

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 661.632.1

**Гаврилюк
Андрей Николаевич**

**ПОЛУЧЕНИЕ ПРОСТЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ
МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ УДОБРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ОТЕЧЕСТВЕННОЙ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ

Минск 2015

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» на кафедре технологии неорганических веществ и общей химической технологии

Научный руководитель **Дормешкин Олег Борисович**, доктор технических наук, доцент, проректор по научной работе, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и общей химической технологии учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты: **Крутько Николай Павлович**, академик Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, директор Государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»

Меженцев Александр Анатольевич, кандидат технических наук, доцент кафедры химии Белорусского национального технического университета

Оппонирующая организация Белорусский научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт горной и химической промышленности ОАО «Белгорхимпром»

Защита состоится 23 сентября 2015 г. в 14⁰⁰ в аудитории 240, корпус 4 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.02 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, тел. (8-017) 327-22-51, факс (8-017) 327-62-17).

E-mail: tnv@belstu.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан «03» августа 2015 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций
доктор технических наук

А. Э. Левданский

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных факторов существенного повышения продуктивности сельскохозяйственных угодий до уровней, намеченных Президентом и правительством страны, обеспечивающих продовольственную безопасность, является увеличение объемов применения минеральных удобрений. По оценкам специалистов, на долю минеральных удобрений (совместно со средствами защиты растений) приходится две трети прироста урожая за последние тридцать лет.

Важным фактором эффективного применения минеральных удобрений является структура их ассортимента. Основным направлением оптимизации ассортимента минеральных удобрений в республике является увеличение объемов применения полных комплексных удобрений. Это позволит на 65–70% снизить затраты на их внесение и оптимизировать минеральное питание растений. Среди перспективных направлений развития производства комплексных удобрений в мире в настоящее время большое внимание уделяется магнийсодержащим комплексным удобрениям. Доказано, что для открытого грунта магнийсодержащие удобрения оказывают положительное действие на фоне NPK как на величину урожая, так и на его качество. Кроме того, интенсивное развитие тепличного овощеводства привело к значительному увеличению спроса на бесхлорные водорастворимые удобрения, включая однокомпонентное магнийсодержащее удобрение – сульфат магния. По данным РУП «Институт овощеводства» НАН Беларуси, ежегодная потребность республики в этом удобрении превышает 1000 тонн. Другой устойчивой тенденцией является увеличение доли комплексных удобрений, производимых на основе суперфосфатов, что позволяет исключить образование фосфогипса и ввести дополнительно в состав удобрений серу и кальций, а также использование карбамида в качестве азотсодержащего компонента. Так, программой развития ОАО «Гомельский химический завод» (ГХЗ) предусмотрено строительство нового цеха по получению сульфата магния мощностью 7000 тонн в год, а также расширение выпуска комплексных магнийсодержащих удобрений.

Таким образом, актуальность темы диссертации обусловлена необходимостью разработки новых энерго- и ресурсосберегающих технологий получения одно- и многокомпонентных магнийсодержащих удобрений с использованием отечественного магнийсодержащего сырья – доломита, и различных видов фосфатного сырья.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными программами (проектами), темами.
Тема диссертационной работы соответствует приоритетным направлениям

фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2011–2015 гг., утвержденным постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 19.04.2010 г. № 585, приоритетным направлениям научных исследований Республики Беларусь на 2016–2020 гг., утвержденным постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 12.03.2015 г. № 190, научным направлениям кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет» и выполнялась в рамках следующих научных программ: Государственная комплексная программа научных исследований «Химические реагенты и материалы», утвержденная Советом Министров Республики Беларусь, приказ № 1339 от 28.11.2005 г., тема «Исследовать физико-химические закономерности процессов, протекающих в многокомпонентных карбамидсодержащих водно-солевых системах при получении комплексных удобрений» (ГБ 26-129, номер гос. регистрации 20063595, 2006–2010 гг.); Государственная программа научных исследований «Химическая технология и материалы, природный ресурсный потенциал», утвержденная Советом Министров Республики Беларусь, приказ № 439 от 03.06.2013 г., тема «Физико-химические основы получения магнийсодержащих комплексных удобрений с использованием отечественной сырьевой базы» (ГБ 14-112, номер гос. регистрации 20141339, 2014–2015 гг.); по договорам, выполняемым в соответствии с планами инновационных работ концерна «Белнефтехим» и предприятий отрасли: «Разработка исходных данных для проектирования реконструкции цехов по производству комплексных NPK удобрений (ЦДС, ЦГА, ЦССМУ) с увеличением мощности до 940 тыс. тонн натуры в год» (ХД 28-425, номер гос. регистрации 20090156, 2008–2009 гг.); «Исследование возможности получения сульфата магния из различных видов магнийсодержащего сырья с целью организации производства кристаллического водорастворимого семиводного сульфата магния мощностью 7000 тонн в год на производственных площадях существующего цеха сульфита натрия ГХЗ» (ХД 11-084, номер гос. регистрации 20111723, 2011–2012 гг.).

Цель и задачи исследования. *Целью* исследований являлась разработка физико-химических основ и создание энерго- и ресурсосберегающих технологий получения одно- и многокомпонентных магнийсодержащих удобрений с применением отечественной сырьевой базы.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Изучить влияние основных технологических параметров на процессы сернокислотного разложения доломита, фильтрации и промывки осадка гипса, кристаллизации, сушки целевого продукта и определить их оптимальные зна-

чения, обеспечивающие получение водорастворимого однокомпонентного удобрения – сульфата магния – по безупрочной циркуляционной технологии.

2. Установить физико-химические закономерности разложения различных видов фосфатного сырья, обогащенного магнием, серной кислотой и ее смесью с фосфорной кислотой; определить реологические свойства образующихся суспензий; обосновать оптимальный технологический режим, обеспечивающий достижение максимального коэффициента разложения сырья и получение комплексных магнийсодержащих удобрений с заданным соотношением питательных элементов.

3. Исследовать химические превращения, протекающие в многокомпонентных системах, образующихся в производстве комплексных удобрений при добавлении магнийсодержащих компонентов, а также при нагревании на стадиях гранулирования и сушки, и установить параметры технологического процесса, обеспечивающие получение целевого продукта заданного вещественного состава пролонгированного действия.

4. Провести опытно-промышленные испытания технологии получения водорастворимого однокомпонентного удобрения – сульфата магния, и определить его агрохимическую эффективность применения в закрытом грунте.

5. Разработать и выдать исходные данные на проектно-сметную документацию для производства сульфата магния.

Объект и предмет исследования. *Объектом* исследований являлись технологии получения одно- и многокомпонентных магнийсодержащих удобрений на основе процессов, протекающих в многокомпонентных водно-солевых системах, образующихся в результате реакций обменного разложения различных видов фосфор- и магнийсодержащего сырья. *Предмет* исследования – системы, образующиеся при кислотном разложении фосфор- и магнийсодержащего сырья, конверсионные процессы, протекающие при нейтрализации кислотной вытяжки и введении азот-, калий- и магнийсодержащих компонентов, а также процессы, протекающие при нагревании на стадии сушки и гранулирования продукта.

Научная новизна:

1. Технологические параметры и реагентный режим сернокислотного разложения доломита, обеспечивающие получение сульфата магния по энерго-сберегающей технологии, исключаяющей стадию выпарки маточных растворов.

2. Влияние силикатов магния на процесс кислотного разложения фосфатного сырья, состав и физико-химические свойства осадков, заключающееся в образовании гелеобразных кремниевых кислот, блокирующих кристаллы сульфата кальция, что приводит к ограничению их роста, замедлению скорости превращения полугидрата в гипс и ухудшению процесса фильтрации суспензии.

3. Химические превращения, протекающие в интервале температур от 90 до 150°C в многокомпонентных системах, образующихся при получении комплексных минеральных удобрений на стадиях гранулирования и сушки, приводящие к образованию двойных полифосфатов кальция-аммония при более низких температурах (90–95°C), чем температуры начала поликонденсации индивидуальных соединений (более 130°C). Присутствие карбамида способствует протеканию указанных процессов и оказывает значительное влияние на распределение между орто- и полиформами фосфатов, в частности, вызывает увеличение содержания полиформ до 90% от общего содержания фосфора.

4. Способы регулирования реологических свойств фосфорнокислых суспензий, образующихся на различных стадиях получения комплексных минеральных удобрений, путем введения карбамида в фосфорнокислую суспензию, в результате чего достигается снижение вязкости и предела текучести на 30% за счет образования аддуктов карбамида. Обоснованы способы введения азот- и калийсодержащих компонентов в технологический процесс, обеспечивающие получение необходимой текучести суспензий.

Положения, выносимые на защиту:

1. Параметры технологического режима процесса сернокислотного разложения доломита, стадий фильтрации и кристаллизации, обеспечивающие образование истинных растворов сульфата магния и получение на их основе однокомпонентного водорастворимого удобрения по малоэнергоемкой технологии.

2. Влияние соединений магния (карбонатов, силикатов), а также отдельных технологических параметров на процесс кислотного разложения различных видов фосфатного сырья в незагустевающих суспензиях, заключающееся в уменьшении размеров кристаллов сульфата кальция за счет образования на их поверхности гелеобразных кремниевых кислот; состав и физико-химические свойства образующихся осадков.

3. Теоретическое и экспериментальное обоснование влияния карбамида на процессы обменного взаимодействия, протекающие при нагревании на стадиях гранулирования и сушки в многокомпонентных системах, образующихся при получении комплексных удобрений, заключающегося в улучшении реологических свойств и увеличении содержания полифосфатов до 90% от общего содержания фосфора за счет поликонденсации ортофосфорной кислоты.

4. Фазовый и химический состав, структурно-механические и реологические свойства суспензий, промежуточных и конечных продуктов, образующихся на отдельных стадиях получения комплексных удобрений на основе кислотного разложения фосфатного сырья в незагустевающих суспензиях.

5. Ресурсо- и энергосберегающие технологии получения одно- и многокомпонентных магнийсодержащих удобрений на основе водно-солевых систем,

образующихся в результате кислотного разложения различных видов фосфор- и магнийсодержащего сырья.

Личный вклад соискателя ученой степени. Вклад автора диссертационной работы выражается в постановке цели и задач исследований, разработке методологии исследований, их проведении и интерпретации результатов, обобщении и формулировке основных положений и выводов, подготовке публикаций и заявок на выдачу патентов, представлении результатов на конференциях, разработке научно-технической документации. Соискатель участвовал в проведении всех опытно-промышленных испытаний и освоении новых технологических процессов, представленных в диссертации. Вклад соавторов сов-местных публикаций состоял в общем научном руководстве, обсуждении результатов исследований и выводов.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов. Результаты исследований, включенные в диссертацию, докладывались на следующих научных съездах, конференциях и выставках: XVIII и XIX Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (г. Москва, 2007 и 2011 гг.); VII Республиканской научно-технической конференции «Новые материалы и технологии их переработки» (г. Минск, 2006 г.); I Международной конференции РХТО им. Д. И. Менделеева «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности» (г. Москва, 2009 г.); 15-й Международной выставке «Химия-2009» (г. Москва, 2009 г.); IV Всероссийской конференции по химической технологии ХТ"12 (г. Москва, 2012 г.); Международной научно-практической конференции «Развитие науки, образования и культуры независимого Казахстана в условиях глобальных вызовов современности» (г. Шымкент, 2013 г.); VI Международной научно-технической конференции «Новейшие энерго- и ресурсосберегающие химические технологии и экологические проблемы» (г. Одесса, 2013 г.); десяти научно-технических конференциях БГТУ (2005–2014 гг.).

Опубликование результатов диссертации. Основные положения диссертационной работы отражены в 31 публикации, в том числе в 9 статьях, соответствующих пункту 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоения ученых званий в Республике Беларусь; 1 статье другого научного издания, 10 материалах и 11 тезисах докладов научно-технических конференций, получено 5 патентов Республики Беларусь. Общий объем публикаций составляет 5,07 авторских листов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, библиографического списка и приложений. Полный объем диссертации составляет 193 страницы машинописного текста, в том числе 43 иллюстрации, 37 таблиц и 21 приложение. Список литературных источников включает 162 наименований, из ко-

торых 36 – авторские работы.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В **первой главе** (аналитический обзор литературы) представлен анализ состояния и основных направлений совершенствования производства комплексных минеральных удобрений. Выполненный анализ сырьевой базы позволил выделить основные негативные тенденции и сделать вывод, что на современном этапе становится необходимым расширение фосфатно-сырьевой базы. Не менее актуальными вопросами являются повышение эффективности использования сырья, а также вовлечение в переработку низкосортных видов фосфатного сырья. Анализ направлений развития производств фосфорсодержащих и комплексных удобрений показал, что одним из наиболее перспективных способов их производства является использование нерасфильтрованных фосфорнокислых суспензий. Одной из тенденций в производстве минеральных удобрений является увеличение объёмов производства магнийсодержащих комплексных удобрений, а также водорастворимых бесхлорных удобрений (в частности, сульфата магния) для тепличных хозяйств. Сделан вывод, что для получения многокомпонентных магнийсодержащих удобрений необходимо дополнительное изучение особенностей совместного кислотного разложения фосфор- и магнийсодержащих видов сырья, разработка технологии производства сульфата магния, определение оптимального способа введения магнийсодержащего компонента в технологический процесс.

Выполненный аналитический обзор позволил выявить основные научные и технические проблемы, сформулировать предмет и задачи диссертационной работы, обосновать методологию исследований.

Во **второй главе** описаны объекты исследования, используемые химические реактивы, сырье и технические продукты, методики исследований процессов кислотного разложения фосфат- и магнийсодержащего сырья, а также химических превращений, протекающих при нагревании модельных смесей, включающих компоненты комплексных удобрений. Химический анализ растворов и осадков, промежуточных и конечных продуктов, а также определение химико-технологических свойств продуктов проводили в соответствии со стандартными методами, принятыми в технологии неорганических веществ, и нормативно-технической документацией (ГОСТ, ТУ).

При выполнении работы использовали современные методы физико-химического анализа и приборы ведущих мировых производителей: ИК-Фурье спектрометр NEXUS, вискозиметр «DV-II+Pro» фирмы Brookfield, электронный микроскоп JEOL JSM-5610LV, рентгеновский дифрактометр «D8 Advance» фирмы «Bruker», лазерный микроанализатор размеров частиц «ANALYSETTE

22 NanoTec plus» фирмы Fritsch GmbH и др.

В **третьей главе** приведены результаты исследований физико-химических закономерностей кислотного разложения магнийсодержащего сырья, отдельных технологических стадий и определение оптимального технологического режима получения сульфата магния.

На основании исследования различных видов магнийсодержащего сырья, в частности доломита и муки известняковой месторождения «Руба» (Республика Беларусь), каустического магнезита Саткинского месторождения и брусита Кульдурского месторождения (Российская Федерация), установлено, что существенные различия в их химическом и минералогическом составах, а также в содержании нерастворимого осадка не позволяют создать универсальную технологию, а требуют разработки самостоятельных технологических процессов с учетом особенностей отдельных видов магнийсодержащего сырья. Более высокое содержание нерастворимого осадка в известняковой муке по сравнению с доломитом, а также повышенное содержание мелкодисперсной фракции 0,3–20,0 мкм в нерастворимом в соляной кислоте остатке известняковой муки позволяют сделать вывод, что оптимальным видом отечественного магнийсодержащего сырья является доломит.

Процесс получения сульфата магния на основе доломита включает следующие стадии: разложение магнийсодержащего сырья серной кислотой; фильтрация образующейся суспензии с отделением сульфата кальция и нерастворимого остатка и последующей промывкой; кристаллизация и выделение сульфата магния; сушка целевого продукта. Основными технологическими параметрами, определяющими стадию сернокислотного разложения, являются: норма серной кислоты, продолжительность разложения, способ и порядок введения реагентов, содержание сульфата магния в жидкой фазе суспензии. Концентрация серной кислоты не может рассматриваться в качестве основного технологического параметра, поскольку ее численное значение выбирается в зависимости от величины конечного содержания сульфата магния в жидкой фазе, которое в свою очередь определяется его растворимостью в воде. Максимальная растворимость в системе $MgSO_4 - H_2O$ достигается при $69^\circ C - 37,1$ мас. %, с учетом чего температуру разложения поддерживали в интервале $69-71^\circ C$.

При проведении предварительных опытов установлено, что при содержании $MgSO_4$ в жидкой фазе от 35 до 37 мас. %, что соответствует его максимальной растворимости, на стадии разложения образуются малотекучие, плохо фильтрующиеся суспензии. На стадии фильтрации осадок гипса содержит значительное количество жидкой фазы, которая представлена маточным раствором, что требует организации дополнительной противоточной промывки для снижения потерь целевого продукта.

Установлено, что при введении серной кислоты в количестве до 82% от стехиометрии разложение доломита происходит с высокой скоростью и в течение 15–20 мин достигается максимальный коэффициент разложения при соответствующей норме расхода серной кислоты (рисунок 1). При увеличении количества введенной серной кислоты до 90% от стехиометрии время достижения максимального коэффициента разложения значительно увеличивается, а при дальнейшем увеличении нормы расхода серной кислоты до 100–105% и продолжительности процесса 180–240 мин полное разложение доломита не достигается (коэффициент разложения составляет 96–98%, значение рН суспензии близко к 1).

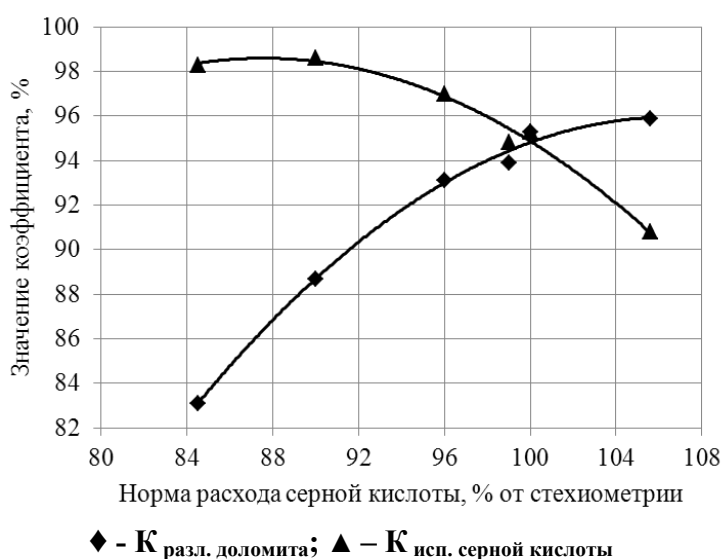


Рисунок 1. – Влияние нормы расхода серной кислоты на процесс кислотного разложения доломита (продолжительность разложения 180 мин)

С целью оптимизации процесса фильтрации и исключения проскока осадка в фильтрат выполнена серия экспериментов по изучению возможности применения вспомогательных реагентов, в частности анионного флокулянта марки «Praestol 2515» и пеногасителя NovoFoam 11X072 (таблица 1).

При отсутствии добавок пеногасителя или флокулянта процесс фильтрации протекал с низкой скоростью и сопровождался проскоком мелкой фракции в фильтрат, что снижало его качество. Осадок, образовавшийся при сернокислотном разложении доломита без введения модифицирующих добавок, являлся полидисперсным и включал частицы с размерами от 0,1 до 500,0 мкм. При использовании пеногасителя в фильтрате имелась коллоидная взвесь, а фракционный состав частиц резко сужался до 50–150 мкм. При введении флокулянта фильтрация протекала с высокой скоростью и без проскока мелкой фракции осадка темного цвета. При расходе флокулянта 0,25 г/кг доломита размер частиц осадка составлял от 5 до 30 мкм, а при 0,5–1,0 г/кг доломита размер образующихся частиц превышал 600 мкм. Таким образом, применение флокулянта

Наличие в доломите значительного количества карбонатов, а также мелкодисперсного нерастворимого осадка приводит к гидрофобизации доломита и его флотации в состав пенного продукта на стадии разложения, что в свою очередь ведет к значительному снижению скорости отстаивания и фильтрации, а также не позволяет предотвратить загрязнение фильтрата твердой фазой.

обеспечивает повышенную скорость фильтрации, улучшение показателей фильтрата, а также сохранение фильтровальной ткани в незагрязненном виде. Оптимальная доза флокулянта должна составлять 0,5–0,6 г/кг доломита.

Таблица 1. – Результаты исследования стадии фильтрации

Показатели фильтрации	Тип фильтрующего материала, условия фильтрации					
	Фильтр типа «белая лента»	Фильтровальная ткань ВФ-21				
		Без вве- дения ре- агентов	Пеногаситель NovoFoam 11X072	Анионный флокулянт Praestol 2515 с расходом, г/кг доломита		
			0,25	0,50	1,00	
Скорость филь- трации, м ³ /(ч·м ²)	0,71	0,94	6,16	4,98	8,23	8,47
Размер частиц твер- дого осадка, мкм	0,1– 500,0	0,1–500,0	50–150	5–30	>600	>600
Форма частиц твёрдого осадка	иголь- чатая	иголь- чатая	игольчатая	пластин- чатая	пластин- чатая	пластин- чатая

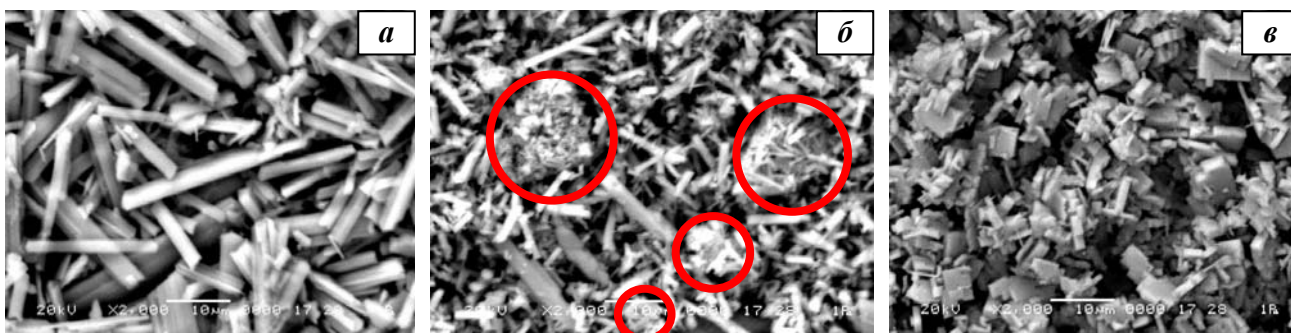
При изучении процесса кристаллизации сульфата магния содержание MgSO₄ в основном фильтрате варьировалось в интервале от 27 до 37 мас. %, а значение рН – от 1 до 4. Установлено, что в интервале рН 3–4 кристаллизуется семиводный сульфат магния MgSO₄ · 7H₂O. Из более кислых растворов, содержащих (вследствие неполного разложения доломита) непрореагировавшую серную кислоту, влияющую как на растворимость сульфата магния, так и на состав твердой фазы, наряду с MgSO₄ · 7H₂O, кристаллизуется сульфат магния с меньшим содержанием кристаллизационной воды – MgSO₄ · nH₂O (n = 5,9–6,9). Таким образом, на стадии разложения доломита необходимо применять не стехиометрическую норму кислоты, соответствующую максимальному значению коэффициента использования серной кислоты (рисунок 1), а ее недостаток, обеспечивающий получение суспензии с более высоким значением рН, что в свою очередь положительно влияет на состав и кислотность продукта.

Результаты химического и рентгенофазового анализов подтвердили, что сульфат магния, полученный из отечественного сырья – доломита, по своему составу соответствует сульфату магния, полученному из зарубежных видов магнийсодержащего сырья – магнезита, брусита, и полностью отвечает требованиям ТУ 2141-016-32496445-00 «Магний сернокислый».

В **четвертой главе** представлены результаты исследования физико-химических особенностей процесса кислотного разложения магнийсодержащего сырья и различных видов фосфатного сырья с повышенным содержанием магния; обоснование оптимальных условий процесса кислотной переработки; данные по изучению конверсионных процессов протекающих при введении магниесо-

держающих компонентов, а также при нагревании в системах, образующихся на стадиях гранулирования и сушки.

Исследованы различные варианты осуществления процесса кислотного разложения сырья: сернокислотное разложение, разложение смесью серной и фосфорной кислот с их совместным введением в начале процесса, разложение смесью серной и фосфорной кислот с порционным дозированием серной кислоты. Установлено, что размер, форма и морфология кристаллов осадков существенно различаются в зависимости от концентрации применяемой серной кислоты. Оптимальные условия кристаллизации сульфата кальция наблюдаются при использовании серной кислоты с концентрацией 35 мас. %, который осаждается в виде отдельных призматических монокристаллов ромбической сингонии, сильно развитых вдоль вертикальной единичной оси, размером до 100 мкм, и 55 мас. %, при которой образующиеся кристаллы ангидрита имеют прямоугольную форму и размер до 10 мкм. При использовании серной кислоты с концентрацией 45 мас. % полугидрат сульфата кальция кристаллизуется в виде призматических игольчатых кристаллов, образующих отдельные сростки, продольный размер которых не превышает 2–5 мкм. Значительное ухудшение процесса разложения при использовании серной кислоты с концентрацией 45 мас. % объясняется процессом пассивации зерен фосфатного сырья, в частности осаждением кристаллов полугидрата сульфата кальция на отдельных зернах фосфата с образованием плотного слоя, существенно затрудняющего диффузионные процессы (рисунок 2,б).

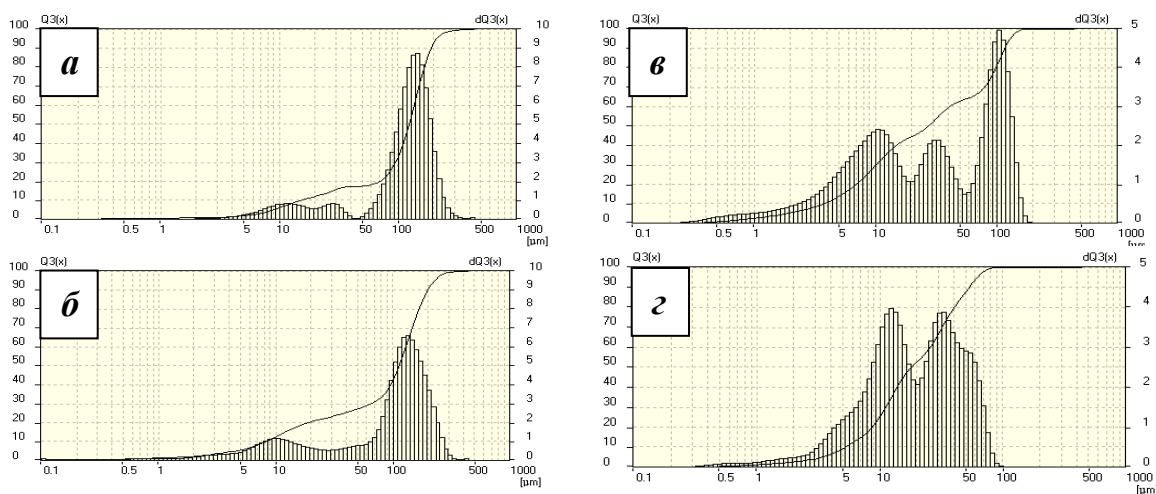


Концентрация серной кислоты, мас. %: а – 35; б – 45; в – 55

Рисунок 2. – Микрофотографии образцов осадков сульфата кальция, полученных при сернокислотном разложении Сирийского фосфорита

На основании выполненных исследований влияния соединений магния на процесс кислотного разложения установлено, что уменьшение размеров кристаллов сульфата кальция, наблюдаемое при сернокислотном разложении, в значительной мере обусловлено присутствием в сырье растворимых в кислотах силикатов, в том числе силикатов магния (рисунок 3). Образующиеся в этих случаях гелеобразные кремниевые кислоты пассивируют кристаллы сульфата

кальция, препятствуя их росту и затрудняя фильтрацию суспензии. Сделан вывод, что оптимальным режимом разложения фосфатного сырья с повышенным содержанием примесей магния и силикатных минералов является разложение смесью серной и фосфорной кислот с порционным дозированием серной кислоты, что обеспечивает соблюдение оптимального сульфатного режима и увеличение коэффициента разложения с 90–92% (сернокислотное разложение) до 95–98% и поддержание высокой текучести суспензии, образующейся на промежуточных стадиях (рисунок 4). Указанный режим разложения использован при разработке новой технологии получения многокомпонентных комплексных удобрений на основе фосфорнокислых суспензий без промежуточного выделения фосфогипса.



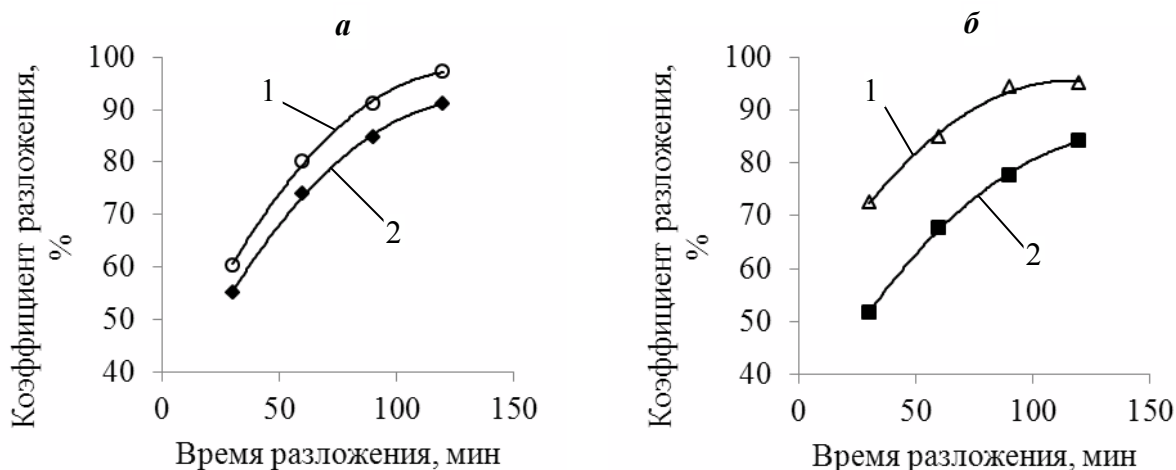
Добавка: а – отсутствует; б – основной карбонат магния; в – силикат магния; г – силикат кальция

Рисунок 3. – Гистограммы распределения частиц осадков, образующихся при разложении Хибинского апатита с введением соединений магния и силиката кальция

В рамках диссертационной работы изучено влияние магнийсодержащего сырья – доломита – на процесс кислотного разложения фосфатного сырья. Установлен оптимальный режим совместного кислотного разложения фосфатного и магнийсодержащего сырья: первоначальное разложение фосфатного сырья смесью серной и фосфорной кислот при поддержании в жидкой фазе концентрации серной кислоты 55 мас. %, фосфорной – 22 мас. % и введение доломита в одну из последующих секций реактора; температура разложения 80°C; суммарная продолжительность стадии разложения – 90–120 мин. Общая степень разложения сырья в указанных условиях достигает 96,85%.

Одними из важнейших факторов, определяющими условия введения отдельных компонентов и аппаратурное оформление технологического процесса, являются реологические свойства промежуточных и конечных продуктов (рисунок 5). В процессе аммонизации фосфорнокислой суспензии, полученной при

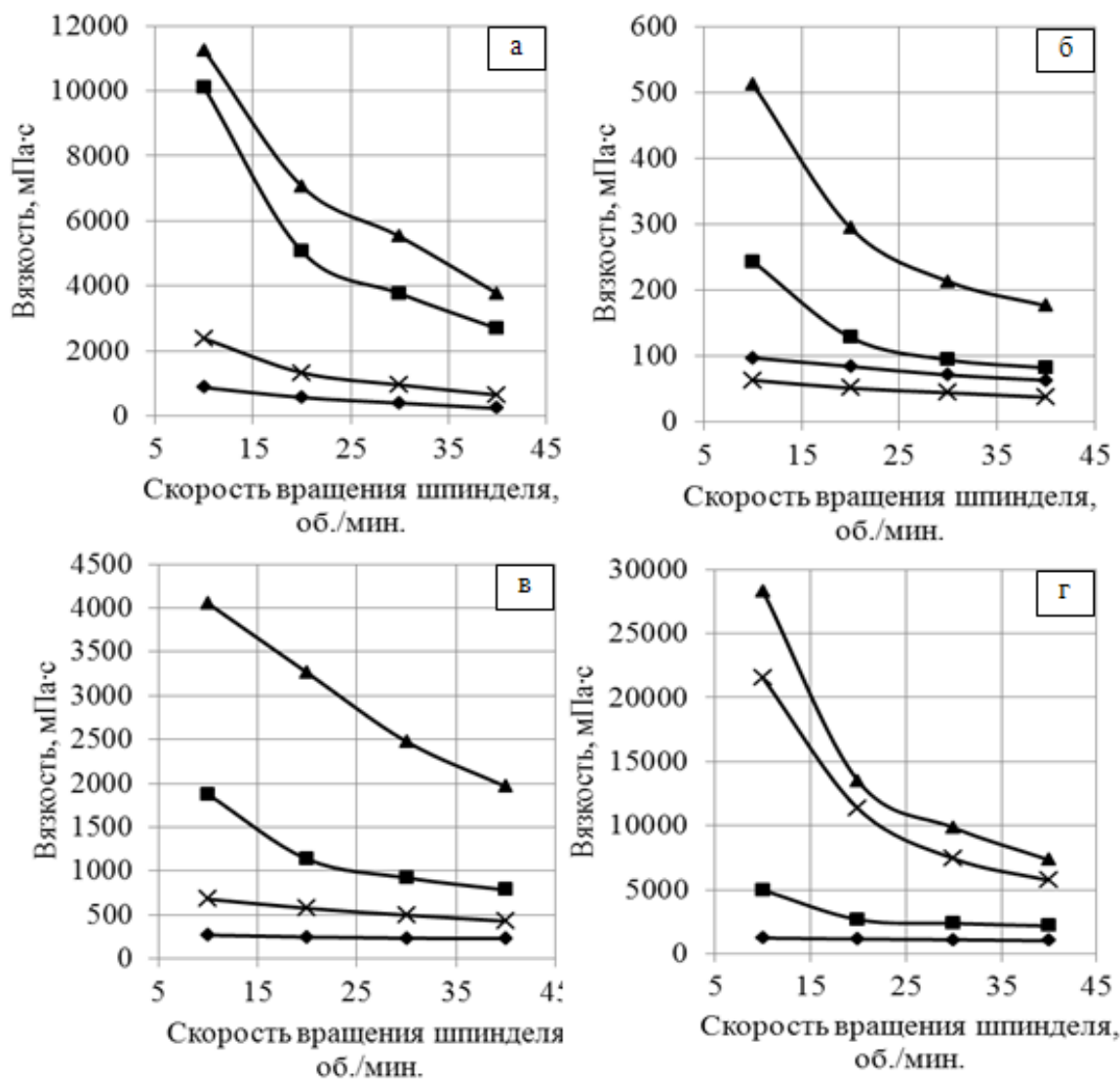
кислотном разложении апатита Ковдорского месторождения, ее вязкость непрерывно возрастает и в интервале рН 4,5–4,6 суспензия теряет текучесть и схватывается. Установлено, что в случае предварительного введения карбамида в состав фосфорнокислой суспензии в процессе аммонизации вязкость суспензии существенно снижается, она остается легко текучей (предел текучести снижается с 9,94 до 6,27 Па), и при дальнейшей нейтрализации не теряет текучести. Минимальная вязкость фосфорнокислых суспензий в присутствии карбамида наблюдается в интервале рН 3,0–3,5. Введение полной нормы хлорида калия в частично аммонизированную до рН 3,0–3,5 суспензию приводит к резкому повышению ее вязкости, вплоть до полной потери текучести. В то же время установлена возможность частичного введения хлорида калия (до 66% от общего количества) в аммонизированную суспензию в интервале рН 3,0–3,5 без потери ее текучести и подвижности.



1 – совместное введение кислот; 2 – совместное введение с порционным дозированием серной кислоты. Вид фосфатного сырья: а – фосфорит Каратау; б – Ковдорский апатит

Рисунок 4. – Влияние продолжительности процесса на коэффициента разложения различных видов сырья смесью серной и фосфорной кислот.

На основании изучения химического и фазового состава промежуточных и конечных продуктов при получении комплексных магнийсодержащих удобрений, а также исследования многокомпонентных модельных систем: $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, получены данные о химических превращениях, протекающих при введении отдельных видов магнийсодержащих компонентов (основной карбонат магния, сульфат магния, каустический магnezит, доломит), а также при нагревании на стадии сушки и гранулирования. Так, при введении в качестве магнийсодержащих компонентов основных карбонатов



а – после стадии разложения; б – после введения карбамида;

в – после стадии аммонизации; г – после введения хлорида калия.

Концентрация серной кислоты (мас. %): ♦ – 30; ■ – 35; ▲ – 40; × – 45.

Рисунок 5. – Изменение вязкости суспензий от концентрации серной кислоты

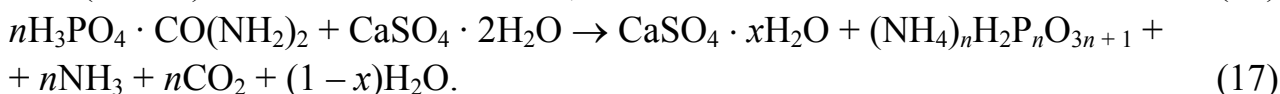
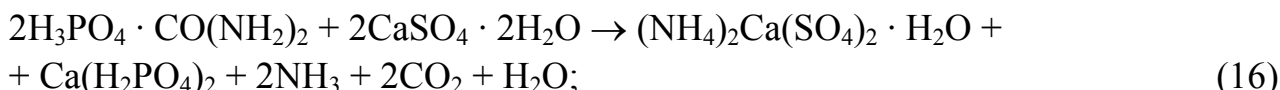
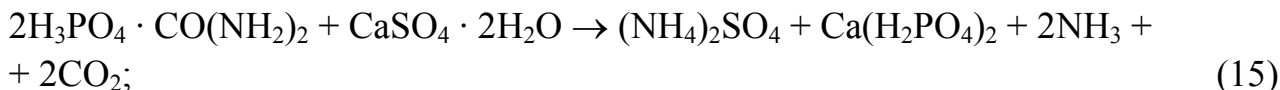
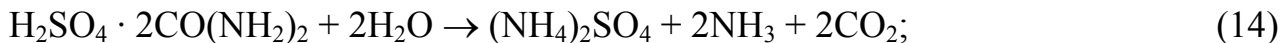
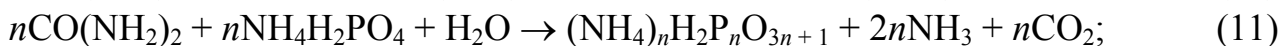
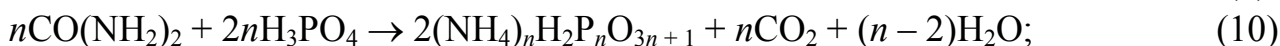
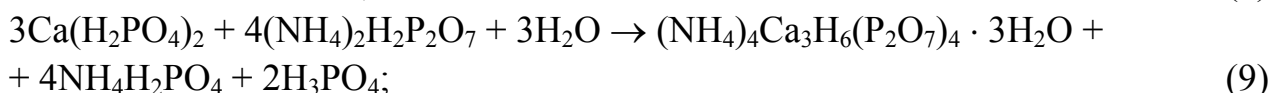
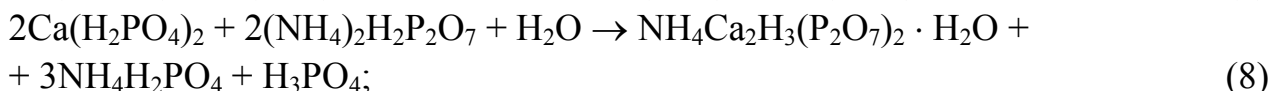
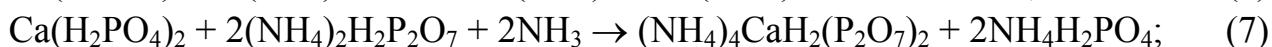
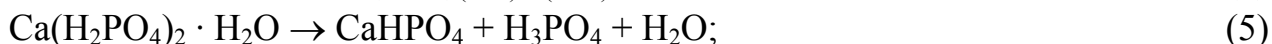
магния установлено образование наряду с фосфатами аммония следующих магний- и фосфорсодержащих соединений: гидро- и дигидрофосфатов магния $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Mg(H_2PO_4)_2$, двойных гидрофосфатов магния-аммония $(NH_4)_2Mg(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Анализ химического и фазового состава продуктов, полученных при введении сульфата магния в состав аммонизированной фосфорнокислой суспензии перед стадией сушки, позволил установить протекание его частичной конверсии с образованием сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$, водонерастворимых фосфатов магния, а также двойных сульфатов и фосфатов магния-аммония $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и $(NH_4)_2Mg(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Доказана возможность образования на стадии гранулирования и сушки гидрофосфата кальция, двойных фосфатов кальция-аммония, полифосфорных

кислот и их солей. Введение карбамида в указанные системы, а также процесс его гидролиза значительно влияют на распределение соотношения между орто- и полиформами фосфора. В частности, содержание полифосфатов возрастает до 90% от общего содержания фосфора, причем образование полифосфатов в присутствии карбамида происходит при более низких температурах (90–95°C). Гидролиз карбамида протекает в большей степени в присутствии фосфорной кислоты и тем самым способствует ее дегидратации с образованием полифосфорных кислот и их аммонийных солей. Кроме того, карбамид, присутствующий в составе аддукта – фосфата карбамида в большей степени способствует образованию полиформ, чем свободный карбамид.

На основании результатов исследования можно сделать вывод, что при термообработке исследуемых систем имеют место следующие химические превращения:



Указанные конверсионные процессы оказывают существенное влияние на физико-химические и агрохимические свойства удобрений. Так, наличие в составе продуктов полимерных фосфатов и двойных солей кальция-аммония

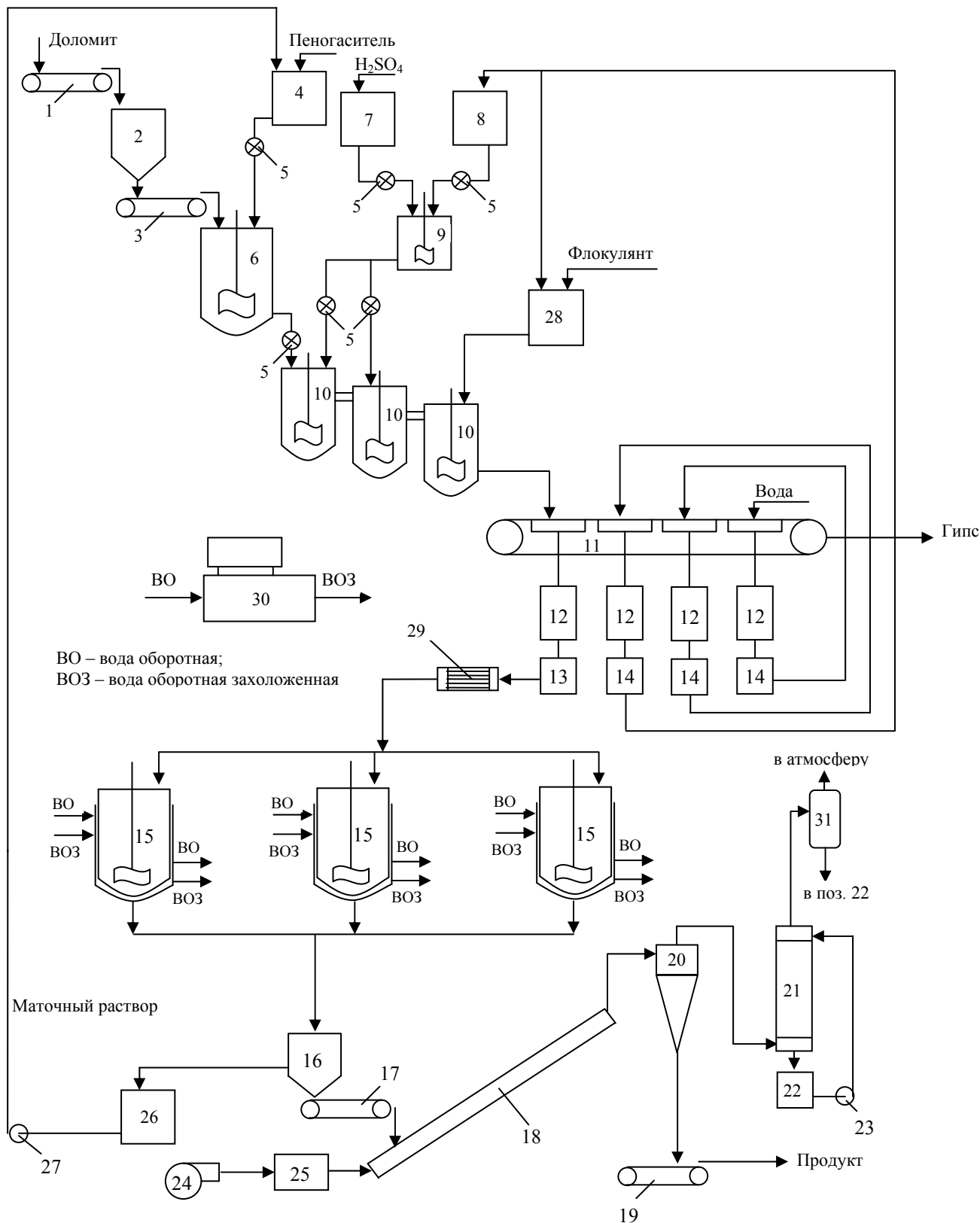
обеспечивает снижение скорости растворения питательных компонентов в почве и повышение коэффициента их использования.

В **пятой главе** рассмотрены технологические схемы, разработанные на основе диссертационных исследований, приведены результаты опытно-промышленных испытаний разработанных технологий и агрохимических испытаний полученных магнийсодержащих комплексных удобрений.

Технологическая схема производства сульфата магния на основе доломита. На основании исследований, представленных в третьей главе, разработана энергосберегающая безударочная технология получения бесхлорного водорастворимого однокомпонентного удобрения – сульфата магния – из доломита, включающая следующие основные стадии: прием исходного сырья; разложение доломита в каскаде обогреваемых реакторов; фильтрация и промывка гипса; кристаллизация, центрифугирование и сушка сульфата магния; фасовка, складирование и отгрузка продукта потребителям (рисунок 6). Результаты опытно-промышленных испытаний разработанной технологии, проведенные на базе промышленного оборудования цеха сульфита натрия ГХЗ полностью коррелируются с данными лабораторных исследований и подтверждают возможность промышленной реализации разработанного способа. По результатам опытно-промышленных испытаний технология принята к внедрению на ГХЗ и явилась основой разработанных с участием диссертанта «Исходных данных на проектно-сметную документацию для производства сульфата магния мощностью 7000 тонн в год».

Агрохимические испытания опытной партии сульфата магния в условиях открытого грунта, а также в пленочных теплицах РУП «Институт овощеводства» подтвердили его высокую эффективность. Так, агрохимическая эффективность применения питательных растворов, приготовленных на основе полученного удобрения, в системах капиллярного полива находилась на уровне питательных растворов, приготовленных на основе аналогичных импортных удобрений, при этом какого-либо негативного влияния на работу капиллярной системы не выявлено.

Технологическая схема производства комплексных магнийсодержащих удобрений. На основании исследований, представленных в четвертой главе, разработана гибкая ресурсосберегающая технология получения многокомпонентных магнийсодержащих удобрений с использованием различных видов фосфатного и магнийсодержащего сырья, которая легла в основу разработанных с участием диссертанта «Исходных данных проекта реконструкции цехов по производству комплексных NPK удобрений (ЦДС, ЦГА, ЦССМУ) с увеличением мощности до 940 тыс. тонн натуре в год», которые приняты к внедрению на ГХЗ. Технологическая схема состоит из следующих основных стадий: прием сырья в цех; разложение исходного сырья с получением фос-



1 – ленточный транспортер; 2 – бункер доломита; 3 – весовой дозатор доломита; 4 – напорный бак маточного раствора; 5 – расходомеры; 6 – смеситель; 7 – напорный бак серной кислоты; 8 – напорный бак промывных вод; 9 – смеситель; 10 – реакторы; 11 – маточный вакуум-фильтр; 12 – вакуум-сепараторы; 13 – сборник основного фильтрата; 14 – сборники промывных вод; 15 – кристаллизатор; 16 – центрифуга; 17 – ленточный питатель; 18 – труба-сушилка; 19 – ленточный транспортер; 20 – циклон; 21 – скруббер; 22 – сборник; 23 – циркуляционный насос; 24 – вентилятор; 25 – калорифер; 26 – сборник маточного раствора; 27 – насос; 28 – емкость приготовления флокулянта; 29 – водяной холодильник; 30 – машина холодильная; 31 – сепаратор

Рисунок 6. – Принципиальная технологическая схема получения сульфата магния из доломита

форнокислой суспензии; нейтрализация фосфорнокислой суспензии в трубчатом реакторе; гранулирование и сушка продукта в аппарате БГС; ввод азот- и калийсодержащих реагентов. Предусматривается два варианта ввода магнийсодержащих компонентов. В случае использования доломита он подается в третий реактор каскада, а при использовании сульфата магния – по тракту ретура непосредственно в аппарат БГС.

Разработанная технология обеспечивает расширение ассортимента выпускаемых марок комплексных магнийсодержащих удобрений пролонгированного действия с улучшенными физическими свойствами, а также оптимизацию расхода фосфатного сырья при значительном снижении объемов образующихся твердых отходов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Установлено, что наличие в доломите значительного количества карбонатов, а также мелкодисперсного нерастворимого осадка приводит к его флотации в состав пенного продукта на стадии разложения, значительному снижению скорости фильтрации и загрязнению целевого продукта. Определены условия интенсификации процесса фильтрации путем введения доломита в виде суспензии, предварительно обработанной комбинацией реагентов, включающих анионный флокулянт марки Praesto1 2515 в количестве 0,5–0,6 кг/т и пеногаситель NovoFoam 6015 в количестве 4–5 кг/т, обеспечивающие увеличение скорости фильтрации в 5–10 раз и получение чистых концентрированных растворов сульфата магния, пригодных для получения бесхлорного водорастворимого удобрения [19, 20, 31].

2. На основании изучения влияния соединений магния, в частности карбонатов и силикатов, на процесс кислотного разложения фосфатного сырья, состав и физико-химические свойства образующихся осадков доказано, что присутствие в фосфатном сырье силикатов магния, а также образование при кислотном разложении гелеобразных кремниевых кислот, пассивирующих кристаллы сульфата кальция, приводит к ограничению их роста, замедлению скорости превращения полугидрата в гипс и ухудшению процесса фильтрации суспензии [1, 4, 9, 15, 16, 21, 25].

3. Получены новые научные данные о реологических свойствах фосфорнокислых суспензий и промежуточных продуктов, образующихся на различных стадиях при получении комплексных минеральных удобрений, что позволило обосновать оптимальные условия и способы введения азот- и калийсодержащих компонентов в технологический процесс. В частности, введение карбамида в

фосфорнокислую суспензию обеспечивает снижение вязкости и предела текучести на 30%. Доказана возможность частичного введения хлорида калия (до 50% от общего количества) в аммонизированную суспензию в интервале pH 3,0–3,5 без потери ее текучести и подвижности [2, 3, 7, 18, 22, 24, 28].

4. В результате изучения стадий гранулирования и сушки при получении комплексных удобрений на основе кислотного разложения фосфатного сырья с введением карбамида в качестве азотсодержащего компонента доказано образование двойных сульфатов кальция-аммония и двойных полифосфатов кальция-аммония с переменным соотношением кальция и аммония, что обеспечивает возможность получение удобрений с регулируемым содержанием водорастворимых, лимоннорастворимых и полимерных форм фосфора [5, 6, 13, 29].

5. Получены новые научные данные о химических процессах, протекающих при нагревании в многокомпонентных системах: $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Установлено, что введение карбамида значительно влияет на распределение соотношения между орто- и полиформами. Содержание полифосфатов возрастает до 90% от общего содержания фосфора, причем образование полифосфатов в присутствии карбамида происходит при более низких температурах (90–95°C) по сравнению с известными литературными данными. Кроме того, карбамид, присутствующий в составе аддукта – фосфата карбамида – в большей степени способствует образованию полиформ, чем свободный карбамид [6, 8, 10, 14, 30].

Рекомендации по практическому использованию результатов

1. Разработана энергосберегающая безупрочная технология получения сульфата магния на основе доломита, обеспечивающая получение продукта высокого качества с более низкой себестоимостью по сравнению с импортными аналогами. Опытно-промышленные испытания, проведенные на ГХЗ, полностью подтвердили возможность осуществления разработанного способа получения однокомпонентного магнийсодержащего удобрения – сульфата магния, соответствующего ТУ 2141-016-32496445-00, с использованием отечественного магнийсодержащего сырья – доломита [19, 20, 31, 36].

2. Агрохимические испытания опытной партии сульфата магния, проводимые в условиях открытого грунта, а также в теплицах РУП «Институт овощеводства» подтвердили высокую эффективность разработанного удобрения. Агрохимическая эффективность применения питательных растворов, приготовленных на основе полученного удобрения, в системах капиллярного полива в закрытых теплицах находится на уровне питательных растворов, приготовлен-

ных на основе аналогичных импортных удобрений. При этом какого-либо негативного влияния на работу капиллярной системы не выявлено.

3. Результаты исследований и опытно-промышленных испытаний явились основой разработанных с участием диссертанта «Исходных данных на проектно-сметную документацию для производства сульфата магния мощностью 7000 тонн в год», которые приняты к внедрению на ГХЗ.

4. Разработана гибкая ресурсосберегающая технология получения многокомпонентных магнийсодержащих удобрений с использованием различных видов фосфатного и магнийсодержащего сырья, которая легла в основу разработанных с участием диссертанта «Исходных данных проекта реконструкции цехов по производству комплексных NPK удобрений (ЦДС, ЦГА, ЦССМУ) с увеличением мощности до 940 тыс. тонн натуре в год», принятых к внедрению на ГХЗ [1, 5, 11, 12, 17, 21–23, 25–27, 32–35].

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах

1. Малоотходная технология получения новых видов серосодержащих комплексных NPKS удобрений / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, Г. Х. Черчес, А. Н. Гаврилюк // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 3–8.
2. Влияние карбамида на процесс сернокислотного разложения фосфатного сырья в незагустевающих суспензиях при получении комплексных удобрений / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, Г. Х. Черчес, А. Н. Гаврилюк // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – Вып. 2. – С. 200–206.
3. Исследование влияния карбамида на процесс разложения фосфорита фосфорной кислотой / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, Г. Х. Черчес, А. Н. Гаврилюк // Труды БГТУ. Сер. III. Химическая технология неорган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 65–71.
4. Физико-химические особенности кислотного разложения Сирийских фосфоритов и фосфоритов Каратау / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, Г. Х. Черчес, А. Н. Гаврилюк // Труды БГТУ. Сер. III. Химическая технология неорган. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 98–102.
5. Дормешкин, О. Б. Исследование состава продукции ОАО «Гомельский химический завод», экспортируемой в страны Европейского союза, в соответствии с требованиями регламента REACH / О. Б. Дормешкин, Г. Х. Черчес, А. Н. Гаврилюк // Труды БГТУ. Сер. III. Химическая технология неорган. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 92–97.

6. Исследование химических превращений, протекающих при нагревании в системах: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, Г. Х. Черчес, А. Н. Гаврилюк // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2010. – № 3. – С. 98–106.
7. Влияние азотсодержащих компонентов на фазовый состав и физико-механические свойства NP- и NPK-удобрений / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, Г. Х. Черчес, А. Н. Гаврилюк // Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. – 2011. – № 3 (141). – С. 137–140.
8. Химические превращения, протекающие при нагревании в системах, включающих фосфат карбамида: $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, Г. Х. Черчес, А. Н. Гаврилюк // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2012. – № 1. – С. 113–120.
9. Dormeshkin O. V. Influence of certain types of phosphate raw materials on the technological process of production extraction phosphoric acid and complex fertilizers / O. V. Dormeshkin, A. N. Gavriilyuk, G. H. Cherches // Proceedings of BSTU. Chemistry and technology of inorganic substences. – 2013. – No. 3. – P. 67–72.

Статьи в других научных журналах

10. Dormeshkin O. Features of chemical transformations in the multicomponent urea containing systems in complex fertilizers manufacture / O. Dormeshkin, A. Hauryliuk // 2nd International Academic Congress «Fundamental and Applied Studies in America, Europe, Asia and Africa». New York, USA, 27 september 2014. – 2014. – V. II. – P. 33–39.

Материалы конференций

11. Новые ресурсосберегающие технологии получения комплексных удобрений / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, Г. Х. Черчес, А. Н. Гаврилюк // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы докладов Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 16–18 нояб. 2005 г. / Бел. гос. техн. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2005. – С. 17–18.
12. Дормешкин, О. Б. Пути снижения техногенного воздействия производств фосфорных и комплексных удобрений на окружающую среду / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, А. Н. Гаврилюк // Техника и технология защиты окружающей среды: материалы докладов Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 5–7

дек. 2006 г. / Бел. гос. техн. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2006. – С. 91–93.

13. Исследование состава продукции ОАО «Гомельский химический завод», экспортируемой в страны ЕС и подлежащей регистрации в соответствии с регламентом REACH / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, Г. Х. Черчес, А. Н. Гаврилюк // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: мат. Межд. научн.-техн. конф., Минск, 19–20 нояб. 2008 г.: в 2 ч. / Бел. гос. техн. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2008. – Ч. 1. – С. 18–21.

14. Исследование химических превращений, протекающих при нагревании в системах, включающих компоненты комплексных удобрений / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, Г. Х. Черчес, А. Н. Гаврилюк // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: мат. Межд. научн.-техн. конф., Минск, 19–20 нояб. 2008 г.: в 2 ч. / Бел. гос. техн. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2008. – Ч. 1. – С. 82–85.

15. Физико-химические особенности кислотного разложения Ковдорского апатита / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, Г. Х. Черчес, А. Н. Гаврилюк // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: мат. Межд. научн.-техн. конф., Минск, 25–27 нояб. 2009 г.: в 2 ч. / Бел. гос. техн. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2009. – Ч. 1. – С. 234–237.

16. Влияние состава фосфатного сырья на условия кристаллизации сульфата кальция при кислотном разложении / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, Г. Х. Черчес, А. Н. Гаврилюк // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: мат. Межд. научн.-техн. конф., Минск, 25–27 ноября 2009 г.: в 2 ч. / Бел. гос. техн. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2009. – Ч. 1. – С. 359–362.

17. Дормешкин, О. Б. Пути снижения техногенного воздействия в производстве фосфорсодержащих комплексных удобрений / О. Б. Дормешкин, А. Н. Гаврилюк // Регионы в условиях неустойчивого развития: материалы междунар. науч.-практ. конф. «Вопросы дальнейшего развития регионов России в условиях мирового финансового кризиса», Шарья, 23–25 апр. 2009 г.: в 2 т. / Шарьинский ф-л ГОУ ВПО «Костромской гос. ун-т им. Н. А. Некрасова»; сост.: А. М. Базанков, И. Г. Криницын, А. П. Липаев – Шарья, 2009. – Т. 2. – С. 51–53.

18. Исследование влияния карбамида на растворимость в системе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ / Г. Х. Черчес, Н. И. Воробьев, О. Б. Дормешкин, А. Н. Гаврилюк // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск,

24-26 ноября 2010 г.: в 2 ч. / Бел. гос. техн. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2010. – Ч. 2. – С. 83-86.

19. Получения сульфата магния на основе доломита / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, Г. Х. Черчес, А. Н. Гаврилюк // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: Материалы междунар. науч.-техн. конф. Минск, 22–23 нояб. 2012 г.: в 2 ч. / Бел. гос. техн. ун-т; редкол.: И. А. Левицкий [и др.]. – Минск, 2012. – Ч. 1. – С. 126–129.

20. Получения бесхлорных водорастворимых комплексных удобрений на основе технических продуктов / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, В. И. Шатило, Д. М. Новик, А. Н. Гаврилюк // Развитие науки, образования и культуры независимого Казахстана в условиях глобальных вызовов современности: труды междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 70-летию Южно-Казахстанского гос. ун-та им. М. Ауэзова, Шымкент, 2013 г. / Южно-Казахстанский гос. ун-т им. М. Ауэзова; редкол.: Ж. Ү. Мырхалыков [и др.]. – Шымкент, 2013 г. – С. 17–21.

Тезисы докладов

21. Миськов, Е. М. Разработка гибкой ресурсосберегающей технологии получения комплексных NPK удобрений / Е. М. Миськов, А. Н. Гаврилюк // Новые материалы и технологии их переработки: тез. докл. VII Респ. студ. науч.-техн. конф., посвящ. 80-летию профессора доктора технических наук В. И. Беляева, Минск, 25–27 апреля 2006 г. / Бел. нац. техн. ун-т; раб. группа: Е. Б. Ложечников [и др.]. – Минск, 2006. – С. 267–269.

22. Гаврилюк, А. Н. Разработка гибкой ресурсосберегающей технологии получения комплексных удобрений на основе карбамид-суперфосфатных систем / А. Н. Гаврилюк // Тез. докл. шестидесятой науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов, посвящ. 1000-летию Ярославля, Ярославль, 25 апр. 2007 г. / Ярославский гос. техн. ун-т; редкол.: И. Г. Абрамов [и др.]. – Ярославль, 2007. – С. 140.

23. Новые ресурсосберегающие технологии комплексных серосодержащих NPK и NPKS удобрений / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, Г. Х. Черчес, А. Н. Гаврилюк // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Москва, 23–28 сент. 2007 г.: в 5 томах. / Рос. хим.-техн. ун-т им. Д. И. Менделеева; оргком.: Ю. С. Осипов [и др.]. – Москва, 2007. – Т. 3. – С. 52.

24. Гаврилюк, А. Н. Особенности кислотного разложения фосфатного сырья в присутствии карбамида / А. Н. Гаврилюк, А. А. Менделева // Сб. тез. докл. I Междунар. (III Всеукраинской) конф. студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии, Киев, 23–25 апреля 2008 г. / НТУУ КПИ; сост. А. В. Гайдай. – Киев, 2008. – С. 208.

25. Гаврилюк, А. Н. Особенности сернокислотного разложения Сирийских фосфоритов и фосфоритов Каратау / А. Н. Гаврилюк, А. А. Менделева // Сб. тез. докл. II Междунар. (IV Всеукраинской) конф. студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии, Киев, 22–24 апр. 2009 г. / НТУУ КПИ; сост. А. В. Гайдай. – Киев, 2009. – С. 36.
26. Гаврилюк, А. Н. Ресурсосберегающая технология производства новых видов серосодержащих комплексных NPKS удобрений / А. Н. Гаврилюк, О. Б. Дормешкин // Конкурс проектов молодых ученых: тез. докл., посвящ. 175-летию со дня рождения Д. И. Менделеева, Москва, 29 сентября 2009 г. / ЦВК «Экспоцентр». – Москва, 2009. – С. 11–12.
27. Гаврилюк, А. Н. Ресурсосберегающая технология производства новых видов серосодержащих комплексных NPKS удобрений / А. Н. Гаврилюк, О. Б. Дормешкин // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: сб. тез. докл. I Междунар. конф. российского хим. общества им. Д. И. Менделеева, Москва, 29–30 сент. 2009 г. / РХТУ им. Д. И. Менделеева; редкол.: П. Д. Саркисов [и др.]. – Москва, 2009. – С. 14–15.
28. Дормешкин, О. Б. Растворимость в системе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ в присутствии карбамида / О. Б. Дормешкин, Г. Х. Черчес, А. Н. Гаврилюк // Тез. докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Волгоград, 25–30 сент. 2011 г.: в 4 т. / ВолгГТУ; оргком.: С. М. Алдошин [и др.]. – Волгоград, 2011. – Т. 2. – С. 275.
29. Дормешкин, О. Б. Влияние карбамида на химизм процессов, протекающих при сушке карбамидсодержащих комплексных удобрений / О. Б. Дормешкин, Г. Х. Черчес, А. Н. Гаврилюк // тез. докл. IV Всерос. конф. по химической технологии ХТ'12, Москва, 18–23 марта 2012 г.: в 4 т. / ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН. – Москва, 2012. – Т. 1. – С. 149–151.
30. Исследование химических превращений, протекающих на стадиях сушки и грануляции при получении смешанных и сложно-смешанных удобрений / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, Г. Х. Черчес, А. Н. Гаврилюк // Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем: Збірник наук. праць VI Міжнарод. наук.-техн. конф., Одеса, 9–13 вересня 2013 р.: у 2 т. / Одеський нац. політехн. ун-т; відп. ред.: В. Я. Кожухар. – Одесса, 2013 г. – Т. 1. – С. 77–79.
31. Безотходные технологии получения водорастворимых бесхлорных удобрений на основе технических продуктов / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, В. И. Шатило, Д. М. Новик, А. Н. Гаврилюк // Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем: Збірник наук. праць VI Міжнарод. наук.-техн. конф., Одеса, 9–13 вересня 2013 р.: у 2 т. / Одеський нац. політехн. ун-т; відп. ред.: В. Я. Кожухар. – Одесса, 2013 г. – Т. 2. – С. 89–90.

Патенты

32. Способ получения сложно-смешанного удобрения: пат. 10656 Респ. Беларусь, МПК С 05 G 1/00 / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, А. Н. Гаврилюк, В. Е. Первинкин, А. А. Людков, С. Н. Середа, Н. Н. Сеген, В. Г. Казак, Н. М. Бризицкая, А. С. Малявин; заявители УО «Белорусский государственный технологический университет», ОАО «Гомельский химический завод». – № а20060376; заявл. 20.04.06; опубл. 30.12.07 // Официальный бюл. / Нац. центр интеллектуал. собственности. – 2008. – № 3. – С. 99.

33. Способ получения аммонизированного гранулированного суперфосфата: пат. 11210 Респ. Беларусь, МПК С 05 В 1/00 / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, А. Н. Гаврилюк, В. Е. Первинкин, А. А. Людков, А. М. Козлова, Н. Н. Сеген, В. Г. Казак, Н. М. Бризицкая, А. С. Малявин; заявители УО «Белорусский государственный технологический университет», ОАО «Гомельский химический завод». – № а20060547; заявл. 02.06.06; опубл. 28.02.08 // Официальный бюл. / Нац. центр интеллектуал. собственности. – 2008. – № 5. – С. 86.

34. Способ получения сложно-смешанного удобрения: пат. 12701 Респ. Беларусь, МПК С 05 G 1/00 / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, А. Н. Гаврилюк, А. А. Менделева, В. Е. Первинкин, Н. Н. Сеген; заявитель УО «Белорусский государственный технологический университет». – № а20081189; заявл. 19.09.08; зарегист. 25.09.09 // Официальный бюл. / Нац. центр интеллектуал. собственности. – 2009. – № 6. – С. 85.

35. Способ получения аммонизированного гранулированного суперфосфата: пат. 12834 Респ. Беларусь, МПК С 05 В 1/00 / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, А. Н. Гаврилюк, А. А. Менделева, В. Е. Первинкин, А. А. Людков, Н. Н. Сеген; заявитель УО «Белорусский государственный технологический университет». – № а20081404; заявл. 06.11.08; зарегист. 04.11.09 // Официальный бюл. / Нац. центр интеллектуал. собственности. – 2009. – № 1. – С. 90.

36. Способ получения сульфата магния: пат. 18888 Респ. Беларусь, МПК С 01F 5/40 / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, А. Н. Гаврилюк, Г. Х. Черчес, В. Е. Первинкин, А. А. Людков, И. Е. Подшивалова, Г. М. Бойко, Д. В. Черняков; заявители УО «Белорусский государственный технологический университет», ОАО «Гомельский химический завод». – № а20121312; заявл. 18.09.12; опубл. 30.04.14 // Официальный бюл. / Нац. центр интеллектуал. собственности. – 2014. – № 6. – С. 94.

РЭЗІЮМЭ

Гаўрылюк Андрэй Мікалаевіч

Атрыманне простых і комплексных магнійзмяшчальных угнаенняў з выкарыстаннем рэспубліканскай сыравіннай базы

Ключавыя словы: сульфат магнію, магнійзмяшчальныя ўгнаенні, комплексныя ўгнаенні, карбамід, даламіт, тэхналогія, канверсійныя працэсы, рэалагічныя ўласцівасці.

Мэта работы – распрацоўка навуковых асноў і стварэнне новых энерга- і рэсурсазберагальных тэхналогій атрымання адно- і шматкампанентных магнійзмяшчальных угнаенняў з выкарыстаннем айчыннай сыравіннай базы.

Метады даследавання – хімічны аналіз, спектрафотаметрыя, рэнтгена-фазавы і ІЧ-спектральныя аналізы, сканіруючая электронная мікраскапія, дэрыватаграфія, рэалогія.

Атрыманыя вынікі і іх навізна:

Вызначаны заканамернасці і тэхналагічны рэжым працэсу сернакіслотнага раскладання даламіту, стадыі фільтрацыі і крышталізацыі, што забяспечвае атрыманне чыстых раствораў сульфату магнію і стварэнне на іх аснове аднакампанентнага водарастваральнага ўгнаення, а таксама выдаленне стадыі выпарвання матачных раствораў.

Даследаваны ўплыў злучэнняў магнію (карбанатаў, сілікатаў), а таксама асобных тэхналагічных параметраў на працэс кіслотнага раскладання розных відаў фасфатнай сыравіны ў незагушчальных суспензіях, састаў і фізіка-хімічныя ўласцівасці ўтвораных асадкаў.

Ажыццёўлена тэарэтычнае і эксперыментальнае абгрунтаванне ролі карбаміду ў працэсах абменнага ўзаемадзеяння, што праходзяць пры награванні на стадыях гранулявання і сушкі ў шматкампанентных сістэмах, якія ўтвараюцца пры атрыманні комплексных угнаенняў.

Даследаваны фазавы і хімічны саставы, структура-механічныя і рэалагічныя ўласцівасці суспензій, прамежкавых і канчатковых прадуктаў, што ўтвараюцца на асобных стадыях атрымання комплексных угнаенняў на базе кіслотнага раскладання фасфатнай сыравіны ў незагушчальных суспензіях.

Распрацаваны новыя рэсурса- і энергазберагальныя тэхналогіі атрымання адно- і шматкампанентных магнійзмяшчальных угнаенняў на аснове водна-салявых сістэм, што ўтвараюцца ў выніку кіслотнага раскладання розных відаў фосфар- і магнійзмяшчальнай сыравіны.

Рэкамендацыі па выкарыстанні: ажыццёўлены даследна-прамысловыя выпрабаванні тэхналогій і аграхімічныя выпрабаванні даследнай партыі прадукту, па выніках якіх тэхналогіі прыняты да ўкаранення на ААТ «Гомельскі хімічны завод».

Галіна выкарыстання – вытворчасць мінеральных угнаенняў.

РЕЗЮМЕ

Гаврилюк Андрей Николаевич

Получение простых и комплексных магнийсодержащих удобрений с использованием республиканской сырьевой базы

Ключевые слова: сульфат магния, магнийсодержащие удобрения, комплексные удобрения, карбамид, доломит, технология, конверсионные процессы, реологические свойства.

Цель работы – разработка научных основ и создание новых энерго- и ресурсосберегающих технологий получения одно- и многокомпонентных магнийсодержащих удобрений с применением отечественной сырьевой базы.

Методы исследования – химический анализ, спектрофотометрия, рентгенофазовый и ИК-спектральный анализы, сканирующая электронная микроскопия, дериватография, реология.

Полученные результаты и их новизна:

Установлены закономерности и технологический режим процесса сернокислотного разложения доломита, стадий фильтрации и кристаллизации, обеспечивающий образование чистых растворов сульфата магния и получение на их основе однокомпонентного водорастворимого удобрения, а также исключение стадии упарки маточных растворов.

Изучено влияние соединений магния (карбонатов, силикатов), а также отдельных технологических параметров на процесс кислотного разложения различных видов фосфатного сырья в незагустевающих суспензиях, состав и физико-химические свойства образующихся осадков.

Осуществлено теоретическое и экспериментальное обоснование роли карбамида в процессах обменного взаимодействия, протекающих при нагревании на стадиях гранулирования и сушки в многокомпонентных системах, образующихся при получении комплексных удобрений.

Изучены фазовый и химический составы, структурно-механические и реологические свойства суспензий, промежуточных и конечных продуктов, образующихся на отдельных стадиях получения комплексных удобрений на основе кислотного разложения фосфатного сырья в незагустевающих суспензиях.

Разработаны новые ресурсо- и энергосберегающие технологии получения одно- и многокомпонентных магнийсодержащих удобрений на основе водно-солевых систем, образующихся в результате кислотного разложения различных видов фосфор- и магнийсодержащего сырья.

Рекомендации по использованию: осуществлены опытно-промышленные испытания технологий и агрохимические испытания опытной партии продукта, по результатам которых технологии приняты к внедрению на ОАО «Гомельский химический завод».

Область применения – производство минеральных удобрений.

SUMMARY

Hauryliuk Andrei Nikolaevich

The receiving of simple and complex magnesium containing compound fertilizers using republican source of raw materials

Keywords: magnesium sulfate, magnesium containing fertilizers, complex fertilizers, urea, dolomite, technology, conversion processes, rheological properties.

The aim of the study – the development of scientific bases and the creation of new energy and resource saving technologies for the production of single- and multi-component magnesium containing fertilizers with the use of domestic raw materials.

Research methods – chemical analysis, spectrophotometry, X-ray diffraction and IR spectral analyzes, scanning electronic microscopy, derivatography, rheology.

The results obtained and their novelty:

The regularities and technological conditions of the process of sulfuric acid decomposition of dolomite, the stages of filtration and crystallization, which provide the creation of pure solutions of magnesium sulfate and reception on their basis of the single component water-soluble fertilizer are studied, as well as the exclusion stage of evaporation of magnesium sulfate concentrated solutions.

The effect of attendance of magnesium compounds (carbonates, silicates), as well as individual technological parameters of the process of acid decomposition of different types of phosphate raw materials in moving suspensions, composition and physical and chemical properties of the produced precipitation are examined.

The theoretical and experimental study of the urea role in the processes of the exchange interaction occurring when heated in stages granulating and drying in multicomponent systems formed during the production of complex fertilizers was carried out.

The phase and chemical composition, the structural, mechanical and rheological properties of suspensions, intermediate and end products produced in the individual stages during receiving the complex fertilizers on the basis of the acid decomposition of phosphate raw materials in moving suspensions were studied.

The new resources and energy saving technology of production of single- and multicomponent magnesium containing fertilizers on the basis of water-salt systems resulting of acid decomposition of different types of phosphorus and magnesium containing raw materials are developed.

Industrial application: pilot testing technology and agrochemical tests of the experimental batch of the product are implemented; according to the results, the technologies are adopted for implementation at JSC "Gomel Chemical Plant".

The sphere of application – production of mineral fertilizers.

Научное издание

Гаврилюк Андрей Николаевич

**ПОЛУЧЕНИЕ ПРОСТЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ
МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ УДОБРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ОТЕЧЕСТВЕННОЙ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ

Ответственный за выпуск А. Н. Гаврилюк

Подписано в печать 27.07.2015. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,7. Уч.-изд. л. 1,8.
Тираж 60 экз. Заказ 343.

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
ЛП № 02330/12 от 30.12.2013.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.