбер вентури, Ц – циклон, Г – грохот, ДР – дробилка, Т – топка

На базе кафедры агрономической, биологической химии, радиологии и БЖД Российского государственного аграрного университета - МСХА им. К.А. Тимирязева были проведены вегетационные испытания по изучению действия промышленного образца PKS-удобрения марки 0-20-20 на урожай ячменя и рапса на дерново-подзолистой супесчаной почве [90].

Было проведено сравнение 3-х вариантов смесей с равным содержанием питательных элементов, отличающихся источником фосфора, и варианта без введения фосфора. В качестве источника фосфора в опыте №1 использовался двойной суперфосфат, а в опытах №2 и №3 – PKS-удобрение марки 0-20-20 со средним диаметром гранул 2 мм и 4 мм соответственно. Азот во всех опытах вводили в виде раствора аммиачной селитры (NH_4NO_3), а калий и серу в контрольных опытах (опыты №1 и №4) – в виде хлористого калия и гипса.

В таблице 3.2 приведены результаты вегетационных испытаний, из которых видно, что сложное PKS-удобрение марки 0-20-20 не уступает по агрохимической эффективности смешанному удобрению на основе двойного суперфосфата.

Таблица 3.2 – Результаты вегетационных испытаний по изучению действия на урожай ячменя и рапса промышленного образца PKS-удобрения марки 0-20-20

№	Источники N, P ₂ O ₅ , K ₂ O и S	Средняя масса растений ячменя, г/сосуд	Средний урожай зерна ячменя, г/сосуд	Средний урожай рапса, зеленая масса, г/сосуд
1	Двойной суперфосфат, NH_4NO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KCl	40,4	21,9	38,6
2	PKS-удобрение (гранулы 2 мм), NH_4NO_3	42,9	24,0	38,8
3	PKS-удобрение (гранулы 4 мм), NH_4NO_3	41,6	23,5	35,3
4	NH_4NO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KCl	32,3	18,0	21,7

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 пиррофосфатов 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршунов В.В., Ангелов А.И., Левин Б.В. Прогноз спроса фосфорных удобрений на внутреннем рынке // Мир серы, N, P и K. 2005. Вып. 3. С. 3-7.
2. Левин Б.В., Ангелов А.И., Коршунов В.В. Потребности внутреннего рынка минеральных удобрений России при обеспечении продовольственной безопасности // Мир серы, N, P и K. 2005. Вып. 5. С. 3-8.
3. Ефремов Е.Н. Перспективы развития внутреннего рынка минеральных удобрений // Химическая промышленность. 2001. №5. С. 3-6.
4. Державин Л. Плодородие в ножницах цен // Химия и бизнес. 2004. №2. С. 34-36.
5. Чумаченко И.Н., Алиев Ш.А. Агрохимия высококонцентрированных минеральных удобрений и их применение. М.-Казань: ООО «Изд-во Регентъ», 2001. 170 с.
6. Коршунов В.В., Коршунов Д.В. Возрождение рынка минеральных удобрений: долгосрочная перспектива // Экономика сельскохозяйственных и перерабатывающих предприятий. 2008. №2. С. 73-74.
7. Ангелов А.И., Левин Б.В., Барбашин А.А. Возможности промышленности фосфорных удобрений в обеспечении продовольственной безопасности // Мир серы, N, P и K. 2005. Вып. 4. С. 3-9.
8. Коршунов В.В. Потребность в фосфатных удобрениях сокращена в три раза, азотные и калийные – без изменений // Мир серы, N, P и K. 2006. Вып. 4. С. 14-18.
9. Савинская М.Э. Перспективы развития внутреннего рынка минеральных удобрений // Проблемы прогнозирования. 2003. № 1. С. 69-77.
10. Лапушкин В.М., Торшин С.П., Кидин В.В. Современное состояние и перспективы развития применения минеральных удобрений в России // Материалы международной научно-практической конференции «Современные тенденции в производстве и применении фосфорсодержащих удобрений и неорганических кислот». Сост. В.И. Суходолова; НИУИФ. М., 2015. С. 5-11.

11. Минеральные удобрения. Пер. с нем. Н.С. Корогодова и Г.П. Шульцева. М.: Колос, 1975. 400 с.
12. Ягодин Б. А., Жуков Ю. П., Кобзаренко В. И. Агрохимия. М.: Колос, 2002. 584 с.
13. Минеев В.Г. Агрохимия: Учебник. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГУ, Изд-во «КолосС», 2004. 720 с.
14. Ильин А.П., Ильин А.А. Современные проблемы химической технологии неорганических веществ: Учебное пособие. Иваново, ИГХТУ, 2011. 133 с.
15. Казак В.Г., Норов А.М., Овчинникова К.Н., Размахнина Г.С. Безотходная технология использования низкосортного сырья для получения фосфорно-калийных удобрений. // Труды НИУИФ: сборник научных трудов / Сост. В.С. Сущев, В.И. Суходолова; НИУИФ. М., 2009. С. 60-63.
16. Казак В.Г., Норов А.М., Овчинникова К.Н., Размахнина Г.С. Безотходная технология использования низкосортного сырья для получения РК-удобрений // Мир серы, N, P и K. 2008. Вып. 4. С. 3-5.
17. Битюцкий Н.П. Микроэлементы высших растений. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2011. 368 с.
18. Бабкин В.В., Бродский А.А. Фосфорные удобрения России. М.: ТОО «Агрохимпринт», 1995. 464 с.
19. Maartensdijk S.A. Direct production of granulated superphosphates and PK compounds from sulphuric acid, phosphoric acid, rock phosphate and potash // Proceedings of the I.S.M.A. technical conference. Hague, Netherlands (13-16 September 1976). 1977. P. 200-214.
20. Коршунов В.В. Тукоsmеси: старые рецепты – новые подходы // Мир серы, N, P и K, 2006. Вып. 3. С. 12-22.
21. Мурадов Г.С., Шомин И.П. Получение гранулированных удобрений прессованием. М.: Химия, 1985. 208 с.
22. Способ получения гранулированного фосфорно-калийного удобрения: пат. 2029756 Рос. Федерация. № 5026745/26; заявл. 11.02.1992; опубл. 27.02.1995, Бюл. № 6. 2 с.

23. Способ получения калийнофосфорного удобрения: а. с. 998449 СССР. №3353347/23-26; заявл. 16.09.1981; опубл. 23.02.1983, Бюл. № 7. 3 с.
24. Способ получения бесхлорного калийно-фосфорного удобрения: а. с. 1713901 СССР. №4786497/26; заявл. 25.01.1990; опубл. 23.02.1992, Бюл. № 7. 4 с.
25. Способ получения калийно-фосфорных удобрений: а. с. 1013445 СССР. №3244226/23-26; заявл. 06.02.1981; опубл. 23.04.1983, Бюл. № 15. 4 с.
26. Драновский М.А., Петрова Р.Т., Колманович И.К., Зинюк Р.Ю. Разработка и опытная проверка технологии калийно-фосфатных удобрений / Теоретические и прикладные исследования в области технологии минеральных удобрений: Межвуз. сб. науч. тр. Л: ЛТИ им. Ленсовета, 1984. С. 61-67.
27. Method of NPK and PK fertilizers production: EP 1770079. № 05460028.3; заявл. 03.10.2005; опубл. 04.04.2007, Бюл. № 2007/14. 7 с.
28. Способ получения фосфорно-калийного удобрения: пат. 2126373 Рос. Федерация. № 97108349/25; заявл. 20.05.1997; опубл. 20.02.1999, Бюл. № 5. 5 с.
29. Способ получения суперфосфата: а. с. 1119997 СССР. № 3617509/23-26; заявл. 23.05.1983; опубл. 23.10.1984, Бюл. № 39. 2 с.
30. Способ получения суперфосфата: а. с. 715555 СССР. № 2385429/23-26; заявл. 12.07.1976; опубл. 15.02.1980, Бюл. № 6. 3 с.
31. Способ получения сложных удобрений: а. с. 203701 СССР. № 1074587/23-26; заявл. 29.06.1966; опубл. 09.10.1967, Бюл. № 21. 3 с.
32. Орехов И.И., Зубов В.В., Терещенко Л.Я. и др. Исследование условий получения концентрированных фосфорно-калийных удобрений разложением кингисеппских фосфоритов фосфорной кислотой // Труды Ин-та ленинградского химического машиностроения. Вып. 26. Л.: ЛенГИПРОхим, 1969. С. 150-160.
33. Способ получения сложных удобрений: а. с. 219601 СССР. № 1113896/23-26; заявл. 14.11.1966; опубл. 14.06.1968, Бюл. № 19. 2 с.
34. Способ получения фосфорно-калийного удобрения: пат. 2167134 Рос. Федерация. № 2000115527/12; заявл. 14.06.2000; опубл. 20.05.2001, Бюл. № 14. 6 с.

35. Fertilizer production: US 3993466. № 316301; заявл. 27.12.1972; опубл. 23.10.1976. 3 с.
36. Способ получения бесхлорных комплексных удобрений: а. с. 205029 СССР. № 1072469/23-26; заявл. 26.04.1966; опубл. 13.11.1967, Бюл. № 23. 1 с.
37. Червиц М.Я., Карякин Ю.В. Получение калийного суперфосфата путем бисульфатного (гидросульфатного) разложения бедного фосфорита / Технология минеральных удобрений: Межвуз. сб. науч. тр. Л.: Изд-во ЛТИ, 1978. С. 61-67.
38. Гумбатов М.О. Получение бесхлорных фосфорно-калийных удобрений // Мир серы, N, P и K. 2010. Вып. 1. С. 10-12.
39. Process of co-producing sulfonyl phosphate potassium fertilizer in superphosphate equipment: CN 1088447. № 97101513; заявл. 10.01.1997; опубл. 15.07.1998. 5 с.
40. System and method for producing chlorine-free phospho potash complex fertilizer using method of low-temperature decomposition by fusion: CN 101618985. № 200910162820; заявл. 07.08.2009; опубл. 11.07.2012. 6 с.
41. Process for preparing potassium phosphate and n-p-k fertilizers from potassium chloride at low temp: CN 1045388. № 89101314; заявл. 10.03.1989; опубл. 19.09.1990. 5 с.
42. Вольфович С.И., Черепанова А.С. Фосфаты калия // Труды НИУИФ. Вып. 221. М: НИУИФ, 1973. С. 147-166.
43. Копылев, Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. Л.: Химия, 1981. 224 с.
44. Позин М.Е., Копылев Б.А. Новые исследования по технологии минеральных удобрений. Л.: Химия, 1970. 279 с.
45. Шапкин М.А., Завертяева Т.И. Двойной суперфосфат: Технология и применение. Л.: Химия, 1987. 214 с.
46. Чепелевецкий М.Л., Бруцкус Е.Б. Суперфосфат. Физико-химические основы производства. М.: Госхимиздат, 1958. 272 с.
47. Fernandez Lozano J.A., Wint A. Double decomposition of gypsum and potassium chloride catalysed by aqueous ammonia // Chem. Eng. J. 1982. Vol. 23. Pp. 53-61.

48. Kloprogge J.T., Hickey L., Duong L.V., Martens W.N., Frost R.L. Synthesis and characterization of $K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O$, the equivalent of görgeyite, a rare evaporite mineral // *American Mineralogist*. 2004. Vol. 89. Pp. 266-272.
49. Aagli A., Tamer N., Atbir A., Boukbir L., El Hadek M. Conversion of phosphogypsum to potassium sulfate // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 82. N 2. Pp. 395-399.
50. Liuchun Y., Baohong G., Zhongbiao W., Xianfa M. Solubility and Phase Transitions of Calcium Sulfate in KCl Solutions between 85 and 100°C // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. Vol. 48. Pp. 7773-7779.
51. Abu-Eishah S.I., Bani-Kananeh A.A., Allawzi M.A. K_2SO_4 production via the double decomposition reaction of KCl and phosphogypsum // *Chem. Eng. J.* 2000. Vol. 76. Pp. 197-207.
52. Behij S., Hamzaoui A.H., Rokban R. Solubility Study of Sodium, Potassium and Calcium Sulfates and Chlorides, in Ammonia // *Russian J. of Inorganic Chemistry*. 2011. Vol. 56. N 6. Pp. 991-998.;
53. Fernandez Lozano J.A., Wint A. Production of potassium sulfate by an ammoniation process // *Chem. Engineer*. 1979. Vol. 349. Pp. 688-690.
54. Kiyosawa K. Ca^{2+} and phosphate releases from calcified Chara cell walls in concentrated KCl solution // *J. Exp. Bot.* 2001. Vol. 52 (355). Pp. 223-229.
55. Констант З.А., Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. Рига: Зинатне, 1987. 387 с.
56. Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов. Киев: Наук. думка, 1987. 211 с.
57. Chabchoub S., Dogguy M. Etude de la deshydratation de $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ et de sa reaction avec $CaSO_4$ par ATD-ATG couplees // *Journal of thermal analysis*. 1995. Vol. 44. Pp. 1473-1485.
58. Вольфкович С.И., Урусов В.В. Дегидратация монокальцийфосфата / Труды НИУИФ. Вып. 215. М: НИУИФ, 1971. С. 125-137.
59. Кармышев В.Ф., Соболев Б.П., Носов В.Н. Производство и применение кормовых фосфатов. М.: Химия, 1987. 138 с.

60. Сакалаукас И., Петраускас Е., Стонис С. и др. Производство концентрированных фосфорно-калийных удобрений на базе оборудования суперфосфатных цехов // Химическая промышленность. 1971. № 3. С. 191-195.
61. Бектуров А.Б., Серазетдинов Д.З., Урих В.А. Физико-химические основы получения полифосфорных удобрений. Алма-Ата: Наука, 1979. 249 с.
62. Ферронская А.В. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник. М: АСВ, 2004. 488 с.
63. Зайцев П.М., Тавровская А.Я., Подлеская А.В. Термическая стабильность компонентов минеральных удобрений. Сообщение I. Нитраты, хлориды, фториды, кремнефториды, фосфаты аммония, калия, кальция, алюминия и железа // Труды НИУИФ. Вып. 240. М: НИУИФ, 1992. С. 154-166.
64. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
65. Уилкинсон У.Л. Неньтоновские жидкости. М.: Мир, 1964. 216 с.
66. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. М.: КолосС, 2003. 311 с.
67. Урьев Н.Б. Высокконцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980. 320 с.
68. Кононов А.В., Трутнева Н.В., Евдокимова Л.И. Влияние мольного отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ на вязкость пульп фосфатов аммония // Химическая промышленность. 1982. №12. С. 729-731.
69. Кононов А.В., Трутнева Н.В., Ленева З.Л., Евдокимова Л.И. Количество и состав твердой фазы, образующийся при аммонизации экстракционной фосфорной кислоты из рядовых руд бассейна Каратау в интервале изменения рН 1,3-2,5 // Химическая промышленность. 1983. №7. С. 417-419.
70. Лобачева М.П. Совершенствование технологии комплексных удобрений на основании результатов изучения ряда физико-химических свойств системы $\text{NH}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-KCl-H}_2\text{O}$: Дис. канд. техн. наук. М., 1990. 229 с.

71. Черненко Ю.Д. Исследование и разработка гибкой технологии фосфатов аммония на основе хибинского апатитового концентрата: Дис. канд. техн. наук. Нижний Новгород, 2000. 145 с.
72. Быков В.П., Скум Л.С., Акимова М.Д.. Оценка прочности структурных связей загустевающих пульп нитроаммофоса // Химическая промышленность. 1985. № 2. С. 126-127.
73. Быков В.П., Скум Л.С., Ткачева Л.В.. Изучение структурно-механических свойств пульп нитроаммофоски // Химическая промышленность. 1986. № 3. С. 156-157.
74. Малявин А.С. Разработка технологических приемов использования низкосортного фосфатного сырья в производстве нитроаммофосфатов: Дис. канд. техн. наук. М., 2006. 164 с.
75. Курбаниязов Р.К., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Реологические свойства пульп из концентрированных растворов аммиачной селитры и фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов // Химическая промышленность. 2010. Том 87. № 1. С. 1-5.
76. Литусова Н.М. Технология получения кормовых фосфатов кальция в гранулированном виде на основе мела и экстракционной фосфорной кислоты: Дис. канд. техн. наук. М., 2004. 97 с.
77. Классен П.В., Гришаев И.Г., Шомин И.П. Гранулирование. М.: Химия, 1991. 240 с.
78. Кононов А.В., Стерлин В.Н., Евдокимова Л.И. Основы технологии комплексных удобрений. М.: Химия, 1988. 320 с.
79. ГОСТ 20851.2-75. Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов.
80. ГОСТ 20851.3-93. Удобрения минеральные. Методы определения массовой доли калия.
81. Винник М.М., Ербанова Л.П., Зайцев П.М. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов М.: Химия. 1975. 218 с.

82. ГОСТ 24596.7-81. Фосфаты кормовые. Методы определения фтора.
83. ГОСТ 20851.4-75. Удобрения минеральные. Методы определения воды.
84. ГОСТ 21560.2-82. Удобрения минеральные. Метод определения статической прочности гранул.
85. Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли: свойства и способы их получения. М.: Химия, 1987. 256 с.
86. Андриянова Е.А., Соколов В.В., Грибков А.Б., Петропавловский И.А. Зависимость слеживаемости минеральных удобрений от условий хранения // Материалы международной научно-практического семинара «Роль аналитических служб в обеспечении качества минеральных удобрений и серной кислоты». Сост. В.И. Суходолова; НИУИФ. М., 2015.
87. Бродский А.А., Родин В.И., Левин Б.В. и др. Получение кормовых фосфатов кальция с использованием барабанного гранулятора-сушилки // Химическая промышленность сегодня. 2005. № 7. С. 19-22.
88. Способ получения монокальцийфосфата: пат. 2255042 Рос. Федерация. № 2004124216/15; заявл. 10.08.2004, опубл 27.06.2005, Бюл. № 18. 5 с.
89. Кочетков В.Н., Бурова М.С., Юдахина М.П. Исследование характера изменения прочности гранул от содержания влаги/ / Реферативн. инф. Сер. Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты. М.: НИИТЭХИМ, 1973. С. 7-10.
90. Отчет о НИР по договору № 991515010 между АО «НИУИФ» и ЗАО «Метахим» по теме «Научно-техническое сопровождение производства NPKS и PKS удобрений на участках № 1 и № 2 ПМУ». М.: АО «НИУИФ», 2015 77 с.