

**ВИЗНАЧЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ
ДЛЯ НИЗЬКОСОРТНОЇ ФОСФАТНОЇ СИРОВИНИ УКРАЇНИ****Ю. І. Вецнер, А. С. Савенков, І. С. Білогур, І. М. Рищенко**Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002, Україна. E-mail: yivetsner@mail.ru

Україна здавна відома як один з найбільших виробників сільськогосподарської продукції, що пояснюється винятково сприятливими природно-кліматичними умовами, багатими ресурсами орних земель, серед яких значну частину займають високо родючі чорноземні ґрунти. Потенціал виробництва продукції рослинництва може бути реалізований лише через високу родючість ґрунтів, поліпшення їх функціональних властивостей. Найбільш дієвим фактором підвищення врожайів – є застосування мінеральних добрив. Мінеральні добрива – один з найбільш діючих засобів підвищення врожайності сільськогосподарських культур і впливу на їхню якість. Якщо найближчим часом не буде приділена особлива увага виробництву і реалізації фосфоровмісних добрив, врожайність сільськогосподарських культур катастрофічно зменшиться. В статті пропонується метод переробки азотно-кислотної витяжки, отриманої розкладанням вітчизняної фосфоровмісної сировини з низьким вмістом фосфору (V) оксиду нітратною кислотою, із залученням карбаміду. Визначені кінетичні параметри взаємодії карбаміду з азотно-кислотою витяжкою. Встановлено механізм взаємодії, та отримано ряд високоєфективних азот-фосфоровмісних добрив.

Ключові слова: низькосортна сировина, азотно-кислотна витяжка, карбамід, кінетика, добриво.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ДЛЯ НИЗКОСОРТНОГО ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ УКРАИНЫ****Ю. И. Вецнер, А. С. Савенков, И. С. Белогур, И. М. Рыщенко**Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина. E-mail: yivetsner@mail.ru

Украина издавна известна как один из крупнейших производителей сельскохозяйственной продукции, что объясняется исключительно благоприятными природно-климатическими условиями, богатыми ресурсами пахотных земель, среди которых значительную часть занимают высоко плодородные черноземные почвы. Потенциал производства продукции растениеводства может быть реализован только через высокое плодородие почв, улучшения их функциональных свойств. Наиболее действенным фактором повышения урожайности является применение минеральных удобрений. Минеральные удобрения – наиболее эффективный способ повышения урожайности сельскохозяйственных культур и влияния на их качество. Если в ближайшее время не будет уделено особое внимание производству и реализации фосфорсодержащих удобрений, урожайность сельскохозяйственных культур катастрофически уменьшится. В статье предлагается метод переработки азотно-кислотной вытяжки, полученной разложением отечественного фосфорсодержащего сырья с низким содержанием фосфора (V) оксида азотной кислотой, с использованием карбамида. Определены кинетические параметры взаимодействия карбамида с азотно-кислотной вытяжкой, полученной из сырья. Установлен механизм взаимодействия и получен ряд высокоэффективных азот-фосфорсодержащих удобрений.

Ключевые слова: низкосортное сырье, азотно-кислотная вытяжка, карбамид, кинетика, удобрение.

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. Застосування мінеральних добрив – один з головних важелів підвищення врожайності в сільському господарстві. Особливе значення мають азотні добрива. Нітроген – один з головних елементів мінерального живлення рослин, але його наявність в ґрунті недостатня для отримання високих і стабільних врожайів [1, 2].

У системі удобрення нітрогеном важливим є вибір форми нітрогену. Нітроген у складі добрив може бути в різних формах: амідна у ґрунті повинна розкластися спочатку до аміачної форми, а пізніше до нітратної. Засвоюється рослинами повільніше, ніж нітратна і аміачна. Це повільно діюча форма нітрогену. Чим вища температура, тим швидше працює амідна форма нітрогену. Позитивно впливає на зменшення акумуляції нітратів у рослині. Обов'язково загортати в ґрунт. Кращим нітратним добривом для основного внесення є карбамід, в якому нітроген перебуває в амідній формі і не вимивається в глиб ґрунту. Проте за низьких температур нітроген із карбаміду є важче доступним для рослин [3, 4].

Одноразове внесення карбаміду не повинно перевищувати 2,5 ц/га. Карбамід потрібно загортати в ґрунт, тому що втрати при поверхневому внесенні вищі на 20–30 %, ніж у селітри. При поверхневому внесенні NH_4NO_3 втрати азоту становлять 1–3 %, а $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – уже 20–30 %. При поверхневому внесенні карбаміду на сухий ґрунт без негайного загортання газоподібні втрати азоту у вигляді аміаку можуть сягати 30–50 % [5].

Тому споживання нітрогену рослинами значною мірою залежить від кількості фосфору. Так, нестача фосфору в перший період зростання негативно діє на метаболізм фосфору і нітрогену в кореневій системі рослин, із-за чого гальмується зростання коріння і вже потім, в період максимального зростання рослин, знижується вживання нітрогену ґрунтом із добрив. Забезпечення рослин фосфором, особливо на початковій стадії розвитку, необхідне для нормального функціонування фізіологічних ритмів впродовж всієї вегетації і формування високоякісного урожаю з достатнім накопиченням білкових сполук.

У ґрунтового розчині концентрація фосфат-іонів невелика - 0,05–1,0 міліграм/л. Концентрація іонів NO_3^- приблизно в 10–100 разів вище. Родючі ґрунти містять в приблизно 1000 кг/га фосфору. Але через процеси іммобілізації і мінералізації фосфору рослини, що постійно існують в ґрунтах, за рік засвоюють лише 5–25 кг/га цього елемента. Ґрунти багатьох районів України слабо забезпечені рухомих фосфором, який при відносно невеликих дозах внесення фосфоровмісних добрив (менше 12–15 кг P_2O_5 на 1 га посівів) знижує ефективність використання нітратних і калійних добрив [6, 7].

Згідно з нормативами, розробленими інститутом ґрунтознавства і агрохімії ім. О.Н. Соколовського Української академії аграрних наук, вносили в орні землі таку кількість фосфорних добрив: 2,2 млн.т (70 кг P_2O_5 /га) у 1995р., 2,6 млн.т (82 кг P_2O_5 /га) у 2000р. і 2,8 млн.т (89 кг P_2O_5 /га) у 2005р. Слід зазначити, що при відсутності або нестачі в ґрунті фосфору значно знижується ефективність дії калійних та азотних добрив.

Враховуючи це виробництво фосфорних добрив необхідно розвивати такими темпами, які б випереджали виробництво азотних і калійних добрив.

Максимальних обсяг виробництва фосфоровмісних добрив (1739 тис. т P_2O_5) Україна досягла в 1987р. За об'ємом виробництва в 1990р. вона перевершила європейські країни (тис. т): Україна – 1648, Франція – 896,7, Румунія – 725,2, Італія – 691, Німеччина – 390,5.

За останнє десятиліття виробництво фосфоровмісних добрив в Україні різко скоротилося.

Всі заводи фосфорної промисловості України працювали раніше і продовжують працювати на привезеній фосфоровмісній сировині. Так, до 1996-1998рр. вони практично використовували тільки одну сировину - Хибінський апатитовий концентрат. Його подорожчання призвело до того, що добрива, які виробляються з апатиту, стали не конкурентноздатними [8]. Перед підприємствами було поставлено питання пошуку альтернативної фосфорної сировини.

Розвиток власної фосфатної сировинної бази і розробка перспективних технологій для переробки та застосування добрив на основі власної фосфатної сировини [9] є одним із стратегічно найперспективніших напрямків забезпечення України фосфатною сировиною а також NP добрива на основі карбаміду вельми актуальна проблема. Хоч фосфатні родовища України бідні за вмістом фосфору. Транспортні витрати при перевезенні сировини до переробних заводів забезпечують економічну доцільність їх розробки.

Мета роботи – розробити математичну модель процесу взаємодії карбаміду з азотно-кислотою витяжкою, яка дозволяє розрахувати технологічні параметри процесу і хімічний реактор, а також визначити область протікання процесу.

МАТЕРІАЛ ТА РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. Нам представляється, що таке добриво можна отримати на основі місцевих фосфоритів, наприклад, низькосортної руди Карпівського родовища Донецької області. Нами були проведені дослідження

взаємодії карбаміду з азотно-кислотою витяжкою, утвореною при азотно-кислотному-розкладанні низькосортної фосфатної сировини.

За допомогою (оптичної і електронної мікроскопії) встановили, що структура сировини нерівномірно зерниста, присутні призматичні кристали, а також прозорі кристалічні фосфати. Виділяються більш великі кристали апатиту, кальциту, глауконіту, кварцу, польових шпатів. Апатит має розміри кристалів 80 – 320 мкм. Зерна мають слабо-жовту коричневу окраску, згідно середньому показнику заломлення апатит має наступний склад $(\text{Ca}_5\text{PO}_4\text{CO}_3)(\text{OH},\text{F})$, частково присутні зерна карбонатгідроксилапатита $\text{Ca}_3(\text{PO}_4\text{CO}_3)_3(\text{OH})$. Глауконіт - $\text{K}(\text{Fe},\text{Al},\text{Mg})_2(\text{AlSiO}_{10})(\text{OH})_2$ - зерна ізометричні округлої форми від світло-зеленої до густо-зеленої окраски розміром 80–400 мкм максимум 560 мкм. Кварц знаходиться у вигляді кутових уламків, ізометричної та неправильної форми розміром 10–240 мкм. З польових шпатів розрізняються мікролін, ортоклаз, олігоклаз (плагіоклази). Кальцит утворює дрібні (4–8 мкм) зерна і агрегати. Спостерігаються органічні залишки (раковини, сферичні залишки, спікули), а також складні кальцити. Розмір раковин - до 450 мкм. В незначній кількості присутні: глиниста речовина (каолінит), магнетит, гематит, (зерна до 40мкм), флюорит, турмалін та інші акцесорні мінерали. Хімічний склад початкової сировини наступний (% мас.): SiO_2 29,0 – 37,2; Al_2O_3 3,39 – 6,36; Fe_2O_3 3,36 – 8,08; TiO_2 0,20 – 0,38; CaO 35,5 – 46,0; MgO 0,47 – 1,30; P_2O_5 8,4 – 9,1; Na_2O 0,06 – 0,13; K_2O 0,51 – 1,93; F 0,76 – 0,91.

В якості найбільш оптимальної технології переробки такої сировини у мінеральні добрива використовують кислотне розкладання [10]. В результаті чого фосфорний ангідрид переводиться у водорозчинну або засвоювану рослинами форму. Використання даної технології дає змогу не тільки використовувати хімічну енергію, а й залучити аніон кислоти в якості складової частини добрива у вигляді нітратів. При азотно-кислотному розкладанні всі цінні компоненти сировини (фосфор, нітроген, кальцій) повністю переходять до складу добрив. Такі добрива, зважаючи на відсутність баластних домішок, містять велику кількість поживних речовин. Тому азотно-кислотне розкладання фосфатів може бути віднесене до найбільш сучасних технологічних процесів, в яких здійснюється комплексне використання сировини [11].

Процес розкладання проводився в інтервалі температур (40–60°C), при цих умовах досягається ступінь вилучення P_2O_5 – 97–98 %. Концентрація нітратної кислоти для розкладання сировини складає 54–58% HNO_3 . При розкладанні сировини 56%-вою нітратною кислотою (норма витрати 110–120 % від стехіометричної) практично повне вилучення P_2O_5 досягається за 30 хвилин. Для порівняння, високоякісні фосфорити (Хібін, Каратау) норма нітратної кислоти складала 105–108 %. Швидкість перемішування реакційної маси складала 80 – 250 об/хв.

В результаті азотно-кислотного розкладання фосфориту утворюється азотно-кислотна витяжка (АКВ), що складається з (%мас.): $[\text{HNO}_3]$ – 4–6, $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ – 12–

13, $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ – 40–46, $[\text{H}_2\text{O}]$ – 30–35, $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ – 2–3, $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]$ – 2–3, $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]$ – 1–2, $[\text{NaNO}_3]$ – 0,02–0,05, $[\text{KNO}_3]$ – 0,5–2, $[\text{H}_2\text{SiF}_6]$ – 0,3–0,5, а також шлам $[\text{SiO}_2]$ в перерахунку на оксид 10–15 % і в газову фазу виділяються CO_2 , HF , NO_x – 3–5 %.

Для перетворення АКВ у мінеральні добрива було вирішено провести обробку останньої карбамідом, оскільки карбамід має здатність утворювати комплексні з'єднання з неорганічними кислотами та солями.

Азотно-кислотну витяжку обробляли карбамідом при різних співвідношеннях $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$: АКВ, внаслідок чого отримали тверді добрива. В отриманих добривах, за допомогою рентгеноструктурного аналізу, встановлено фазовий склад. Результати аналізу підтвердили існування тих же самих сполук, що і при обробці карбамідом апатитового концентрату. Дифрактограму добрив представлено на рис. 1.

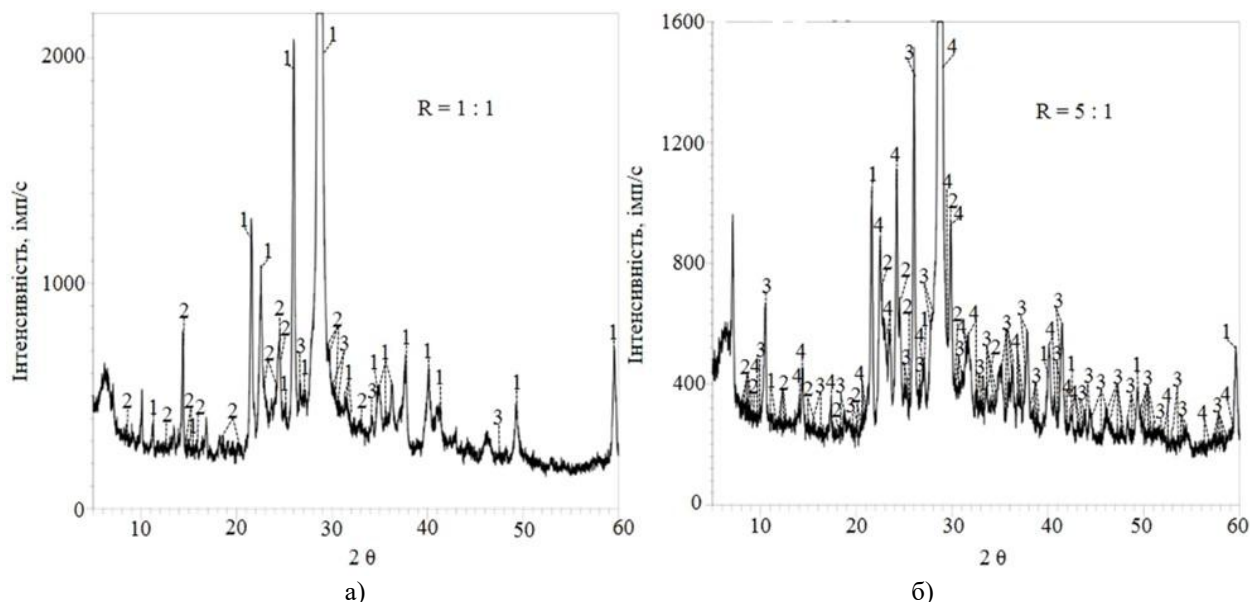
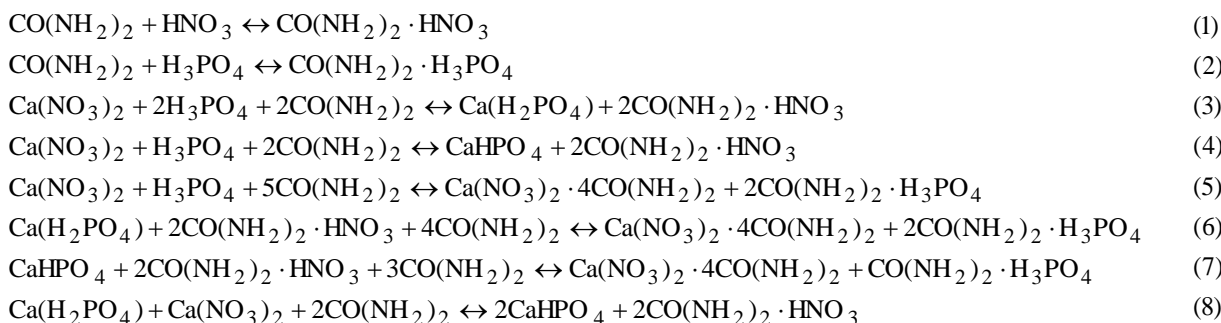


Рисунок 1 – Дифрактограма добрива, отриманого взаємодією карбаміду з азотно-кислотою витяжкою:
 а) при співвідношенні 1:1, де 1– $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$; 2– $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; 3– CaHPO_4 ;
 б) при співвідношенні 5:1, де 1– $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$; 2– $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; 3– $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$; 4– $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Згідно представленої дифрактограмі видно, що залежно від співвідношення $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$: АКВ змінюється склад отриманих добрив. Так, якщо при співвідношенні 1:1 добриво складається переважно з нітрату карбаміду та монокальційфосфату, то вже при співвідношенні 5:1 добриво є комплексним і

містить переважно фосфат карбаміду та тетракарбамідкальційнітрат та домішки у вигляді монокальційфосфату та нітрату карбаміду.

Термодинамічні дослідження показали, що при обробці карбамідом продуктів азотно-кислотного розкладання протікають реакції [12]:



Однією з поставлених завдань є розроблення кінетичної моделі процесу, яка дозволяє розрахувати технологічні параметри процесу і хімічний реактор розкладу в залежності від заданої продуктивності та властивостей сировини, та визначення області протікання процесу. Знайдені константи швидкості процесу, енергії активації, що підтверджує залежність швидкості процесу від процесів масообміну.

Нами досліджено швидкість взаємодії азотно-кислотної витяжки карбамідом при мольному спів-

відношенні $R = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 : \text{АКВ} = (0,5-5) : 1$, при температурних межах від 298 до 373 К, швидкість обертів мішалки від 80 до 250 об/хв. Експеримент проводили протягом: 5, 10, 15, 30, 45, 60 хв. Через певні відрізки часу відбирали пробу, яка аналізувалась на вміст CaO хімічними методами. Одержані наступні експериментальні склади розчинів системи $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaHPO}_4 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ дані представлено в табл. 1.

Таблиця 1 – Склад твердої фази системи $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{--CaHPO}_4\text{--CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{HNO}_3\text{--CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_3\text{PO}_4\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Склад твердої фази, % мас.					Співвідношення $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 : \text{H}_3\text{PO}_4$	Тверда фаза
у перерахунку на суху речовину						
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	CaHPO_4	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{HNO}_3$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$	$4\text{CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$		
Температура 298К						
4,8	1,6	93,6			0,5:1	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{--CaHPO}_4\text{--CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{HNO}_3$
15,1	2,2	69,1	-		1:1	Те ж
22,7	3,24	62	-	-	2:1	Те ж
24,43	3,55	57,39	-	-	3:1	Те ж
20,1	-	26,2	21,3	45,1	4:1	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_3\text{PO}_4\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{--Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{--CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{HNO}_3$
14,78		10,49	27,38	47,25	5:1	Те ж
Температура 313 К						
14,58	7,29	78,13			0,5:1	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{--CaHPO}_4\text{--CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{HNO}_3$
16,21	4,4	66,3	-		1:1	Те ж
19,49	1,94	47,8	-	-	2:1	Те ж
20,0	1,5	36,8	-	-	3:1	Те ж
11,36	-	20,0	21,6	47,9	4:1	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_3\text{PO}_4\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{--Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{--CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{HNO}_3$
8,0		12,46	25,44	50,0	5:1	Те ж
Температура 343 К						
17,66	5,42	76,92			0,5:1	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{--CaHPO}_4\text{--CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{HNO}_3$
24,74	3,07	61,79	-		1:1	Те ж
18,9	1,63	43,4	-	-	2:1	Те ж
11,16	0,89	32,29	-	-	3:1	Те ж
3,9	-	20,0	20,63	59	4:1	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_3\text{PO}_4\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{--Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{--CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{HNO}_3$
1,79		12,87	23,21	61,67	5:1	Те ж
Температура 373К						
19,89	6,28	73,83			0,5:1	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{--CaHPO}_4\text{--CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{HNO}_3$
26,41	3,82	59,05	-		1:1	Те ж
20,0	2,67	33,8	-	-	2:1	Те ж
13,32	2,03	22,55	-	-	3:1	Те ж
5,0	-	14,3	17,0	75,0	4:1	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_3\text{PO}_4\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{--Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{--CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{HNO}_3$
2,0		11,76	20,39	65,82	5:1	Те ж

Для вибору оптимальної математичної моделі і визначення кінетичних параметрів процесу результати експериментальних досліджень нейтралізації азотно-кислотної витяжки карбамідом оброблено за допомогою розробленої програми Рунге-Куты зі стандартними елементами управління, яка має графічний інтерфейс і виведення результатів в якій здійснюється у вигляді масиву даних та графічних залежностей. Для описання процесу концентрування використовуються різноманітні математичні моделі

однаково справедливі стосовно досліджень взаємодії як в системі “тверде тіло – газ”, так і “тверде тіло-рідина”. Розроблені диференціальні рівняння на базі експериментальних даних, які представлені в табл.1. Початкові умови визначаємо згідно розрахунку матеріального балансу на 1т Карповської руди, за основу взято маршрути реакції (1–8). Диференціальні рівняння представлені на рис. 2. Отримані експериментальні данні послужили початковим масивом для обробки з використанням математичної програми.

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta \text{CO}(\text{NH}_2)_2}{\delta \tau} &= -k_1 \cdot y_1^{n_1} \cdot y_2^{n_2} - k_2 \cdot y_1^{n_1} \cdot y_4^{n_4} - k_5 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot 2 \cdot y_1^{n_1} - k_6 \cdot y_6^{n_6} \cdot y_9^{n_9} \cdot 2 \cdot y_1^{n_1} - \\
 &- k_7 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot 5 \cdot y_1^{n_1} - k_8 \cdot y_6^{n_6} \cdot 2 \cdot y_3^{n_3} \cdot y_1^{n_1} \cdot 4 - k_9 \cdot y_7^{n_7} \cdot 2 \cdot y_3^{n_3} \cdot y_1^{n_1} - k_3 \cdot y_9^{n_9} \cdot 2 \cdot y_4^{n_4} \cdot 2 \cdot y_1^{n_1} \\
 \frac{\delta \text{HNO}_3}{\delta \tau} &= -k_1 \cdot y_1^{n_1} \cdot y_2^{n_2} \\
 \frac{\delta \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3}{\delta \tau} &= k_1 \cdot y_1^{n_1} \cdot y_2^{n_2} + k_3 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot 2 \cdot y_1^{n_1} \cdot 2 + k_4 \cdot y_9^{n_9} \cdot 2 \cdot y_5^{n_5} + k_5 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot 2 \cdot y_1^{n_1} + \\
 &+ k_6 \cdot y_6^{n_6} \cdot y_9^{n_9} \cdot 2 \cdot y_1^{n_1} + k_8 \cdot y_6^{n_6} \cdot 2 \cdot y_3^{n_3} \cdot 4 \cdot y_1^{n_1} + k_9 \cdot y_7^{n_7} \cdot 2 \cdot y_3^{n_3} \cdot 3 \cdot y_1^{n_1} \\
 \frac{\delta \text{H}_3\text{PO}_4}{\delta \tau} &= -k_2 \cdot y_1^{n_1} \cdot y_4^{n_4} - k_3 \cdot y_9^{n_9} \cdot 2 \cdot y_4^{n_4} \cdot 2 \cdot y_1^{n_1} - k_5 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot 2 \cdot y_1^{n_1} - k_7 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot 5 \cdot y_1^{n_1} \\
 (f(i)) := \frac{\delta \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4}{\delta \tau} &= 1.63 \cdot k_2 \cdot y_1^{n_1} \cdot y_4^{n_4} + k_7 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot y_1^{n_1} \cdot 5 + k_8 \cdot y_6^{n_6} \cdot 2 \cdot y_3^{n_3} \cdot 4 \cdot y_1^{n_1} + \\
 &+ k_9 \cdot y_7^{n_7} \cdot 2 \cdot y_3^{n_3} \cdot 3 \cdot y_1^{n_1} - k_4 \cdot y_9^{n_9} \cdot 2 \cdot y_5^{n_5} \\
 \frac{\delta \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2}{\delta \tau} &= k_3 \cdot y_9^{n_9} \cdot 2 \cdot y_4^{n_4} \cdot 2 \cdot y_1^{n_1} + k_4 \cdot y_9^{n_9} \cdot 2 \cdot y_5^{n_5} - 0.1 \cdot k_6 \cdot y_6^{n_6} \cdot y_9^{n_9} \cdot 2 \cdot y_1^{n_1} - k_8 \cdot y_6^{n_6} \cdot 2 \cdot y_3^{n_3} \cdot 4 \cdot y_1^{n_1} \\
 \frac{\delta \text{CaHPO}_4}{\delta \tau} &= 0.001 \cdot k_5 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot 2 \cdot y_1^{n_1} + 0.01 \cdot k_6 \cdot y_9^{n_9} \cdot 2 \cdot y_1^{n_1} \cdot y_6^{n_6} - k_9 \cdot y_7^{n_7} \cdot 2 \cdot y_3^{n_3} \cdot 3 \cdot y_1^{n_1} \\
 \frac{\delta \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2}{\delta \tau} &= 5.5 \cdot k_7 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot 5 \cdot y_1^{n_1} + k_8 \cdot y_6^{n_6} \cdot 2 \cdot y_3^{n_3} \cdot 4 \cdot y_1^{n_1} + k_9 \cdot y_7^{n_7} \cdot 2 \cdot y_3^{n_3} \cdot 3 \cdot y_1^{n_1} \\
 \frac{\delta \text{Ca}(\text{NO}_3)_2}{\delta \tau} &= -k_3 \cdot y_9^{n_9} \cdot 2 \cdot y_4^{n_4} \cdot 2 \cdot y_1^{n_1} - 14.5 \cdot k_4 \cdot y_9^{n_9} \cdot 2 \cdot y_5^{n_5} - k_5 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot 2 \cdot y_1^{n_1} - k_6 \cdot y_6^{n_6} \cdot y_9^{n_9} \cdot 2 \cdot y_1^{n_1} - \\
 &- k_7 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot 5 \cdot y_1^{n_1}
 \end{aligned}$$

Рисунок 2 – Диференціальні рівняння

де $n_1 \dots n_9$ – порядок реакції відповідному компоненту; y_1, y_2, y_4, y_9 – початкова концентрація $\text{CO}(\text{NH}_2)_2, \text{HNO}_3, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ у розчині, моль/л; y_3, y_5, y_6, y_7, y_8 – кінцева концентрація $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3, \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4, \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{CaHPO}_4, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ у розчині; $k_1 \dots k_9$ – константа реакції по маршрутам реакцій взаємодії карбаміду з АКВ.

В результаті отримані залежності ступеня перетворення нітрату кальцію (в перерахунку на CaO) від тривалості ведення процесу, представлено на рис. 3. Як видно з приведених графічних залежностей збіжність даних дуже велика. Похибка не перевищує 3 %.

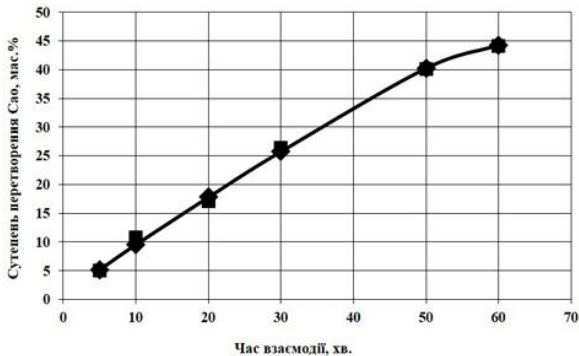


Рисунок 3 – Ступінь перетворення CaO від часу взаємодії, при умовах $R=5:1, N=80\text{об/хв}$

Для визначення енергії активації процесу утворення $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{CaHPO}_4, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2, \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3, \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ побудовано графік лінійної залежності логарифму константи швидкості від зворотної температури $\ln k=f(1/T)$, який представлено на рис. 4.

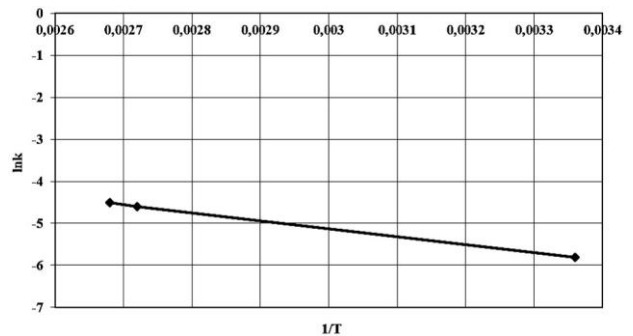


Рисунок 4 – Залежність логарифму константи швидкості від зворотної температури $\ln k=f(1/T)$

Представлені на рис. 4 залежності дозволяють зробити деякі висновки. По-перше, маємо пряму залежність, що зазначається на близькості значень коефіцієнтів перед аргументом у цих рівняннях. Відомо, що цей коефіцієнт пов'язаний з енергією активації хімічної реакції.

На основі розрахунків одержано емпіричне рівняння:

$$\ln k = 5,6017 - 1856,1 \cdot \frac{1}{T} \quad (9)$$

Звідки $E/R=1856,1, \ln k_0=5,6017$.

Тоді предекспоненціальний множник дорівнюватиме $k_0=270,8798 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{хв}^{-1}$, а енергія активації $E = 15,424 \text{ кДж/моль}$.

Розрахована константа швидкості залежності від температури, дані представлені в табл.2.

Таблиця 2 – Константа швидкості

R	Константа швидкості, $\text{моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{хв}^{-1}$		
	Температура, К		
	298	343	373
0,5:1	2,5808	2,6245	2,6482
1:1	2,29	2,43	2,51
2:1	1,8	2,035	2,21
3:1	1,33	1,65	1,95
4:1	0,83	1,29	1,74
5:1	0,4314	1,00064	1,5662

За допомогою рівняння 10 можливо розрахувати константу швидкості для оптимальної температури утворення солей (343 К), яка складатиме $k=1,2096 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{хв}^{-1}$. Ступінь вилучення нітрату кальцію за цих умов складатиме 44,9 %.

Одержане значення енергії активації свідчить про те, що процес утворення $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ з азотно-кислотої витяжки (АКВ) протікає в дифузійно-кінетичний (перехідний) області ($E=12,54-25,08 \text{ кДж/моль}$).

ВИСНОВОК. Отримана математична модель дозволяє розрахувати процес взаємодії азотно-кислотої витяжки з карбамідом в широкій зміні технологічних параметрів. Досліджені закономірності цього процесу можуть бути використані для обґрунтування технології отримання комплексних добрив на основі азотно-кислотного розкладання з використанням карбаміду.

ЛІТЕРАТУРА

1. Клименко Р.Н. Сравнительная характеристика сирийского фосфорита – сырья фосфоросодержащих минеральных удобрений // Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського. – 2010. – Вип. 5/2010 (64). – С. 159–162.

2. Можейко Ф.Ф. Технология обогащения фосфоритных руд Мстиславльського месторождения в республике Беларусь // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2006. – т.83, № 10. – С. 459–466.

3. Демиденко И.М., Янковский Н.А., Мельников Б.И. Производство аммиачной селитры и карбамида. – Горловка, 2007. – 363 с.

4. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л.Л. Технологія зв'язаного азоту. Під ред. О.Я. Лобойко – Х.: НТУ “ХПІ”, 2007. – 450 с.

5. Баранова Д.И., Баранова Н.И. Карбамид. Обзор современных технологий производства // Электронный научный журнал «Международный студенческий научный вестник». – Пенза, 2013. – 278 с.

6. Белогур И.С., Рыщенко И.М., Савенков А.С., Ратушная Л.Н. Потребность и реальность сельского хозяйства Украины в минеральных удобрениях // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2005. – №52. – С. 148–151.

7. Белогур И.С., Рыщенко И.М., Ратушная Л.Н., Савенков А.С. Исследование возможности кислотной переработки нетрадиционного фосфатного сырья // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2003. – № 11. – С. 115–118.

8. Белогур И.С., Рыщенко И.М., Савенков А.С., Вещнер Ю.И. Технология переработки фосфоритов Украины. // Вісник Національного технічного університету „Харківський політехнічний інститут”. Збірник наукових праць. Тематичний випуск „Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2007. – № 9. – 125 – С. 128.

9. Василенко Т.М. Экстракционная переработка фосфатной сировины гидросульфатами лужных металлов // Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського. – 2011. – Вип. 4/2011 (69). – С. 165–167.

10. Казак В.Г. Направления использования низкосортного фосфатного сырья в производстве фосфорных и фосфорсодержащих удобрений / Мир серы, N, P, и K. – М.: 2005. – Вып. № 1. – С. 13–17.

11. Вещнер Ю.И., Савенков А.С., Белогур И.С. Комплексні добрива із збіднених фосфоритів. Створення технологій отримання / Хімічна промисловість України. – 2014. – №5 (124). – С. 65–67.

12. Вещнер Ю.И., Савенков А.С., Белогур И.С. Термодинамическая оценка процесса взаимодействия карбамида с продуктами азотнокислотного разложения низкосортного фосфорита в технологии NP-удобрений / Вопросы химии и химической технологии. – № 1. – 2014. – С. 95–97.

RESEARCH OF KINETIC PARAMETERS FOR LOW-GRADE PHOSPHATE RAW MATERIALS OF UKRAINE

Yu. Vetsner, A. Savenkov, I. Belogur, I. Ryschenko

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"

vul. Frunze, 21, Kharkov, 61002, Ukraine. E-mail: yivetsner@mail.ru

The relevance of the work. Paper discusses a method of conversion acid extract obtained by the decomposition of domestic phosphate-based raw materials with low content of phosphorus (V) oxide with nitric acid, using urea. Ukraine has long been known as one of the largest producers of agricultural products, due to exceptionally favourable climatic conditions, rich resources of arable land, among which a considerable part is occupied by the highly fertile black soil. The potential for crop production can only be realized through high soil fertility and improving their functional properties. The most effective factor in increasing yields is the application of mineral fertilizers. Mineral fertilizers are the most effective way of increasing crop yields and impact on their quality. If in the near future we won't focus on the production and realize of phosphate fertilizers, crop yields will be catastrophically reduced.

The purpose of this work is to develop a mathematical model of the process of interaction of urea with nitric acid extract that allows you to calculate the process parameters and the chemical reactor, and also to define the field of the process.

Material and research results. With usage of the physical and chemical methods it was investigated the structure of the original phosphate. It was found that irregular granular, prismatic crystals are present, as well as transparent crystalline phosphates. Also are more large crystals of apatite, calcite, glauconite, quartz, and feldspars. The most appropriate method of processing of such raw materials is the decomposition of nitric acid. The result is a nitric acid extract of the following composition: (% wt.): $[\text{HNO}_3]$ – 4-6, $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ – 12-13, $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ – 40-46, $[\text{H}_2\text{O}]$ – 30-35, $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ – 2-3, $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]$ – 2-3, $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]$ – 1-2, $[\text{NaNO}_3]$ – 0,02-0,05, $[\text{KNO}_3]$ – 0,5-2, $[\text{H}_2\text{SiF}_6]$ – 0,3-0,5. We have conducted research on the interaction of nitric acid extraction with urea because of its ability to form complexes with inorganic acids and salts. In the resulting fertilizer set composition it was identified two types of fertilizer, wherein the content of the main components. Based on the data developed by the reaction of urea with nitric acid extract the first fertilizer is characterized by the predominance of $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ with admixtures of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ and CaHPO_4 , whereas for the second - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ with admixtures of $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ and $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. To select the optimal mathematical model and determine the kinetic parameters of the process a computer program was developed by differential equations. It is established that the process proceeds in a diffusion-kinetic region.

Conclusions. The mathematical model allows to calculate the interaction process of the nitric acid extraction with urea in a wide range of technological parameters. The studied regularities of this process can be used to predication the obtaining of complex fertilizers based on nitrogen-acid digestion with urea. References 12, tables 2, figures 4.

Key words: low-grade raw materials, nitric acid extract, urea, kinetic, fertilizer.

REFERENCES

1. Klimenko, R.N. (2010), "Comparative analysis of syrah phosphourites –the raw material of the phosphoric mineral fertilizers", *Transactions of Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University*, vol. 5, no.64, pp. 159–162.
2. Mozheyiko, F.F. (2006), "Technology concentration phosphorite ores of Mstislavskogo mineral deposit in republic Belarus", *Chemical industry*, vol. 83, no. 10, pp. 459–466.
3. Demidenko, I.M., Yankovskiy, N.A., Melnikov, B.I. (2007), *Proizvodstvo ammiachnoy selitry i karbamida* [Production of ammonia nitre and urea], Gorlovka, Ukraine.
4. Tovazhnyanskyi, L.L. (2007), *Tehnologiya zvyazanogo azotu* [Technology of fixed nitrogen], NTU "HPI", Kharkiv, Ukraine.
5. Baranova, D.I., Baranova, N.I. (2013), "Urea. Review of modern technologies production", *Electronic scientific journal "International student scientific messenger*, available at: <http://www.scienceforum.ru/2014/pdf/3767.pdf> (accessed May 25, 2015).
6. Belogur, I.S., Ryschenko, I.M., Savenkov, A.S., Ratushnaya, L.N. (2005), "Requirement and reality agriculture of Ukraine in mineral fertilizers", *Transactions of National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"*, vol. 52, pp. 148–151.
7. Belogur, I.S., Ryschenko, I.M., Ratushnaya, L.N., Savenkov, A.S. (2003), "Research ability acidic treatment of non-traditional phosphate raw materials", *Transactions of National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"*, vol. 11, pp 115–118.
8. Belogur, I.S., Ryschenko, I.M., Savenkov, A.S., Vetsner, Yu.I. (2007), "Technology of treatment phosphorites of Ukraine", *Transactions of National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"*, vol. 52, pp. 148–151.
9. Vasylynych, T. (2011), "Extraction processing phosphate of raw material hydrosulfates of alkaline metals", *Transactions of Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University*, vol. 4, no.69, pp. 165–167.
10. Kozak, V.G. (2005), "Directions of use low-grade phosphate raw materials in production of phosphoric fertilizers and fertilizers contained phosphorus", *World of sulfur, N, P and K*, no. 1, pp. 13–17.
11. Vetsner, Yu.I., Savenkov, A.S., Belogur, I.S. (2014), "Complex fertilizers from depletion phosphorites. Creation of technologies receipt", *Chemical industry of Ukraine*, vol. 5, no. 124, pp. 65–67.
12. Vetsner, Yu.I., Savenkov, A.S., Belogur, I.S. (2014), "Thermodynamic estimate of process interaction urea with products nitrate decomposition low-grade phosphates in technology NP-fertilizers", *Questions of chemistry and chemical technology*, vol. 1, pp. 95–97.

Стаття надійшла 16.07.2015.