

На правах рукописи



Филенко Игорь Анатольевич

**Кислотное разложение природных фосфоритов
с получением различных форм комплексных
удобрений**

05.17.01 – технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

Научный руководитель:

Кандидат технических наук, доцент
Почиталкина Ирина Александровна
Доцент кафедры ТНВиЭП ФГБОУ ВО
«Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, доцент
Смирнов Николай Николаевич, профессор
кафедры технологии неорганических
веществ, ФГБОУ ВО «Ивановский
государственный химико-технологический
университет»

Кандидат технических наук
Норов Андрей Михайлович, директор по
промышленной технологии АО
«Научно-исследовательский институт
по удобрениям и инсектофунгицидам имени
профессора Я. В. Самойлова»

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Череповецкий
государственный университет»

Защита состоится «09» апреля 2020 г в 10.00 часов в конференц-зале (ауд. 443)
на заседании диссертационного совета РХТУ.05.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева
(125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре
РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте

Автореферат диссертации разослан « » _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
РХТУ.05.01



А.Д. Стоянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Земли сельскохозяйственного назначения РФ в большинстве имеют низкое естественное плодородие и относятся к зонам рискованного земледелия. Повышение их продуктивности возможно лишь с помощью внесения минеральных удобрений. Чтобы поднять продуктивность наших сельскохозяйственных угодий до уровня наиболее развитых стран, требуется значительное увеличение объемов производства и потребления минеральных удобрений, в первую очередь фосфорных.

В вопросе производства и потребления минеральных фосфорсодержащих удобрений прослеживаются противоположно направленные тенденции: увеличение спроса и объемов производств наряду с естественным истощением месторождений и снижением содержания полезного компонента (P_2O_5) в добываемых рудах. К концу первого десятилетия XXI века годовое потребление фосфатного сырья достигло 166 млн. тонн. Следствием этого является усугубление незамкнутости фосфорного цикла. Несмотря на то, что мировые запасы фосфатных руд огромны, они относятся к исчерпаемым ресурсам, и естественный возврат фосфора в природный цикл не компенсирует его расход.

В настоящее время производство фосфорных удобрений основано на переработке апатитовых концентратов. Месторождения фосфоритов, вполне пригодные для вовлечения в производство, в текущий момент практически не задействованы. Между тем, потребность восполнения баланса в почве питательных элементов говорит о необходимости вовлечения в производство минудобрений фосфоритовых руд.

Фосфоритовые руды отличаются значительным многообразием состава и уступают апатитовым по многим позициям: сравнительно низкое содержание в сырье целевого компонента, большое количество примесей, весьма затрудняющих как обогащение, так и химическую переработку.

Отсутствие эффективных технологий переработки бедных фосфоритовых руд в удобрильные продукты сдерживает эксплуатацию фосфоритовых месторождений, в то время как по своим общим запасам целевого компонента они не уступают апатитовым, а по некоторым позициям (близость к конечному потребителю, географическая рассредоточенность) имеют преимущества.

Вовлечение в производство удобрений более широкого спектра фосфатного сырья может дать положительный импульс решению ряда проблем, стоящих в настоящее время перед отечественным сельскохозяйственным производством. Однако, вопрос производства удобрений из низкосортного сырья является недостаточно изученным.

Цель настоящей работы Технологические основы переработки фосфоритной муки Полпинского месторождения на сложные удобрения кислотными методами.

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

1. Изучение процессов азотнокислотного вскрытия фосфоритной муки Полпинского месторождения, аммонизации полученной кислотной пульпы, смешения пульпы с калийной солью.
2. Определение условий технологического проведения процесса переработки бедного полпинского фосфорита на всех стадиях.
3. Получение образцов сложных удобрений и изучение их физико-химических и механических характеристик.
4. Разработка рекомендаций по реализации процесса получения сложных удобрений из фосфатного сырья полпинского месторождения.

Научная новизна

1. Получены новые экспериментальные данные о влиянии температуры в диапазоне 20 - 50 °С, концентрации азотной кислоты 0,01 - 9,8 М и отношения Ж:Т от 1÷0,01 до 3:1 на разложение фосфоритной муки.
2. Установлено влияние физико-химических факторов на степень извлечения примесей из полпинского фосфорита различными кислотами.
3. Установлены реологические характеристики пульп на стадиях кислотного разложения, аммонизации и введения хлорида калия.
4. Изучены физико-химические свойства полученных сложных удобрений.

Практическая значимость работы

1. Определены технологические условия отдельных стадий процесса: кислотного разложения, аммонизации и введения дополнительного питательного компонента в ходе переработки фосфоритной муки Полпинского месторождения на сложные NPK-удобрения.
2. Получены зависимости вязкости реакционных пульп от их влагосодержания на стадиях кислотного разложения и от соотношения $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{NH}_3$ на стадии аммонизации.
3. Определены значения влагосодержания и соотношения $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{NH}_3$ реакционных пульп, позволяющие осуществлять их транспортировку в технологической схеме производства сложных удобрений.
4. Получены образцы NPK удобрения с суммарным содержанием питательных компонентов $28\div 45\%$, сопоставимые по качеству с промышленно выпускаемой нитроаммофоской с суммарным содержанием питательных компонентов $33\div 42\%$.

Положения, выносимые на защиту

1. Параметры технологических режимов стадий кислотного вскрытия, аммонизации кислой пульпы, внесения дополнительного питательного компонента, обеспечивающие получение NPK-удобрений с заданными свойствами.
2. Реологические характеристики пульп, получаемых в ходе кислотного разложения и последующей стадии аммонизации.
3. Математическое описание влияния температуры и концентрации азотной кислоты на кинетику процесса разложения фосфатного сырья.
4. Характеристики готовых продуктов, их химический и фазовый состав, гигроскопичность, влажность.
5. Технологическое оформление процесса с учетом особенностей переработки бедного сырья.

Личный вклад Автор работы принимал непосредственное участие в планировании, разработке и постановке методик эксперимента, аналитическом контроле полупродуктов и продуктов, подготовке и оформлении материалов исследований к публикации в научных изданиях и докладах на конференциях.

Исследования выполнены за время обучения в очной аспирантуре в период 2014–2018 гг. в Российском Химико–технологическом университете им. Д.И. Менделеева.

Диссертация соответствует паспорту специальности 05.17.01, технология неорганических веществ.

Апробация результатов

Основные положения и результаты настоящих исследований докладывались на различных Российских, Российских с международным участием и международных конференциях: «Европейская наука и технология» (Мюнхен, Германия, 23-24 апреля 2014 г.), «Роль аналитических служб в обеспечении качества минеральных удобрений и серной кислоты» (Москва, 21 октября 2014 г.), «Актуальные направления фундаментальных и прикладных исследований» (Северный Чарльстон, США, 22-23 июня 2015 г.), «XI Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии» (Москва, 24-27 ноября 2015 г.), «Роль аналитических служб в обеспечении качества минеральных удобрений и серной кислоты» (Москва, 27 октября 2015 г.), «Наука в современном информационном обществе» (Северный Чарльстон, США, 1-2 августа 2016 г.), XII Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016» (Москва, 18-21 октября 2016 г.).

Публикации

По материалам диссертационного исследования опубликовано 11 научных работ, в том числе 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, получен 1 патент на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 141 странице машинописного текста, содержит 20 таблиц, 45 рисунков. Список литературы включает 192 работы отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении охарактеризовано общее состояние проблемы и обоснована актуальность темы диссертационной работы. Приведены цели и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы. Сформулированы положения, выносимые на защиту.

1. Литературный обзор

В первой главе осуществлен анализ текущего состояния фосфатно-сырьевой базы в России и мире, отмечена тенденция к истощению ресурсов и интерес к вовлечению в переработку низкосортных видов фосфатного сырья, используемых как в виде добавки к высокосортному сырью, так и в виде самостоятельного исходного сырья.

Рассмотрены физико-химические основы и способы переработки низкосортного фосфатного сырья в процессах получения сложных удобрений. Отмечены недостатки, сопряженные с использованием такого вида сырья. Выделен акцент на азотнокислотную переработку бедных фосфоритов, как обладающую рядом преимуществ.

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

2. Методическая часть

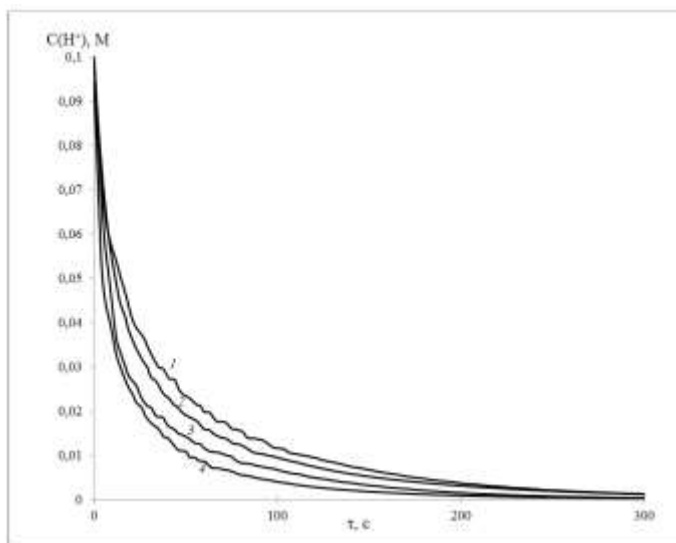
В методической части описаны методы аналитического контроля, использованные в настоящем исследовании. Дано описание лабораторной установки. Показаны схемы получения удобрений различных марок. На основании выполненных балансовых расчетов с привлечением разработанной компьютерной программы обоснованы и рассчитаны расходные коэффициенты сырья.

3. Экспериментальная часть.

В третьей главе приводятся результаты исследований химического и минералогического состава фосфоритной муки Полпинского месторождения (ФМПМ), кинетических закономерностей кислотного разложения сырья, аммонизации кислых пульп и введения дополнительного питательного компонента, реологических характеристик кислых и аммонизированных пульп, а так же химического состава и физико-механических характеристик удобрений, полученных в результате лабораторного синтеза.

Методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, элементного и химического анализа уточнены сведения о составе и структуре руды. Показано, что фосфоритная мука Полпинского месторождения представлена полиминеральным и полифракционным составом с преобладанием α -кварца. По содержанию P_2O_5 руда относится к бедным со сравнительно равномерным распределением фосфора и кальция в руде. Содержащиеся в муке примеси карбонатов позволяют говорить о его повышенной реакционной способности.

Изучение возможности обогащения ФМПМ методом селективного кислотного выщелачивания карбонатных примесей не дало желаемого результата. Для выщелачивания применялись уксусная и муравьиная кислоты с концентрациями 1М и 3М и временем реакции до 120 мин при отношении Ж:Т 10:1 и 3:1 соответственно. Степень удаления карбонатных примесей определяли по количеству CaO и MgO , перешедших в экстракт. Одновременно определяли степень перехода в экстракт P_2O_5 . Показано, что применение наиболее слабой кислоты (уксусная) неэффективно. По мере роста силы кислот увеличивается степень извлечения кальция, однако при этом затрагивается как карбонатная, так и фосфатная составляющая сырья и селективное выщелачивание карбонатов кальция и магния не достигается. Это объясняется тем, что карбонатная составляющая представлена не отдельной фракцией кальцита или доломита, а имеет тонкое взаимное прораствание с фосфатной породой по всему объему. Проведено углубленное кинетическое исследование процесса азотнокислот-



ного разложения ФМПМ в интервале температур $20 \div 50$ °C и концентраций кислоты $0,01 \div 9,6$ М (рис. 1). Установлена внешнEDIффузионная область протекания процесса и кинетические параметры процесса: порядок, константа скорости реакции, энергия активации.

Рис. 1. Зависимость концентрации (H^+) от времени при температурах 20 (1), 30 (2), 40 (3), 50 °C (4).

На основании массива данных получено эмпирическое уравнение зависимости концентрации кислоты от времени и температуры:

$$y = (-1,97 \cdot 10^{-6}T^3 + 1,76 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,53T + 52,73) \cdot \exp\left(-\frac{-6,13 \cdot 10^{-4}T^3 + 0,59T^2 - 190,61T + 20502,20}{\tau}\right) + 1,58 \cdot 10^{-6}T^3 - 1,41 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,42T - 41,55$$

где y – концентрация $[H^+]$, моль/л

τ – время, с

T – температура, К.

При изучении влияния температуры и концентрации на ход кислотного вскрытия определены основные технологические условия стадии кислотного разложения. Установлено, что при использовании кислоты промышленной концентрации (30-47%) разложение происходит на 97-99% за 15-20 минут при комнатной температуре, т.е. практически полностью.

Исследована кинетика перехода полуторных оксидов (Fe_2O_3 и Al_2O_3) в кислотную вытяжку при разложении ФМПМ азотной кислотой. Установлено, что в выше приведённых условиях разложения полуторные оксиды экстрагируются значительно медленнее, чем CaO и P_2O_5 . С течением времени экстракция полуторных оксидов в жидкую фазу продолжается, таким образом, увеличение времени экстракции отрицательно сказывается на составе кислотной вытяжки.

В целях снижения негативных последствий вспенивания кислой реакционной массы при взаимодействии кислоты с фосфоритом исследовалась возможность подавления пенообразования с помощью дозированной (порционной) подачи кислоты в реактор разложения.

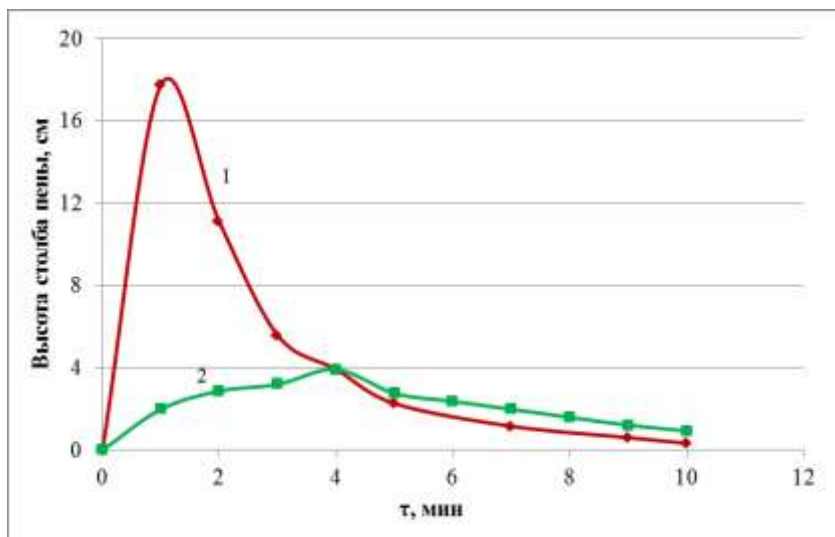


Рис. 2. Зависимость высоты столба пены при равной (1) и ступенчатой (2) подаче кислоты.

Способ разложения сырья в условиях порцион-

ной подачи кислоты при сопоставимой эффективности разложения (рис. 2) позволяет заметно снизить пенообразование и вести процесс в более высоких областях pH, обеспечивая тем самым щадящий режим работы для оборудования участка кислотного разложения.

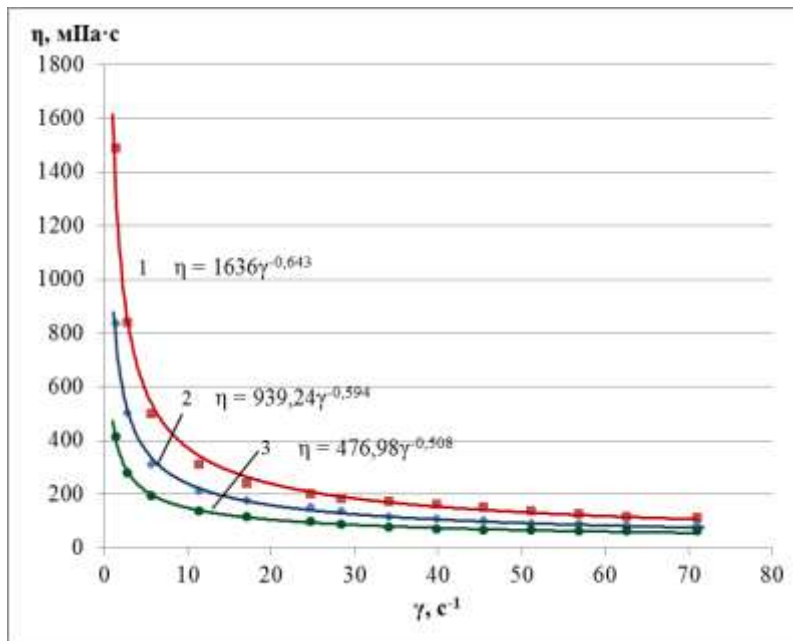
Исследованы потери в газовую фазу азотной кислоты и аммиака на стадиях кислотного разложения и аммонизации. Для определения величины потерь азотной кислоты и аммиака анализировались составы абсорбатов, полученных при улавливании паров азотной кислоты и аммиака из газовой фазы, отсасываемой в процессе. Согласно результатам трех параллельных определений, потери азотной кислоты в газовую фазу составляют $0,320 \pm 0,024\%$ масс. Сравнительно небольшой процент потерь объясняется ведением процесса кислотного вскрытия при низкой ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) температуре, а так же понижением концентрации кислоты при реакции с предварительно увлажненной пульпой. В результате анализа абсорбатов после поглощения газов со стадии аммонизации определено, что при аммонизации пульпы раствором аммиака (25% масс) аммиак в газовой фазе находится, главным образом, в форме солей аммония (преимущественно нитрата аммония), присутствующих в газовой фазе в виде тумана. Согласно результатам трех параллельных определений, потери аммиака с уносом в газовую фазу составляют $0,552 \pm 0,019\%$ масс.

Исходное сырье содержит избыточное количество кальция, образующего в ходе азотнокислотного разложения нитрат кальция. Наличие последнего является нежелательным. Способом конверсии нитрата кальция в полезный продукт является добавление в пульпу на стадии разложения сырья либо в раствор после отделения осадка дополнительного количества фосфорной кислоты. Добавка стехиометрического количества кислоты позволяет связать весь избыточный кальций в дикальцийфосфат (ДКФ), однако при этом фосфор в полученном удобрении находится только в усвояемой форме. Добавка избытка фосфорной кислоты позволяет получить удобрение с содержанием фосфора так же в водорастворимой форме в виде монокальцийфосфата и фосфатов аммония.

Реологические характеристики реакционных пульп должны обеспечивать достаточную подвижность реакционных масс при их транспортировке по технологической цепочке оборудования.

В ходе исследования влияния состава, влагосодержания и температуры на реологические свойства пульп был установлен неньютоновский, псевдопластичный характер их течения, для которого характерно снижение вязкости по мере увеличения скорости сдвига.

Исследованы реологические характеристики пульп в ходе кислотного разложения, аммонизации и добавки питательного калийного компонента. Концентрация кислоты варьировалась в пределах 30-47%. Нижний предел концентрации обусловлен ограничениями по влагосодержанию пульпы. Высокое влагосодержание пульп обеспечивает их хорошую текучесть и снижает нагрузку на насосное оборудование, но вместе с тем необходимость испарения большого



количества влаги на стадии выпаривания и гранулирования существенно повышает энергозатраты. При концентрации кислоты выше 47% возрастает коррозия аппаратуры, затрудняется подавление пенообразования и увеличивается количество образующегося диоксида азота.

Рис. 3. Зависимость вяз-

кости кислых пульп от скорости деформации сдвига при различных начальных концентрациях азотной кислоты. 1 – 47%(масс) HNO_3 , влагосодержание 33% (масс). 2 – 40% HNO_3 , влагосодержание 39%. 3 – 30% HNO_3 , влагосодержание 50%.

На участках кривых вязкость-скорость сдвига в диапазоне $\gamma=30-70 \text{ с}^{-1}$ (рис. 3), пульпы приближаются по своему характеру течения к ньютоновским жидкостям и их вязкость обеспечивает достаточную текучесть для технологической переработки. В процессе аммонизации происходит связывание водорастворимых соединений кальция в малорастворимый ДКФ, а так же фосфорной кислоты в моно- и диаммонийфосфаты (МАФ и ДАФ), что сопровождается появлением новых твердых фаз. Помимо основных солей, формирующих состав удобрения, в твердую фазу выделяются

фосфаты железа и алюминия, причем их образование начинается в более кислых областях pH, лежащих в пределах $\text{pH} = 1,5 \div 2$. Образование ДКФ начинается со значений $\text{pH} = 2,5$ и более. Вследствие появления дополнительной твердой фазы снижается отношение Ж:Т, что оказывает существенное влияние на реологические характеристики реакционной массы. При этом, с выделением кристаллической фазы пульпа приобретает тиксотропные свойства, что является косвенным признаком развитой поверхности образующихся кристаллов и структурировании дисперсной системы. Наличие в пульпе сопряженной системы $[\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, стабилизирует pH на определенном участке процесса. Рост pH наблюдается в области, соответствующей вступлению в реакцию дигидрофосфата аммония. Поскольку весь фосфат в форме $[\text{HPO}_4^{2-}]$ связан в малорастворимый ДКФ, состав жидкой фазы представлен, главным образом, неизрасходованным нитратом кальция и нитратом аммония. Дальнейшая нейтрализация такой пульпы приводит к ретроградации фосфора.

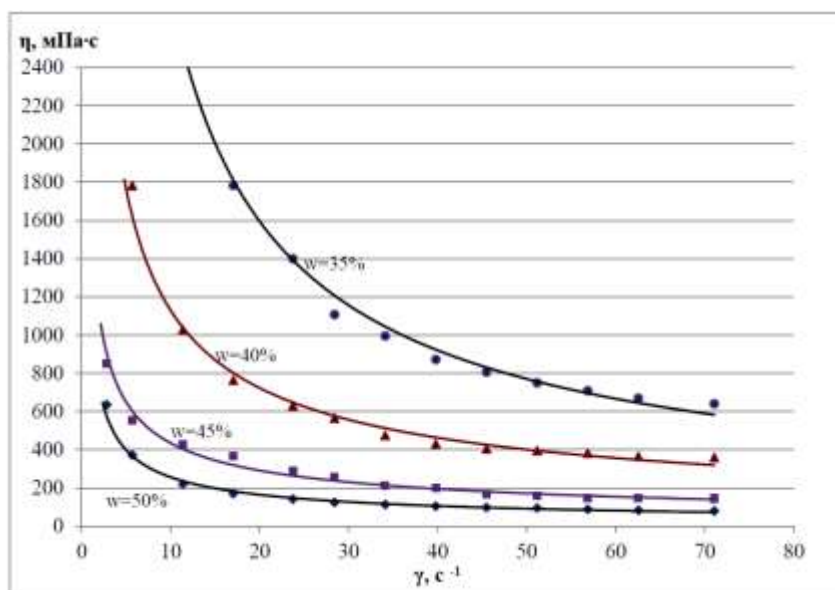


Рис. 4. Зависимость вязкости пульпы с добавкой фосфорной кислоты от скорости деформации сдвига для различных значений влагосодержания, w , %масс.

Аммонизацию вели до значения $\text{pH} = 4,5$, при этом отмечалось значительное и резкое

загустевание пульпы при достижении интервала мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,5-0,7$, что соответствовало интервалу $\text{pH} = 2,5-3,0$. Увеличение числа оборотов мешалки способствовало разжижению пульпы, что подтверждается реологическими кривыми течения.

Одним из наиболее эффективных способов снижения вязкости пульпы является ее увлажнение (рис. 4). Практически значимым является то компромиссное значение влажности, которое позволяет обеспечить необходимую текучесть пульпы при сохра-

нении допустимых энергозатрат на последующих стадиях удаления влаги. Таким ориентировочным значением может служить величина влажности, при которой значение вязкости пульпы $\eta \leq 1000$ мПа·с при скорости сдвига $\gamma = 10$ с⁻¹.

На основании полученных данных выведены уравнения зависимости вязкости η , мПа·с, от влагосодержания w , % (масс), при скорости деформации сдвига $\gamma = 10$ с⁻¹ в полулогарифмических координатах $\ln \eta = f(w)$. По полученным уравнениям определены ориентировочные минимальные значения влажности $w_{\min}$, % (масс), обеспечивающие минимально допустимую текучесть пульп. Так, для пульп с добавкой фосфорной кислоты в качестве дополнительного обогащающего компонента, минимальным значением влажности является 41% (масс) воды в системе.

После завершения аммонизации в пульпу вводился дополнительный питательный компонент, хлорид калия. Количество добавки регулируется таким образом, чтобы выровнять отношение $P_2O_5:K_2O$ до 1:1.

Влияние добавки хлорида калия на реологические характеристики пульп изучалось применительно ко всем исследуемым системам. Несмотря на снижение влажности пульп благодаря вводу хлорида калия, в изучаемых системах наблюдалось снижение вязкости, что объясняется способностью иона калия снижать вязкость коллоидных систем. Таким образом, реологические характеристики системы определяются, главным образом, стадией нейтрализации (аммонизации), на которой происходит наиболее сильное загустевание пульп.

Влияние температуры на вязкость сравнительно невелико. Это может быть объяснено снижением отношения $J:T$, которое происходит в силу снижения растворимости дикальцийфосфата с ростом температуры и, таким образом, расширению поля его кристаллизации в системе $CaO-P_2O_5-H_2O$. Отрицательный температурный коэффициент растворимости дикальцийфосфата оказывает нивелирующее действие на понижение с ростом температуры вязкости жидкой фазы.

Для полученных в лабораторных условиях образцов удобрений различных марок изучались физико-механические свойства и химический состав. Удобрения марок от 12:8:8 до 15:15:15 согласно шкале гигроскопичности твердых продуктов относятся к I классу гигроскопичности и характеризуются как гигроскопичные, не требующие затаривания или поверхностной обработки. Удобрение марки 12:8:8 содержит

наибольший процент инертной фазы, однако его коэффициент гигроскопичности выше, чем у марок 14:14:14 и 15:15:15. Это можно объяснить химическим составом удобрения, включающего нитрат кальция, который ухудшает гигроскопические характеристики продукта. В удобрениях более высоких марок избыточный кальций конвертирован в малорастворимый негигроскопичный дикальцийфосфат, что улучшает гигроскопические характеристики удобрения, несмотря на снижение удельной доли инертной фазы. Положительное влияние инертной фазы на гигроскопичность объясняется, видимо, экранированием фазой поверхности гранул и тем самым препятствованию проникновения влаги. Присутствием большей удельной доли ДКФ в удобрении марки 14:14:14 объясняются его несколько лучшие гигроскопические характеристики по сравнению с маркой 15:15:15.

Статическая прочность гранул удобрений лежит в пределах от 3,2 до 4,0 МПа, что соответствует требованиям ГОСТ.

Полученные удобрения анализировались на содержание целевых компонентов и примесей с помощью химического и физико-химического методов анализа. В качестве основных фаз в удобрениях присутствуют дикальцийфосфат, моноаммонийфосфат, нитраты и хлориды аммония и калия. Пример рентгенограммы продукта представлен на рисунке 5.

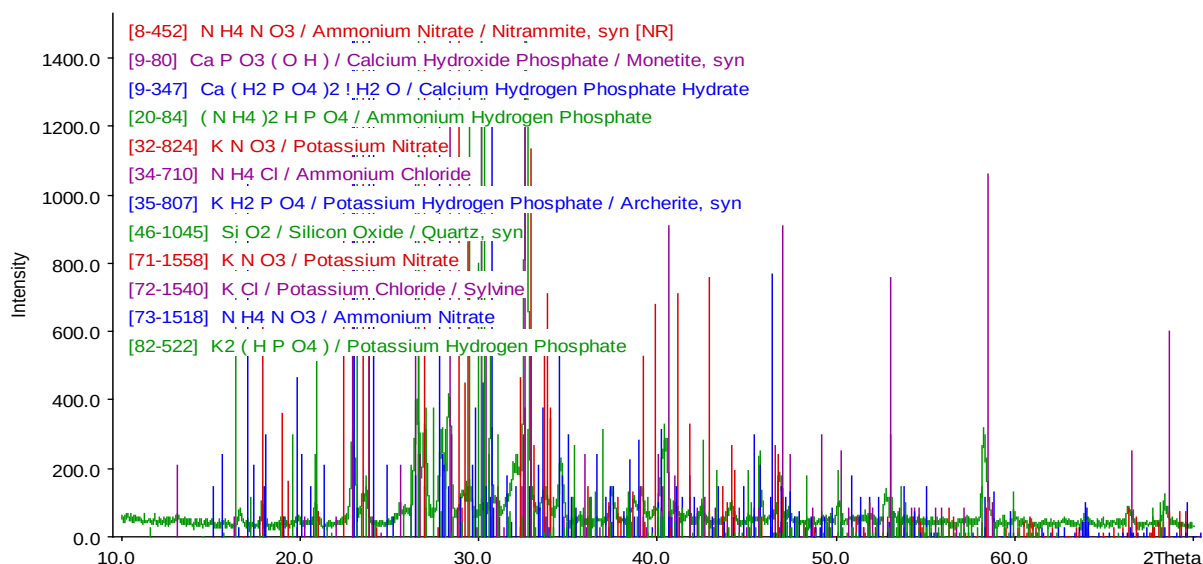


Рисунок 5. Рентгенограмма удобрения марки 14:14:14, полученного без стадии фильтрации нерастворимого остатка.

Марка NPK	Σ NPK, % масс	P ₂ O ₅ , % масс			$\frac{P_2O_{5\text{усв}}}{P_2O_{5\text{общ}}}$	$\frac{P_2O_{5\text{вод}}}{P_2O_{5\text{общ}}}$	K ₂ O,	N _{общ.}
		общ.	усв.	вод.	% отН	% отН	% масс	% масс
12:8:8	27,7	7,76	7,33	0,43	97,16	5,54	7,98	11,96
10:10:10	31,2	10,27	10,15	1,73	98,83	16,85	10,34	10,62
14:14:14	41,71	13,89	13,66	3,41	98,34	24,55	13,91	13,91
15:15:15	44,86	14,97	14,72	6,71	98,33	44,82	14,97	14,92

The diagram illustrates a chemical production process involving several stages and components:

- Inputs:**
 - Фосфорит (Phosphorite) enters through a hopper (1) and a valve (2) into a mixing unit (3а).
 - Азотная кислота (Nitric acid) is added to the mixing unit (3а).
 - Хлорид калия (Potassium chloride) enters through a hopper (1) and a valve (2) into a mixing unit (3б).
 - Аммиак (Ammonia) is added to the mixing unit (3б).
- Processing:**
 - The mixture from unit 3а is sent to a series of seven vertical cylindrical vessels (3б).
 - На абсорбции (For absorption) streams are shown entering and leaving these vessels.
 - Фосфорная кислота (Phosphoric acid) is added to the vessels.
 - Аммиак (Ammonia) is added to the vessels.
- Outputs and Further Processing:**
 - В атмосферу (To atmosphere) is shown as an output from the vessels.
 - Резина (Rubber) is shown as an output from the vessels.
 - Газ (Gas) and Воздух (Air) are shown as inputs to a compressor (5).
 - Воздух (Air) is shown as an input to a pump (11).
 - На склад (To warehouse) is shown as an output from the pump (11).
 - В атмосферу (To atmosphere) is shown as an output from a vertical vessel (7).
 - Воздух (Air) is shown as an input to a hopper (9).
 - Воздух (Air) is shown as an input to a hopper (10).
- Equipment:**
 - 3а: Mixing unit.
 - 3б: Series of seven vertical cylindrical vessels.
 - 4: Horizontal pipe.
 - 5: Compressor.
 - 6: Horizontal pipe.
 - 7: Vertical vessel.
 - 8: Vertical vessel.
 - 9: Hopper.
 - 10: Hopper.
 - 11: Pump.

Рис. 6. Технологическая схема процесса получения NPK-удобрений. 1 – бункеры сырья, 2 – весовые дозаторы, 3а, 3б – реакторы, 4 – карусельный вакуум-

фильтр, 5 – центробежный насос, 6 – топка, 7 – БГС, 8 – циклон, 9 – элеватор, 10 – грохот, 11 – дробилка, 12 – охлаждающий барабан.

Выводы

1. Показана неэффективность обогащения руды путем химического выщелачивания примесей слабыми органическими кислотами. Установлено, что полуторные оксиды экстрагируются в 4-5 раз медленнее, чем CaO и P_2O_5 , увеличение времени экстракции отрицательно сказывается на составе кислотной вытяжки.

2. Изучение процесса пенообразования при разложении показало, что его снижения можно достичь путем применения разбавленных кислот на стадии разложения в сочетании с их ступенчатой подачей.

3. Исследовано влияние температуры и концентрации азотной кислоты на процесс разложения сырья, получено математическое описание процесса.

4. Изучение реологические характеристики пульп, получаемых в ходе переработки низкосортного фосфатного сырья на стадиях кислотного разложения, аммонизации и введения калийной добавки, показало псевдопластичный характер течения пульп.

5. На основании экспериментальных данных о влиянии влажности, температуры и химического состава на реологические свойства пульп определены значения влажности, обеспечивающие минимально допустимую текучесть пульп при $\text{Ж:Т} = 2:3$.

6. Разработаны условия получения сложных удобрений из низкосортных фосфоритов Полпинского месторождения, отличающихся составом и содержанием питательных веществ, определены расходные коэффициенты сырья для получения различных марок удобрений и получены лабораторные образцы продукции. Повышения содержания питательных веществ можно достичь путем отделения инертной фазы.

7. Изучены физико-механические свойства полученных гранулированных продуктов, которые по влажности, гигроскопичности и прочности соответствуют требованиям, предъявляемым к товарной продукции нитроаммофосфатам.

8. Предложена принципиальная технологическая схема переработки бедного сырья полпинского месторождения на сложные NPK-удобрения марок 12:8:8 и 10:10:10.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Pochitalkina I.A., Filenko I.A., Petropavlovskiy I.A. The method of control of acid's decomposition of phosphate raw materials. // European Science and Technology, April 23th – 24th, 2014. Vol. II. PP 547-551.
2. Окрушко Е.Ю. Определение кальция и магния в водных растворах с помощью автоматического титратора «Меттлер Толодо» / Окрушко Е.Ю., Кекин П.А., Филенко И.А., Почиталкина И.А., Петропавловский И.А. // Материалы научно-практического семинара «Роль аналитических служб в обеспечении качества минеральных удобрений и серной кислоты». М., НИУИФ - 21.10.2014. - с. 21-25.
3. Почиталкина И.А. Разложение высокореактивного фосфатного сырья в условиях дискретной подачи кислоты / Почиталкина И.А., Петропавловский И.А., Филенко И.А. // Химическая технология. - 2015. - Т.16 - №3. - с. 136-138.
4. Филенко И.А. Математическое описание процессов кислотного разложения фосфатного сырья / Филенко И.А., Почиталкина И.А., Петропавловский И.А., Кекин П.А.. // Материалы VI международной научно-практической конференции «Актуальные направления фундаментальных и прикладных исследований» - 22-23 июня 2015 г. - North Charleston, USA, - Том 1. - с. 138-141.
5. Почиталкина И. А. Применение хлористого кальция для интенсификации процесса разложения природных фосфатов / Почиталкина И. А., Киселев В. Г., Филенко И. А., Петропавловский И. А., Кондаков Д. Ф. // Химическая технология. – 2015. – Т.16, - №8. – с. 456-459.
6. Филенко И.А. Исследование свойств реакционных фосфатных пульп / Филенко И.А., Почиталкина И. А., Петропавловский И.А. // Успехи в химии и химической технологии. XI Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии, МКХТ-2015-UCChT. - ТОМ XXIX. - 2015. - № 3. - с. 117-119.
7. Почиталкина И.А. Применение современных экспериментальных методов анализа для исследования состава, морфологии и текстурно-структурных ха-

рактеристик фосфорита полпинского месторождения / Почиталкина И.А., Петропавловский И.А., Филенко И.А., Артамонова О.А., Лисицын И.Ю., Соколов В.В. // Материалы научно-практического семинара «Роль аналитических служб в обеспечении качества минеральных удобрений и серной кислоты». - М., НИУИФ, - 27.10.2015. - с. 14-19.

8. Filenko I.A. Исследование влияния концентрации кислоты на процесс разложения фосфоритной муки / Filenko I.A., Pochitalkina I.A., Petropavlovskiy I.A. // Science in the modern information society IX: Proceedings of the Conference. North Charleston, - 1-2.08.2016, - Vol I – North Charleston, SC, USA: CreateSpace, - 2016. - p. 122-124 p.

9. Почиталкина И.А. Реологические характеристики суспензий в процессах кислотной переработки фосфорита Полпинского месторождения / Почиталкина И.А., Филенко И.А., Петропавловский И.А., Кондаков Д.Ф. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. - 2016. - Т. 59. - № 10. - С. 41-46.

10. Филенко И.А. Получение комплексных удобрений из бедного фосфатного сырья / Филенко И.А., Почиталкина И.А., Петропавловский И.А. // Успехи в химии и химической технологии: XII Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии, МКХТ-2016-UCChT сб. науч. тр. - Т. XXX. - №3 (172). - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. - С. 102-104.

11. Почиталкина И.А. Влияние температуры на кинетику азотнокислотного разложения высокореактивного фосфатного сырья / Почиталкина И.А., Филенко И.А., Петропавловский И.А., Кондаков Д.Ф. // Химическая промышленность сегодня. - 2016. - № 9. - С. 15-19.

12. Способ кислотной переработки бедного фосфатного сырья: пат. RU 2 634 948 C1; заявл. 06.12.2016; опубл. 08.11.2017, Бюл. № 31. 7 с.