

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**

Клименко Руслан Миколайович

УДК 661.855

**ТЕХНОЛОГІЯ АЗОТНО-ФОСФОРНИХ СІРКОВМІСНИХ
ДОБРІВ НА ОСНОВІ СІРІЙСЬКОГО ФОСФОРИТУ**

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2010

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано у дослідницько-технологічній лабораторії ВАТ «Сумхімпром», Міністерство промислової політики України, м. Суми та на кафедрі автоматизації хіміко-технологічних систем та екологічного моніторингу Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», Міністерство освіти і науки України, м. Харків.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Тошинський Володимир Ілліч,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
завідувач кафедри автоматизації хіміко-технологічних
систем та екологічного моніторингу

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Астрелін Ігор Михайлович,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»,
завідувач кафедри технології неорганічних речовин та
загальної хімічної технології

кандидат хімічних наук
Золотарьов Олексій Єгорович,
Сумський державний науково-дослідний інститут
мінеральних добрив і пігментів,
заступник директора з наукової роботи

Захист відбудеться «___» лютого 2011 р. о ___ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий «___» грудня 2010 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Застосування мінеральних добрив є одним із найважливіших факторів, що сприяють підвищенню врожайності продукції рослинництва. Провідне місце серед мінеральних добрив займають азотно-фосфорні. Однак існуючі добрива даного типу характеризуються незбалансованим співвідношенням N:P₂O₅, що значно зменшує їх агрохімічні властивості.

Крім того, вагомим фактором підвищення якості сільськогосподарських культур є застосування наряду з основними поживними речовинами таких макроелементів, як сірка і кальцій. Раніше дані елементи надходили у складі суперфосфату, який окрім фосфору також містить ряд макроелементів. Однак на сьогоднішній день виробництво й застосування суперфосфату практично зупинено з причини невисокої його агрохімічної та економічної ефективності. За рекомендаціями агрохіміків, для збереження й відновлення родючості ґрунтів необхідне систематичне внесення добрива із збалансованим співвідношенням поживних речовин N:P:S 10:40:5.

Ефективність застосування висококонцентрованих азотно-фосфорних добрив, що містять макроелементи, робить необхідним розробку технології виробництва добрив даного типу. Разом з тим, потребує вирішення проблема диверсифікації сировинної бази виробництва фосфоровмісних мінеральних добрив, а саме заміна раніше застосовуваних російських апатитів на інші сировинні джерела, в першу чергу на фосфорити країн Близького Сходу.

Таким чином, дослідження, які спрямовані на розробку технологічних основ синтезу нових висококонцентрованих азотно-фосфорних сірковмісних добрив, зокрема добрива NPS 10:40:5, з використанням альтернативної фосфатної сировини є актуальними та мають вагоме народногосподарське значення. Вирішення вказаних задач визначило напрямок досліджень дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у рамках науково-дослідних робіт ВАТ «Суміхімпром»: «Дослідження процесу синтезу азотно-фосфорного сірковмісного добрива NPS 10:40:5», «Дослідно-промислові випробування виробництва складного мінерального добрива «Суперагро» NPS 10:40:5», «Балансові випробування технології виробництва складного мінерального добрива «Суперагро» NPS 10:40:5», де здобувач був відповідальним виконавцем.

Мета і завдання досліджень. Мета дослідження – розробка та обґрунтування технологічних основ виробництва азотно-фосфорного сірковмісного мінерального добрива NPS 10:40:5 з використанням у якості сировини сірійського фосфориту.

Для досягнення зазначеної мети поставлені наступні задачі:

- дослідити фізико-хімічні властивості сірійського фосфориту;
- дослідити реакційну та піноутворюючу здатність сірійського фосфориту;

- встановити залежність ступеню розкладу фосфориту від основних технологічних параметрів процесу кислотного розкладу;
- дослідити кінетичні закономірності перебігу процесу фосфорнокислотного розкладу фосфориту;
- визначити оптимальні технологічні параметри синтезу азотно-фосфорного сірковмісного мінерального добрива NPS 10:40:5;
- провести промислові випробування виробництва мінерального добрива NPS 10:40:5 на основі сірійського фосфориту.

Об'єкт дослідження: процеси кислотного розкладу фосфатної сировини та синтезу азотно-фосфорного сірковмісного мінерального добрива.

Предмет дослідження: кінетичні закономірності реакцій кислотного розкладу сірійського фосфориту і технологічні параметри синтезу азотно-фосфорних сірковмісних мінеральних добрив.

Методи дослідження. Фазовий склад фосфориту та синтезованого добрива визначався рентгенофазовим методом. Визначення хімічного складу фосфориту, технологічних пульп та синтезованого добрива проводили колориметричним, нефелометричним, гравіметричним, йодометричним, комплексонометричним та потенціометричними методами аналізу. Вміст мікродомішок у фосфориті та добриві визначався методом атомно-емісійної спектроскопії. Обробка експериментальних даних проводилась методами математичної статистики із застосуванням прикладного програмного забезпечення.

Наукова новизна отриманих результатів. У дисертаційній роботі вперше:

- на основі досліджень фізико-хімічних властивостей, реакційної та піноутворюючої здатності сірійського фосфориту доведена можливість ефективного застосування даної фосфатної сировини у виробництві висококонцентрованих азотно-фосфорних сірковмісних мінеральних добрив;
- теоретично обґрунтована і практично доведена необхідність проведення процесу розкладу карбонатвмісних фосфоритів у дві стадії з метою зменшення інтенсивності піноутворення;
- визначено фізико-хімічні умови та значення технологічних параметрів процесів кислотного розкладу фосфориту та синтезу азотно-фосфорного сірковмісного добрива;
- експериментально встановлені та теоретично обґрунтовані кінетичні закономірності процесу фосфорнокислотного розкладу сірійського фосфориту;
- обґрунтовано спосіб введення сульфатовмісного компонента у вигляді сульфатної кислоти на другій стадії процесу синтезу добрива, що сприяє підвищенню ступеня розкладу фосфориту та забезпечує необхідний вміст сульфатів у добриві.

Практичне значення одержаних результатів для галузі хімічної промисловості полягає у наступному:

- експериментально встановлено оптимальний фракційний склад сірійського фосфориту 0,1 – 0,5 мм, що забезпечує максимальну ступінь розкладу при мінімальному піноутворенні та дозволяє запобігти зниженню потужності технологічного обладнання;
- розроблено технологію нового азотно-фосфорного сірковмісного мінерального добрива, що включає фосфорнокислотне розкладання фосфатної сировини, збагачення пульпи сульфатовмісним компонентом у вигляді сірчаної кислоти та нейтралізацію пульпи аміаком;
- визначено умови перебігу та оптимальні значення технологічних параметрів $\frac{P_2O_5}{CaO}$ [4,4 – 4,8] та $\frac{P_2O_5}{SO_3}$ [2,9 – 3,3], які забезпечують синтез мінерального добрива із вмістом поживних речовин NPS 10:40:5 (патент України на корисну модель № 30688);
- експериментально визначено й обґрунтовано діапазон рН нейтралізації кислоти пульпи [3,8 – 4,2], що забезпечує необхідний вміст у добриві азотовмісних сполук при несуттєвому збільшенні ступеня ретроградації фосфатів та відсутності вільної кислотності (патент України на винахід № 88953; патент України на корисну модель № 42088);
- розроблені математичні моделі процесів кислотного розкладу фосфориту та синтезу мінерального добрива дозволяють розрахувати значення основних параметрів процесу та можуть бути використані при проектуванні перспективного технологічного обладнання.

Технологія виробництва складного азотно-фосфорного сірковмісного добрива NPS 10:40:5 пройшла випробування й була впроваджена у виробництво у ВАТ „Сумхімпром”. Якість нового добрива повністю відповідає вимогам технічних умов ТУ У 24.1 – 14005076-065-2003 „Складне мінеральне добриво „Суперагро”. Результати досліджень лягли в основу вихідних даних по модернізації та переводу на виробництво нового добрива технологічних ліній цеху гранульованого суперфосфату ВАТ «Сумхімпром».

Особистий внесок здобувача. Положення і результати, що виносяться на захист дисертаційної роботи, отримані здобувачем особисто, а саме: проведення комплексних лабораторних досліджень сірійського фосфориту як сировини виробництва мінеральних добрив методом кислотного розкладання; дослідження основних фізико-хімічних властивостей фосфориту, особливостей його кислотного розкладу. Розроблено технологічну схему виробництва азотно-фосфорних сірковмісних добрив, визначено оптимальні параметри технологічного режиму синтезу добрива NPS 10:40:5; підготовлено вихідні дані для проведення дослідно-

промислових випробувань технології виробництва. Здобувач брав безпосередню участь в проведенні дослідно-промислових та балансових випробуваннях, розробці технологічного регламенту виробництва мінеральних добрив.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідались на: XVII міжнародній науково-технічній конференції «Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов» (м. Алушта. – 2009); II Міжнародній науково-практичній конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях» (м. Київ. – 2010); Міжнародній науково-технічній конференції по технології неорганічних речовин «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій» (м. Харків. – 2010); III Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії і хімічної технології (м. Київ. – 2010); семінарах кафедри автоматизації хіміко-технологічних систем і екологічного моніторингу Національного технічного університету «ХП».

Публікації. Основний зміст дисертації відображено у 12 наукових працях, з них 5 статей у наукових фахових виданнях ВАК України, 1 патент України на винахід та 2 патенти України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, 6 додатків, списку літератури. Загальний обсяг дисертації становить 143 сторінки, із них: 22 рисунки по тексту; 1 рисунок на 1 окремій сторінці; 15 таблиць по тексту; 1 таблиця на 1 окремій сторінці; додатки на 11 сторінках; список використаних літературних джерел із 129 найменувань на 12 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, показано її наукове та практичне значення. Сформульовано мету роботи, визначені завдання та методи досліджень, надано загальну характеристику роботи.

У першому розділі розглянуто основні фізико-хімічні властивості природних фосфатів, а також найбільш поширені процеси виробництва азотно-фосфорних добрив. Показано, що основною фосфатною сировиною є апатити та фосфорити. На відміну від апатитових концентратів, фосфорити характеризуються наявністю суттєвої кількості домішок, що в значній мірі впливають на процес кислотного розкладу фосфату. Присутність у фосфатній сировині карбонатвмісних сполук призводить до значного піноутворення, викиду пульпи за межі реакційного об'єму, зменшення потужності обладнання.

Розглянуто основні кінетичні рівняння, що описують процеси кислотного розкладу фосфатної сировини різними кислотами: сульфатною, нітратною та

фосфатною. Показано, що швидкість реакції розкладання фосфатної сировини залежить від ряду чинників: час взаємодії реагентів, температура, концентрація та норма кислоти, фракційний склад сировини. Аналіз робіт по кислотному розкладу фосфатної сировини показав, що потребують подальшого дослідження питання визначення оптимальних значень технологічних параметрів альтернативної сировини, насамперед сірійських фосфоритів.

Інтенсивний розвиток галузі сільського господарства обумовлює потребу в нових ефективних добривах, які наряду з основними поживними елементами також містять макроелементи. Тому розробка технології азотно-фосфорного сірковмісного добрива з альтернативної фосфатної сировини – сірійського фосфориту є перспективною науковою задачею, вирішення якої забезпечить виробництво нового висококонцентрованого добрива NPS 10:40:5, а також дозволить розширити сировинну базу фосфатної промисловості України.

У другому розділі описано результати досліджень мінералогічного та хімічного складу сірійського фосфориту марки 63 – 65 BPL, його фізико-хімічних властивостей та вмісту токсичних елементів.

Фосфорит представляє собою сипучу речовину світло-бежевого кольору; насипна густина становить 1,41 т/м³, кут природного відкосу 38°, загальна питома поверхня 6 – 15 м²/г. Встановлено, що основною кристалічною фазою фосфориту є фторапатит Ca₅(PO₄)₃F (рис.1). Другою фазою, що міститься в значній кількості, є карбонат кальцію CaCO₃, що досить типово для фосфатної сировини осадочного походження. Наряду з вищевказаними сполуками також ідентифіковано кварц SiO₂ та доломіт CaMg(CO₃)₂. Проведено хімічний аналіз усередненого зразку фосфориту,

в результаті чого встановлено вміст наступних компонентів (мас. %): загальні фосфати в перерахунку на P₂O₅ [29,5]; засвоювані фосфати в перерахунку на P₂O₅ [22,1]; CaO [48,0]; MgO [0,9]; Fe₂O₃ [0,5]; Al₂O₃ [0,2]; CO₂ [6,1]; загальний F [3,2]; H₂O [1,2]. Фракційним аналізом встановлено, що фракція більше 2 мм відсутня, вміст фракції 0,5 ÷ 2 мм становить 18 мас. %, а фракції 0,053 ÷ 0,5 мм – 78 мас. %.

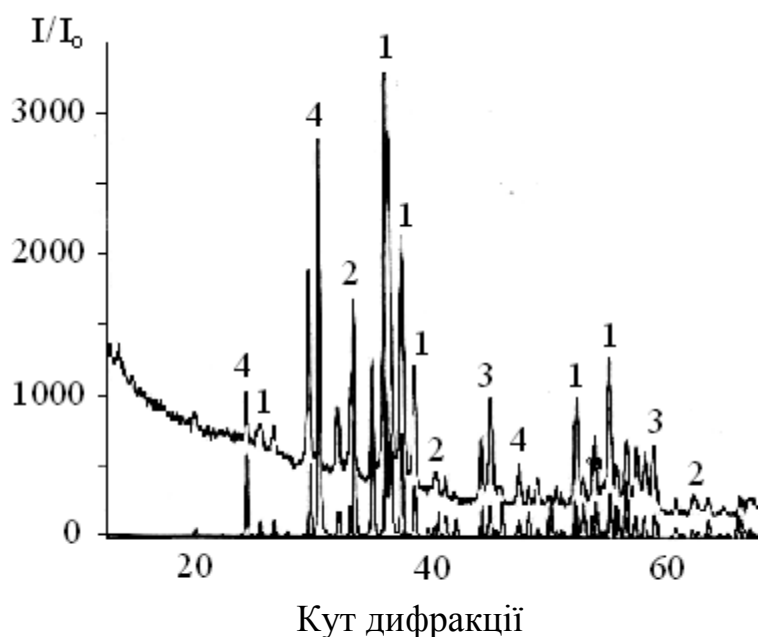


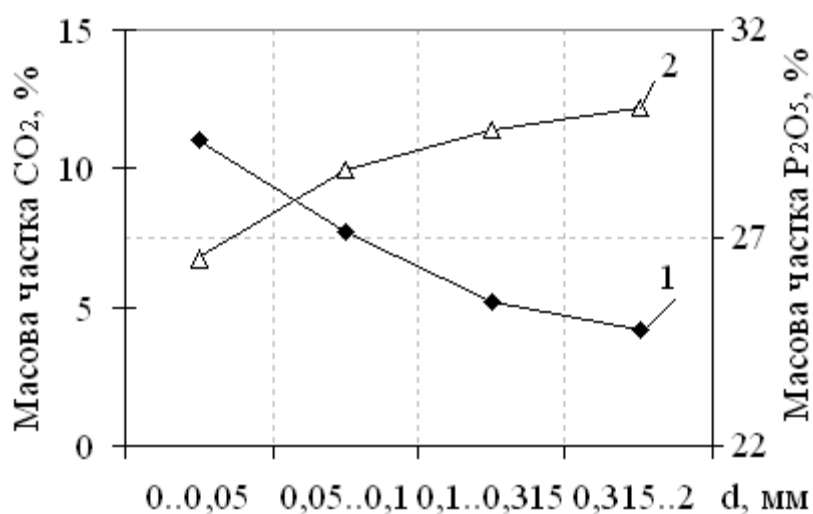
Рис.1 Рентгенограма сірійського фосфориту

1 – Ca₅(PO₄)₃F, 2 – CaCO₃, 3 – CaMg(CO₃)₂, 4 – SiO₂

Відносний вміст карбонатів $\left(\frac{CO_2}{P_2O_5}\right)$ становить 0,207, фтору $\left(\frac{F}{P_2O_5}\right)$ 0,108; значення магнезійного $\left(\frac{MgO}{P_2O_5}\right)$ та залізного модулів $\left(\frac{Fe_2O_3}{P_2O_5}\right)$ складають відповідно 0,03 і 0,02, що є прийнятним значенням для залучення фосфориту у переробку кислотним способом.

З метою вивчення реакційної здатності фосфориту проведено визначення вмісту P_2O_5 , розчинного в розчині лимонної кислоти (масова частка 2%), в розчині цитрату амонію (масова частка 0,4%) та в розчині Трилону Б (молярність 0,2М). При цьому отримано наступні результати: розчинність в розчині лимонної кислоти складає 19 – 21 мас. % P_2O_5 (65 – 72 % P_2O_5 заг.); в розчині цитрату амонію 5 – 8 мас. % P_2O_5 (17 – 28 % P_2O_5 заг.); в розчині Трилону Б 16 – 23 мас. % P_2O_5 (54 – 79 % P_2O_5 заг.). Високі значення розчинності фосфориту в даних розчинах дозволяють зробити висновок, що він характеризується високою реакційною здатністю.

Визначено вміст загальних фосфатів та карбонатів у розсіяному по фракціям усередненому зразку фосфориту. Встановлено, що зі збільшенням дисперсності фосфориту у ньому значно підвищується вміст карбонатів та відповідно зменшується концентрація P_2O_5 (рис. 2).



від фракції фосфориту мас. %. 1 – CO_2 ; 2 – P_2O_5 .

магнію, заліза та алюмінію, сполуки фтору), концентрацією 18 – 24 мас. % P_2O_5 . Сполуки, що містяться в твердій фазі піни, характеризуються низьким вмістом фосфатів. Встановлено, що фосфорит з фракцією менше 0,05 мм практично не придатний для кислотної переробки, причиною чого є інтенсивне піноутворення при його взаємодії з кислотою. Як слідує з рис. 3, використання фосфориту даного фракційного складу характеризується максимальною висотою шару піни у реакційному середовищі. Визначено, що оптимальною фракцією фосфориту є 0,1 – 0,5 мм; використання сировини такого складу забезпечить мінімальне

фосфориту обумовлює значне піновиділення в процесі кислотного розкладу.

Для визначення способу зниження піноутворення, були проведені дослідження хімічного складу піни, розділеної на тверду та рідку фази.

Встановлено, що рідка фаза представляє собою розчин фосфатної кислоти, який містить усі характерні для неї домішки (гідрофосфати

піноутворення, що в свою чергу дозволить запобігти зменшенню потужності обладнання.

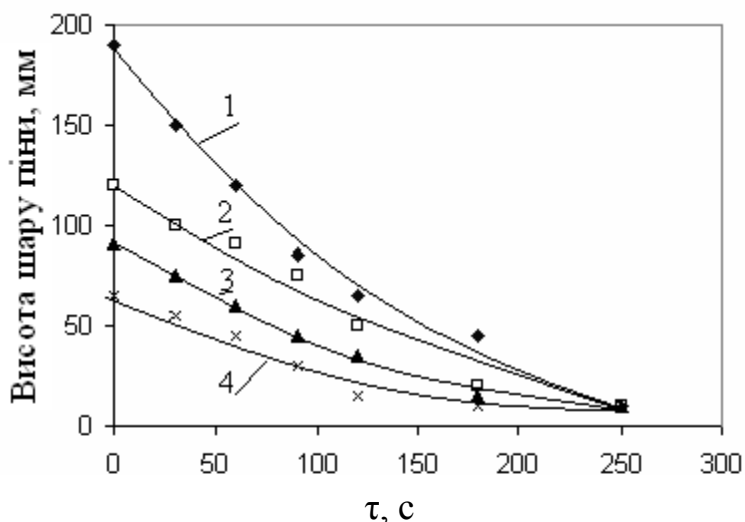
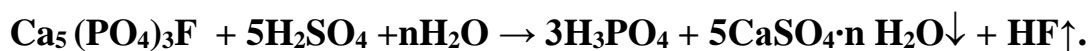
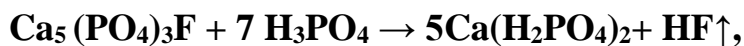


Рис. 3. Залежність висоти шару піни від фракційного складу фосфориту

1 – фракція 0..0,05 мм 3 – фракція 0,1..0,315 мм
 2 – фракція 0,05..0,1 мм 4 – фракція 0,315..2 мм

Для запобігання піноутворенню доцільним також є проведення розкладу фосфатної сировини у дві стадії: на першій з використанням фосфатної, а на другій – сульфатної кислоти. У процесі отримання фосфатної кислоти це реалізується шляхом застосування на першому етапі розчину оборотної фосфатної кислоти з введенням на наступному етапі сульфатної кислоти.

У третьому розділі наведено результати досліджень впливу основних технологічних параметрів на процес фосфорно- та сірчанокислотного розкладу сірійського фосфориту, що описується наступними рівняннями реакцій:



З огляду на те, що у технології синтезу нового добрива NPS 10:40:5 у якості сировини застосовується фосфатна кислота, були проведені дослідження по її отриманню з сірійського фосфориту. Дослідження проводились на лабораторній установці періодичної дії, що представляє собою реактор розкладу, який працює у термостатованому режимі. Перемішування реагентів здійснювалось за допомогою пропелерної мішалки. Лабораторні дослідження процесу сірчанокислотного розкладу сірійського фосфориту проводились з використанням сульфатної кислоти концентрацією 70 мас.%. Співвідношення рідка/тверда фаза (Р/Т) витримувалось на рівні 1,5 – 2,3. Для забезпечення проведення розкладу в умовах дигідратного режиму температура підтримувалась на рівні 72 – 76 °С. Пульпа сірчанокислотного розкладу характеризувалася досить високими значеннями густини, яка складала 1420 – 1560 кг/м³; густина фільтрату 1275 – 1310 кг/м³. При цьому масова частка Р₂О₅ в отриманій кислоті знаходилась у межах 25,0 – 26,5%. Досягнутий ступінь розкладу складає 94,3 – 95,6%.

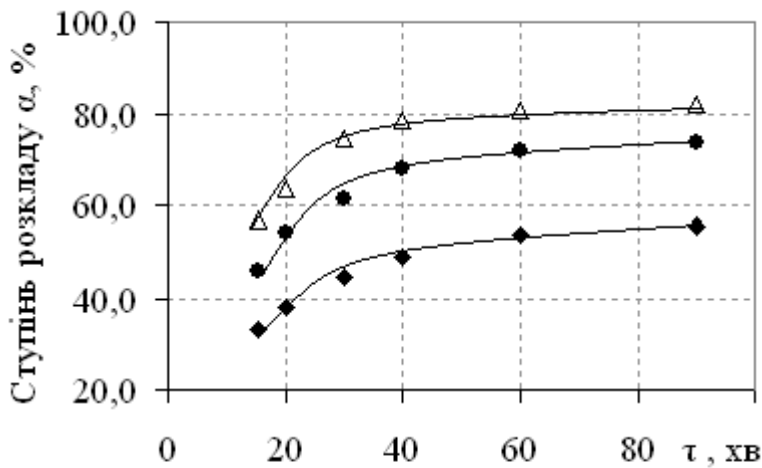


Рис. 4. Залежність ступеня розкладу α від часу взаємодії τ . $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 27$ мас. % P_2O_5 ; $N_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1,0$

набуває свого максимального значення за даної температури і подальше збільшення часу витримки реакційної маси не призводить до його суттєвого збільшення.

Дослідження впливу температури на процес розкладу фосфориту показало, що суттєве збільшення ступеню розкладу спостерігається при підвищенні температури з 20 до 50 °C; в діапазоні температур 70 – 90 °C його зміна не така значна (рис. 5). Це пов'язано з оберненою температурною розчинністю одного з продуктів реакції

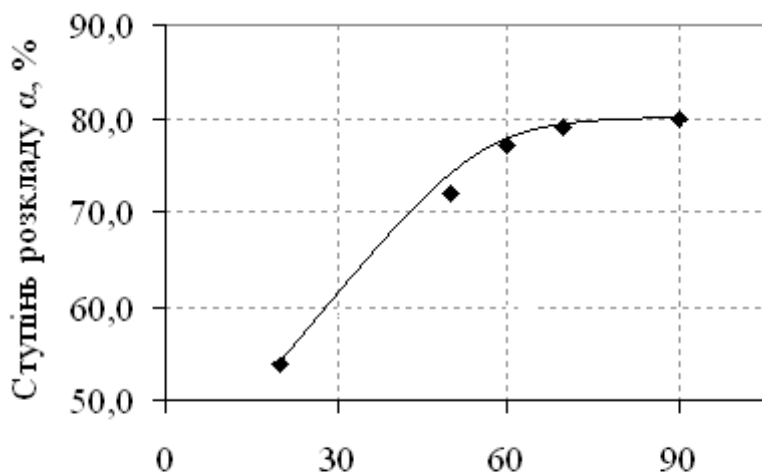


Рис. 5. Залежність ступеню розкладу α від температури; $\tau=60$ хв.; $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 27$ мас.%; $N_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1,0$

розкладу фосфориту показало, що її збільшення дозволяє суттєво підвищити ступінь розкладу: з 76,2 % при $N=1$ до 83,1 та 86,4% при $N=2$ та $N=3$ відповідно (рис. 6). Експериментальні дані вивчення впливу концентрації вихідної фосфатної кислоти на процес розкладання фосфориту свідчать, що її підвищення з 25 до 30 мас. % P_2O_5 позитивно впливає на зростання ступеню розкладу фосфориту (рис.6). Однак

Вивчено вплив основних технологічних параметрів на ступінь розкладу фосфориту для процесу фосфорно-кислотного розкладу. Результати визначення залежності ступеню розкладу від часу взаємодії реагентів приведені на рис. 4. Встановлено, що реакція фосфориту з фосфатною кислотою практично закінчується через 60 хв. При цьому ступінь розкладу

фосфориту з фосфатною кислотою – моногідрогеносфата кальцію, що міститься у пульпі розкладу. З підвищенням температури він переходить у тверду фазу та осаджується на поверхні непрореагуваного фосфориту, блокуючи доступ іонів H^+ до поверхні фосфату, а також утруднюючи дифузю іонів кальцію із реакційної зони до об'єму пульпи.

Вивчення впливу норми фосфатної кислоти на процес

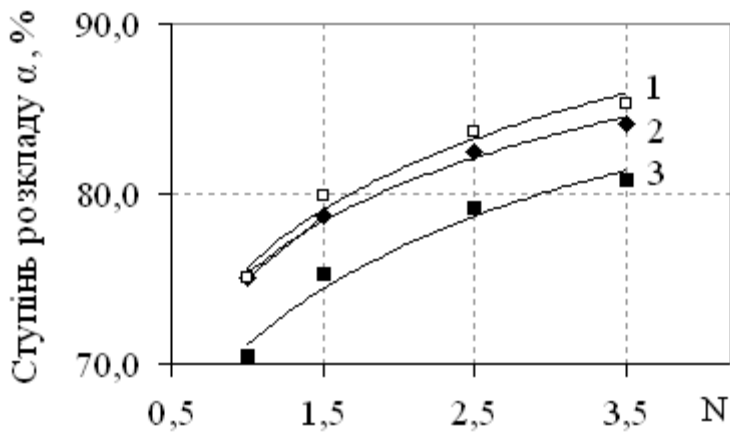


Рис. 6. Залежність ступеню розкладу α від норми і концентрації фосфатної кислоти, мас.% P_2O_5 : 1 – 30; 2 – 25; 3 – 40; $\tau = 60$ хв.

подальше збільшення концентрації кислоти призводить до зменшення ступеню розкладу, що обумовлено зниженням розчинності гідрофосфатів при збільшенні концентрації P_2O_5 у рідкій фазі пульпи. Це призведе до утворення на поверхні фосфату шару твердофазних продуктів реакції розкладу, який утруднює дифузію іонів H^+ і спричиняє зниження швидкості реакції.

Досліджено кінетичні закономірності процесу фосфорнокислотного розкладу

фосфориту. Встановлено, що експериментальні дані задовільно лінеаризуються в координатах $\left(\ln \tau; \ln \ln \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_{\max} - \alpha_i} \right) \right)$, де α_i – значення ступеню розкладу у момент часу

τ , α_{\max} – максимальне значення ступеню розкладу за даних умов. Отже, процес фосфорнокислотного розкладу фосфориту описується узагальненим рівнянням Єрофєєва-Колмогорова, яке в логарифмічній формі має вигляд

$$\ln \ln \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_{\max} - \alpha_i} \right) = \ln K + n \ln \tau. \quad (1)$$

Обраховане значення константи n , яке для всіх температурних режимів становить $\approx 0,94$, вказує на дифузійний характер процесу розкладу фосфориту, оскільки виконується умова $0,5 \geq n \geq 1$. Розраховано константи швидкості реакції

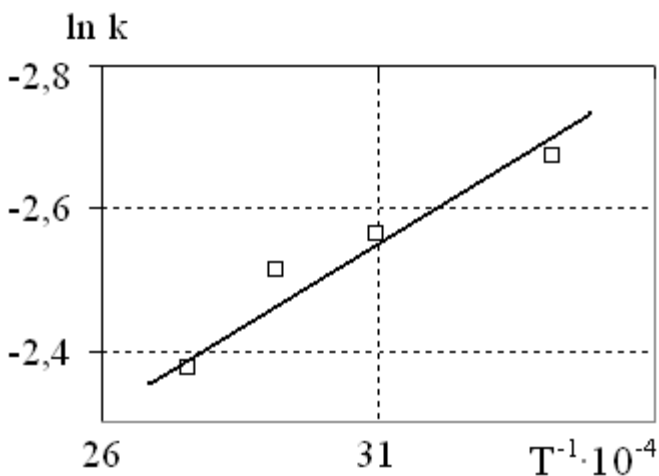


Рис. 7. Залежність $\ln k$ від оберненої температури

фосфорнокислотного розкладу фосфориту в діапазоні температур 20-90°C, а також проведено оцінку енергії активації. Залежність $\ln k$ від оберненої температури $1/T$ в діапазоні 20 – 90 °C задовільно описується лінійною функцією (рис. 7). На основі рівняння Арєніуса визначена енергія активації, яка складає 3800 Дж/моль. Досить низьке значення величини енергії активації свідчить, що лімітуючою стадією реакції фосфорнокислотного розкладу фосфориту є іонів H^+ до поверхні фосфориту та

відводу продуктів взаємодії із зони реакції в об'єм реакційної маси.

Статистичною обробкою експериментальних даних встановлена функціональна залежність ступеня розкладу фосфориту від основних технологічних параметрів: температури T , концентрації C та норми кислоти N . Встановлено, що функція $\alpha=f(T)$ приймає максимальне значення при $90,1$ °С. Функція, що описує залежність ступеню розкладу фосфориту від концентрації фосфатної кислоти, характеризується наявністю максимуму, що відповідає концентрації кислоти $30,5$ мас. % P_2O_5 . В інтервалі $N=1,0 - 3,0$ функція $\alpha=f(N)$ характеризується відсутністю критичних точок, і відповідно не має максимуму. З огляду на це максимальна ступінь розкладу фосфориту буде відповідати максимальному значенню норми кислоти, яка при цьому повністю визначається вимогами по вмісту P_2O_5 у добриві.

Методом факторного експерименту визначена об'єднана функція $\alpha=f(T,N,C)$, яка дозволяє провести розрахунок основних параметрів при заданій величині ступеня розкладу. З урахуванням встановленого значення часу процесу розкладу $\tau = 60$ хв., функція $\alpha=f(T,N,C)$ приймає вигляд

$$\alpha = 2,4 \cdot C - 0,0408 \cdot C^2 + 1,7 \cdot T - 0,0128 \cdot T^2 - 14,3 \cdot N^{-1}. \quad (2)$$

Область допустимих значень параметрів рівняння (2) становить: концентрація фосфатної кислоти $23 - 37$ мас. % P_2O_5 , температура $20 - 95$ °С, норма кислоти $1,0 - 3,0$. Похибка розрахунку ступеня розкладу по рівнянню (2) не перебільшує 10% , що вказує на адекватність запропонованої моделі для опису процесу фосфорнокислотного розкладу фосфориту.

У четвертому розділі розглянуто процес синтезу азотно-фосфорного сірковмісного добрива NPS 10:40:5. Встановлено, що матеріальні потоки фосфориту, сульфатної кислоти та аміаку визначаються масовими співвідношеннями $\frac{P_2O_5}{CaO}$, $\frac{P_2O_5}{SO_3}$ та $\frac{P_2O_5}{N}$ відповідно. В залежності від значень даних

параметрів отримано ряд мінеральних добрив, вміст азоту та фосфору у яких становить відповідно $5,7..16,1$ мас. % та $35,8..47,5$ мас. %. Розглядаючи масову частку поживних елементів у добриві як функції основних технологічних параметрів $M.d.(N) = f\left(\frac{P_2O_5}{SO_3}, \frac{P_2O_5}{CaO}\right)$ та $M.d.(P_2O_5) = f\left(\frac{P_2O_5}{SO_3}, \frac{P_2O_5}{CaO}\right)$, при заданих величинах

вмісту азоту та фосфору поставлена задача з визначення їх величин вирішується шляхом розв'язку рівняння 2-го порядку. Встановлено, що для отримання добрива з вмістом поживних речовин NPS 10:40:5, масові співвідношення складають: $\frac{P_2O_5}{CaO}$

$$[4,4 - 4,8], \frac{P_2O_5}{SO_3} [2,9 - 3,3] \text{ та } \frac{P_2O_5}{N} [3,9 - 4,1].$$

Наступним етапом синтезу добрива після фосфорнокислотного розкладання фосфориту є стадія введення до пульпи сірчаної кислоти. У дослідженнях використовувалась кислота з концентрацією 90 – 92 мас. %. Введення сульфатної кислоти сприяє збільшенню температури пульпи на 5 – 10 °С; при цьому густина пульпи становить 1390 – 1410 кг/м³. Застосування сульфатної кислоти сприяє значному зростанню ступеня розкладу фосфориту: при введенні 0,3 ч. сульфатної кислоти на 1 ч. 100% P₂O₅ ступінь розкладу досягає 95%.

Останньою стадією синтезу добрива є амонізація пульпи розкладання фосфориту, збагаченою сульфатною кислотою. У лабораторних дослідах використовувалась аміачна вода з концентрацією NH₃ 25 мас.%. Введення в пульпу аміачної води супроводжується підвищенням її температури до 97 – 100 °С. Після проведення нейтралізації пульпи її густина становить [1350 – 1400] кг/м³, рН [3,8 – 4,2]. Пульпа має такий склад: масова частка P₂O₅ загального [19 – 21] мас. %; масова частка азоту N [4,8 – 5,2] мас. %; масове співвідношення $\frac{P_2O_5}{N}$ [3,9 – 4,1]; масове співвідношення $\frac{P_2O_5}{S}$ [7,9 – 8,1].

Амонізація пульпи розкладу супроводжується ретроградацією – процесом переходу засвоюваних форм P₂O₅ у незасвоювані. Ступінь ретроградації β визначається як масове співвідношення засвоюваних фосфатів до їх загальної кількості: $\beta = (1 - P_{2O_5 \text{ засв.}}/P_{2O_5 \text{ заг.}}) \cdot 100\%$. Встановлено, що з підвищенням рН нейтралізованої пульпи ступінь ретроградації зростає (рис. 8). Нейтралізація пульпи до рН 4,0 призводить до зростання β до 2%; подальше підвищення показника рН до 6,0 призводить до більш глибокої ретроградації P₂O₅, при цьому β сягає 4,7%. Для запобігання зниженню засвоюваних форм P₂O₅ показник рН нейтралізованої пульпи повинен складати не більше 4,2 од., що забезпечує значення ступеня ретроградації не більше 2%.

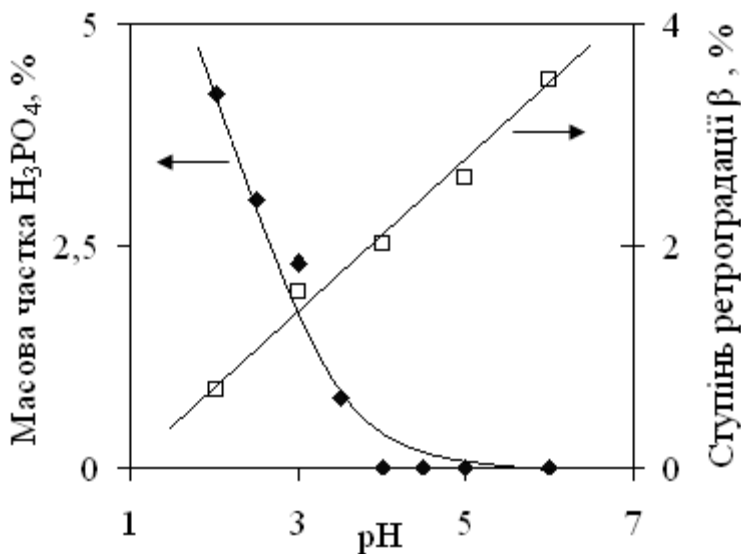


Рис. 8. Залежність вільної H₃PO₄ та ступеню ретроградації від рН

повинен складати не більше 4,2 од., що забезпечує значення ступеня ретроградації не більше 2%.

При низьких значеннях показника рН пульпа містить значну кількість вільної H₃PO₄, що призводить до погіршення якості добрива з причини вмісту в ньому вільної кислотності (до 3-4 мас.% в перерахунку на H₃PO₄). Проведені дослідження залежності вмісту вільної кислотності від рН пульпи показали, що при рН менше 2,0 вміст вільної кислотності складає більше 4 мас.% H₃PO₄ (рис.8). Встановлено,

що мінімальним значенням рН, при якому вільна кислотність повністю відсутня, є 3,8 од. рН. Проведення амонізації пульпи до даного значення показника рН забезпечує відсутність вільної кислотності у мінеральному добриві, що значно розширює область його застосування.

Враховуючи встановлене максимальне значення рН для запобігання ретроградації засвоюваних форм P_2O_5 , а також мінімальне його значення для забезпечення відсутності вільної кислотності, встановлено оптимальний діапазон рН амонізації кислої пульпи розкладання фосфориту: 3,8 – 4,2 од. рН.

Синтезована пульпа випарювалась у випарних чашах та висушувалась у сушильному шкафу за температури 95 – 100 °С до досягнення вологи менше 1 мас. %. Після цього проводився рентгенофазовий та хімічний аналіз отриманого добрива. Встановлено, що до складу синтезованого добрива входять такі основні сполуки: дигідрогенфосфат амонію, сульфат амонію, дигідрогенфосфат кальцію та сульфат кальцію. Хімічний аналіз показав, що добриво містить такі компоненти (мас. %): N [10,0]; P_2O_5 [40,0]; CaO [10,5]; S [5,1]; Fe_2O_3 [0,39]; Al_2O_3 [0,38]; MgO [1,0]; Na_2O [0,05].

В п'ятому розділі запропоновано схему виробництва азотно-фосфорного добрива, яка включає такі основні стадії: приймання сировини, отримання фосфатної кислоти, фосфорнокислотне розкладання фосфориту, збагачення пульпи розкладу сульфатною кислотою, амонізація пульпи, сушка та класифікація грануляту. Принципова схема виробництва добрива приведена на рис.9.

Фосфорит із бункера поз. 1 ваговими дозаторами поз. 2 подається до 1-ї секції багатосекційного реактора поз. P1; одночасно з ним здійснюється завантаження оборотної фосфатної кислоти. Для проведення сірчаноокислотного розкладання фосфатної сировини до 2-ї зони реактора поз. P1 подається сульфатна кислота. Пульпа кислотного розкладу спрямовується на вакуум-фільтр поз. 3. Після розділення пульпи тверда її фаза – фосфогіпс – спрямовується до відвалу, а рідка частина, що представляє собою розчин фосфатної кислоти, надходить до реактора поз. P2.

Фосфорнокислотне розкладання фосфатної сировини реалізується шляхом подачі фосфориту із бункера поз. 1 та фосфатної кислоти до реактору поз. P2. Пульпа розкладу по верхньому перетоку надходить до реактора P3, куди одночасно подається сульфатна кислота. Підготовлена таким чином пульпа надходить до реактору поз. P4; разом з нею здійснюється подача аміаку у вигляді аміачної води (25 мас. % NH_3). Амонізована пульпа спрямовується на стадію сушки та грануляції. Парогазова суміш з реакторів спрямовується до газоочисних апаратів, у яких відбувається очистка газів до нормативних вимог. Очищене повітря у вигляді організованого викиду подається у атмосферу.

Випробування технології виробництва добрива NPS 10:40:5 здійснено на ВАТ «Сумихімпром». Отриманий продукт представляє собою мінеральне добриво, що містить у своєму складі азот амонійної форми у кількості 10,0 мас. %; масова частка загальних фосфатів складає 40,0 мас.%. Необхідно відмітити високий вміст засвоюваних форм P_2O_5 , масова частка яких складає 39,4 мас. %, або 98,5 % від загального P_2O_5 . Важливою особливістю даного добрива у порівнянні з іншими аналогічними добривами є відсутність у його складі вільної кислотності, що значно розширює область його застосування.

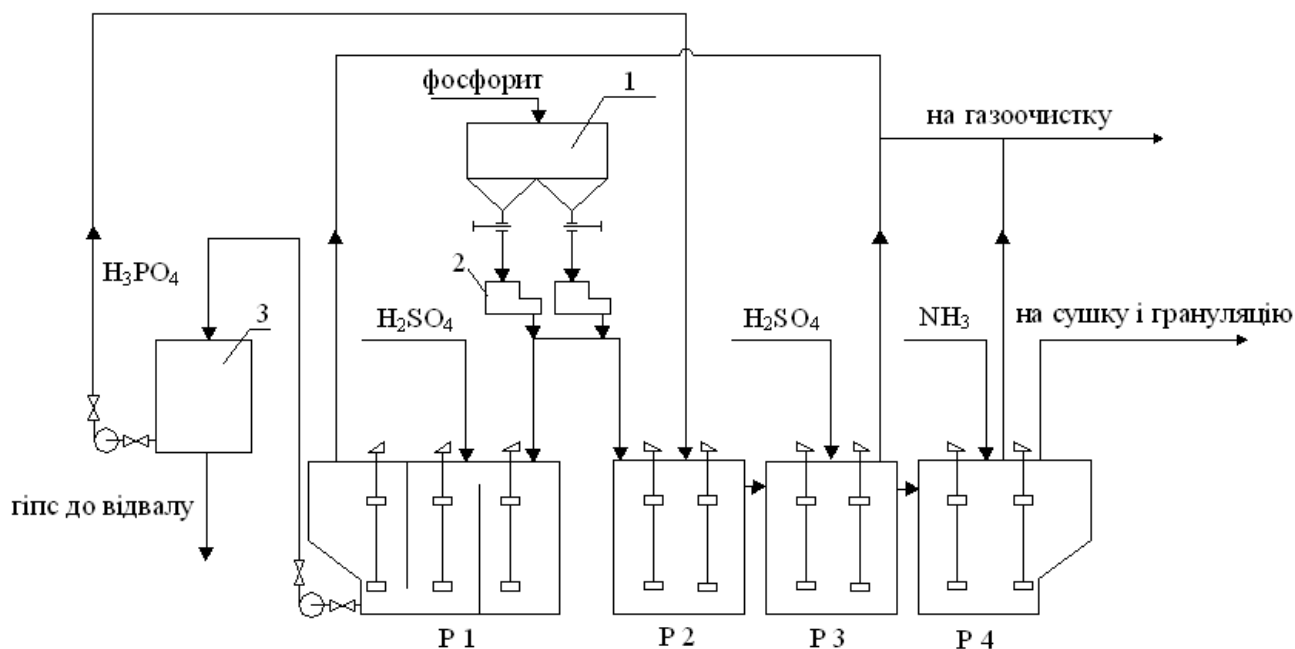


Рис.9 Принципова технологічна схема виробництва азотно-фосфорного сірковмісного добрива.

1 – видатковий бункер фосфориту; 2 – вагові дозатори; 3 – вакуум-фільтр

Добриво містить сірку у формі сульфат-йона у кількості 5 мас. % у перерахунку на S, а також ще один макроелемент – кальцій, вміст якого у перерахунку на CaO складає 10 мас. %. Показник статичної міцності майже у 3 рази перевищує мінімальну норму, що дозволяє ефективно використовувати добриво як складову частину у виробництві тукосумішей. Для практичного визначення агрохімічної ефективності азотно-фосфорного сірковмісного добрива NPS 10:40:5 Національним науковим центром «Інститут ґрунтознавства і агрохімії імені О.Н. Соколовського» (м. Харків) проведені комплексні дослідження впливу даного добрива на урожай ярого ячменю. Встановлено, що застосування добрива в агрохімічній дозі $N_{15}P_{60}S_{7,5}$ забезпечило приріст урожаю ячменю на 8,1 ц/га: з 27,1 ц/га на контрольній ділянці до 35,2 ц/га на дослідній. Важливим є той факт, що наряду зі збільшенням валової кількості продукції відмічено поліпшення її якості:

вміст білкових речовин у зерні, отриманому з використанням NPS-добрива, збільшився до 12,08 мас. %.

У порівнянні з традиційним азотно-фосфорним добривом – амофосом – в результаті використання частини P_2O_5 фосфориту, досягнуто зниження кількості фосфогіпсу на 12,5% - до 2,45 т на 1 т добрива NPS 10:40:5. Зниження видаткової норми сірчаної кислоти відповідно складає 0,12 т H_2SO_4 . При потужності виробництва даного мінерального добрива 100 тис. т/рік зменшення об'єму утворення фосфогіпсу складає близько 35 тис. т/рік; економія сірчаної кислоти становить 12 тис. т мнг/рік.

У ВАТ „Суміхімпром” напрацьовано 109 тис. т мінерального добрива NPS 10:40:5; при цьому отримано прибуток у розмірі 13,38 млн. грн. або 122 грн/т добрива NPS 10:40:5.

У додатках наведено розрахунки, акт робіт по освоєнню технології виробництва добрива, акт впровадження технології азотно-фосфорного сірковмісного добрива.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена науково-практична задача із розробки та обґрунтування технології виробництва азотно-фосфорних сірковмісних мінеральних добрив з використанням в якості сировини сірійського фосфориту шляхом його фосфорно- та сірчанокислотного розкладу з наступною нейтралізацією пульпи аміаком. За результатами досліджень зроблені висновки:

1. Досліджено фізико-хімічні властивості сірійського фосфориту, встановлено його мінералогічний та хімічний склад. Встановлено, що основними його фазами є фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$, карбонат кальцію $CaCO_3$, кварц SiO_2 та доломіт $CaMg(CO_3)_2$; вміст токсичних елементів і величина питомої активності природних радіонуклідів відповідають вимогам діючої нормативної документації.

2. Досліджена реакційна та піноутворююча здатність фосфориту. Встановлено, що дана фосфатна сировина характеризується високою реакційною здатністю, підтвердженням чого є високий вміст засвоєваних форм P_2O_5 : до 70 мас. % від загальної кількості фосфатів. Встановлено оптимальний для кислотної переробки фракційний склад фосфориту – 0,1 ÷ 0,5 мм.

3. Встановлено залежність ступеню фосфорнокислотного розкладу фосфориту від основних технологічних параметрів; визначені їх величини, при яких ступінь розкладу максимальний: час взаємодії 60 хв., температура 90,1 °С, концентрація кислоти 30,5 мас. % P_2O_5 . Проведення розкладу фосфориту за даних умов дозволяє в значній мірі інтенсифікувати процес кислотного розкладу та збільшити ступінь використання сировини.

4. Досліджено кінетичні закономірності та встановлено коефіцієнти узагальненої функції $\alpha=f(T,N,C)$, яка є математичною моделлю процесу фосфорнокислого розкладу сирійського фосфориту. Адекватність запропонованої моделі підтверджується задовільною похибкою розрахунку, яка не перевищує 10%.

5. Розроблено технологічну схему синтезу азотно-фосфорного сірковмісного добрива 10:40:5, яка передбачає розкладання фосфориту екстракційною фосфатною кислотою, збагачення пульпи сіркою у вигляді сульфатної кислоти і нейтралізацію надлишкової кислотності аміаком. Визначені оптимальні значення параметрів синтезу добрива NPS 10:40:5 – масові співвідношення $\frac{P_2O_5}{CaO}$ и $\frac{P_2O_5}{SO_3}$, які відповідно складають [4,4 – 4,8] та [2,9 – 3,3]. Встановлено оптимальний діапазон рН амонізації кислоти пульпи розкладання фосфориту, який складає 3,8 – 4,2 од. Проведення нейтралізації пульпи за даних умов забезпечить відсутність вільної кислотності у добриві при несуттєвому ступені ретроградації фосфатів.

6. Проведено дослідно-промислові випробування технології виробництва добрива у ВАТ «Суміхімпром». Синтезоване в промислових умовах мінеральне добриво NPS 10:40:5 за всіма показниками якості повністю відповідає регламентованим нормам ТУ У 24.1 – 14005076-065-2003 „Складне мінеральне добриво „Суперагро”. В результаті часткової заміни частини P_2O_5 фосфатної кислоти на P_2O_5 фосфатної сировини досягнуто зниження кількості фосфогіпсу на 12,5% у порівнянні з діючою технологією виробництва – до 2,45 т на 1 т добрива NPS 10:40:5. Зниження видаткової норми сульфатної кислоти відповідно складає 0,12 т H_2SO_4 .

7. Проведений техніко-економічний аналіз виробництва азотно-фосфорного сірковмісного добрива NPS 10:40:5 показав, що в результаті впровадження технології даного добрива отримано прибуток у розмірі 13,38 млн. грн, або 122 грн/т добрива NPS 10:40:5.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Р.Н. Клименко. Ресурсосберегающая технология получения сложного минерального NPS-удобрения /Р.Н. Клименко, С.В. Дудка // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Харків: НТУ «ХПІ», 2010. – №10. – С. 152 – 155.

Здобувачем розроблена технологічна схема та визначені основні стадії процесу синтезу мінерального добрива.

2. Р.Н. Клименко. Процесс кислотного разложения сирийского фосфорита /Р.Н.Клименко, В.И. Тошинский, С.В. Дудка // Східно-європейський журнал передових технологій. – Харків. – 2010. – №5. – С. 4 – 7.

Здобувачем проведені дослідження процесу піноутворення при кислотному розкладі фосфоритів; виконані розрахунки функціональних залежностей ступеню розкладу від технологічних параметрів.

3. Р.Н. Клименко. Пенообразование при кислотной переработке карбонатсодержащих фосфоритов /Р.Н. Клименко, В.И. Тошинский, С.В. Дудка // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УДХТУ, 2010. – №4. – С. 125 – 127.

Здобувачем проведені дослідження процесу піноутворення при кислотному розкладі фосфоритів; зроблені висновки щодо оптимального фракційного складу фосфориту.

4. Р.Н. Клименко. Кинетика кислотного разложения сирийских фосфоритов /Р.Н.Клименко, В.И. Тошинский, С.В. Дудка // Вісник Черкаського державного технологічного університету. – Черкаси: ЧДТУ, 2010. – №2. – С. 159 – 162.

Здобувачем визначені кінетичні параметри процесу фосфорнокислотного розкладу фосфориту.

5. Р.Н. Клименко. Сравнительная характеристика сирийского фосфорита – сырья фосфорсодержащих минеральных удобрений /Р.Н. Клименко // Вісник Кременчуцького державного університету. – Кременчук: КДУ імені М. Остроградського, 2010. – №5. – С. 159 – 162.

Здобувачем проведено аналіз сирійського фосфориту; показана можливість застосування даної сировини у промисловості фосфоровмісних добрив.

6. Патент на винахід № 88953.Україна. МПК С05В 1/00. Спосіб одержання складного мінерального добрива /Волков В.М., Трофименко М.О., Степаніщенко В.Л., Лапін Є.В., Клименко Р.М. та інш.; заявник і власник ВАТ «Суміхімпром»; заявл. 22.10.2007; опубл. 10.12.2009, Бюл. № 23.

Здобувачем проведено лабораторні дослідження процесу синтезу добрива; розраховані значення основних технологічних показників процесу.

7. Патент на корисну модель № 42088.Україна. МПК С05В 1/00. Спосіб одержання складного мінерального добрива. / Лапін Є.В., Волков В.М., Клименко Р.М., Тошинський В.І. та інш.; заявник і власник «Суміхімпром»; заявл. 29.12.2008; опубл. 25.06.2009, Бюл. №12.

Здобувач експериментально підтвердив можливість синтезу складного мінерального добрива та розраховував видаткові норми.

8. Патент на корисну модель № 30688.Україна. МПК С05В 1/00. Спосіб одержання складного мінерального добрива. / Волков В.М., Трофименко М.О., Степаніщенко В.Л., Лапін Є.В., Клименко Р.М. та інш.; заявник і власник ВАТ «Суміхімпром»; заявл. 22.10.2007; опубл. 11.03.2008, Бюл. № 5.

Здобувачем підготовлені вихідні дані для проведення дослідно-промислових випробувань технології синтезу добрива.

9. Р.Н. Клименко. Моделирование процесса фосфорнокислотного разложения сирийских фосфоритов /Р.Н. Клименко, В.И Тошинский, С.В. Дудка // Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях: Тези докладів міжнародної науково-практичної конференції, Київ, 10 – 12 травня 2010 р. – Київ: НТУ «КПІ», 2010. – С. 53 – 54.

Здобувачем розроблено математичну модель процесу фосфорнокислотного розкладу сірійського фосфориту.

10. Р.Н.Клименко. Ресурсосберегающая технология получения сложного минерального NPS-удобрения /Р.Н. Клименко, С.В. Дудка // Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій: Тези доповідей Міжнародної науково-технічної конференції, Харків, 27 – 28 травня 2010 р. – Харків: НТУ «ХПІ», 2010. – С. 32 – 33.

Здобувачем запропонована схема виробництва азотно-фосфорного сірковмісного мінерального добрива.

11. Р.Н. Клименко. Пенообразование при кислотной экстракции фосфоритов /Р.Н.Клименко, С.В. Дудка // III Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: Тези доповідей, Київ, 21 – 23 квітня 2010 р. – Київ: НТУ «КПІ», 2010. – С. 38.

Здобувачем проведені лабораторні дослідження карбонатвмісної фосфатної сировини.

12. Р.Н. Клименко. Использование фосфогипса – техногенного отхода фосфорнокислотной промышленности – в производстве минеральных удобрений. /Р.Н. Клименко, С.В. Дудка // Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов: Сборник научных трудов XVII Международной научно-технической конференции, Алушта, 08 – 12 июня 2009 г. – Харьков: «УкрВодгео», 2009. – С. 89 – 95.

Здобувачем показана можливість застосування фосфогіпсу у процесі виробництва азотно-фосфорних сірковмісних добрив.

АНОТАЦІЇ

Клименко Р.М. «Технологія азотно-фосфорних сірковмісних добрив на основі сірійського фосфориту». – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, 2010 р.

Захищаються результати теоретичних та експериментальних досліджень, присвячених вивченню властивостей сірійського фосфориту і розробці технологічних основ процесу синтезу азотно-фосфорних сірковмісних добрив.

Визначені фізико-хімічні властивості фосфориту марки 63 – 65 BPL, Сирія. Проведено оцінку реакційної та піноутворюючої здатності фосфориту; встановлено його оптимальний фракційний склад. Вивчено залежність ступеню розкладу фосфориту від основних технологічних параметрів процесу фосфорнокислотного розкладу. Здійснено математичну обробку експериментальних даних, в результаті чого визначені основні функціональні залежності кінетичної моделі процесу розкладу фосфориту. Розроблено технологічну схему синтезу азотно-фосфорних сірковмісних добрив.

Проведено дослідно-промислові випробування технології виробництва азотно-фосфорного сірковмісного добрива NPS 10:40:5 з використанням сирійського фосфориту. Синтезоване в промислових умовах добриво по показникам якості повністю відповідає вимогам технічних умов. Проведені техніко-економічні розрахунки свідчать про економічну доцільність виробництва даного добрива.

Ключові слова: мінеральні добрива, технологія, сирійські фосфорити, реакційна здатність, фосфорна кислота, розкладання, амонізація, NPS – добриво.

Клименко Р.Н. «Технология азотно-фосфорных серосодержащих удобрений на основе сирийского фосфорита». – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, 2010 г.

Защищаются результаты теоретических и экспериментальных исследований, посвященных изучению свойств сирийского фосфорита и разработке технологических основ процесса синтеза азотно-фосфорных серосодержащих минеральных удобрений.

Целью работы является разработка технологических основ производства азотно-фосфорного серосодержащего минерального удобрения NPS 10:40:5 с использованием в качестве фосфатного сырья сирийского фосфорита.

Сирийские фосфориты являются перспективным фосфорсодержащим сырьем промышленности минеральных удобрений Украины. Установлено, что основной кристаллической фазой данного вида сырья является фторапатит состава $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Наряду с ним также присутствуют минералы-примеси карбонат кальция CaCO_3 , кварц SiO_2 и доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Содержание общих форм P_2O_5 составляет 29 - 30%. Содержание токсичных элементов, а также величина эффективной удельной активности естественных радионуклидов соответствует нормам действующей нормативной документации. Сирийский фосфорит характеризуется

удовлетворительными технологическими показателями: магниальный и железистый модули составляют соответственно 0,03 и 0,02; отношение полуторных окислов к общему содержанию P_2O_5 не превышает 0,024 при норме не более 0,12.

Установлено, что сирийские фосфориты характеризуются высокой реакционной способностью, что подтверждается высоким содержанием усвояемых, лимонно- и цитратнорастворимых форм P_2O_5 , а также высокой величиной удельной поверхности. Повышенная реакционная способность положительно влияет на скорость разложения фосфата.

Изучена пенообразующая способность фосфорита. Установлена оптимальная фракция для кислотной переработки сирийского фосфорита, которая составляет 0,1 – 0,5 мм. Использование сырья данного фракционного состава позволит предупредить снижение производительности оборудования и потери сырья в результате выброса пены из реактора.

Исследованы зависимости степени разложения фосфорита от основных технологических параметров. Установлено, что одним из основных факторов интенсификации процесса разложения фосфорита является температура. Проведена математическая обработка экспериментальных данных, в результате чего установлено, что наиболее объективным в описании кинетики реакции разложения сирийского фосфорита является обобщенное уравнение Ерофеева-Колмогорова. Установлены функциональные зависимости $\alpha=f(t)$, $\alpha=f(N)$ и $\alpha=f(C)$, позволяющие рассчитать значения основных технологических параметров при заданной степени разложения. Методом факторного эксперимента установлены регрессионные коэффициенты обобщенной функции $\alpha=f(t, N, C)$, являющейся математической моделью процесса фосфорнокислотного разложения сирийского фосфорита. Адекватность предлагаемой модели подтверждается удовлетворительной погрешностью расчета, которая не превышает 10%.

Разработан способ синтеза минерального удобрения NPS 10:40:5, который заключается в разложении фосфорита экстракционной фосфорной кислотой, обогащении пульпы серой в виде серной кислоты и нейтрализации избыточной кислотности аммиаком. Установлено, что основными технологическими показателями процесса синтеза являются массовые соотношения $\frac{P_2O_5}{CaO}$ и $\frac{P_2O_5}{SO_3}$, оптимальные значения которых для удобрения NPS 10:40:5 соответственно составляют [4,4 – 4,8] и [2,9 – 3,3]. В результате частичной замены части P_2O_5 фосфорной кислоты на P_2O_5 фосфатного сырья, достигнуто снижение количества образуемого фосфогипса на 12,5% – до 2,45 т на т минерального удобрения NPS 10:40:5. Снижение расходной нормы серной кислоты соответственно составляет 0,12 т H_2SO_4 .

На базе технологических мощностей ОАО «Сумыхимпром» проведены опытно-промышленные испытания по производству минерального удобрения NPS

10:40:5. Синтезированное в промышленных условиях минеральное удобрение по показателям качества полностью соответствует нормам действующего ТУ У 24.1 – 14005076-065-2003 „Складне мінеральне добриво „Суперагро”. Произведено 109 тыс. т. удобрения NPS 10:40:5; при этом получена прибыль в размере 13,38 млн. грн. или 122 грн/т удобрения.

Ключевые слова: минеральные удобрения, технология, сирийские фосфориты, реакционная способность, фосфорная кислота, разложение, аммонизация, NPS-удобрение.

Klimenko R. M. “Technology of nitric-phosphoric sulfur consist fertilizers on Syrian phosphorites basis”. – Manuscript.

Thesis for the scientific degree of candidate of technical sciences in the specialty 05.17.01 – technology of inorganic substances. – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv, 2010.

Results of theoretical and experimental investigations which are devoted to the studying of characteristics of Syrian phosphorites and to the elaboration of technological bases of synthesis of nitric-phosphoric sulfur consist fertilizers process are defended.

There were determined physicochemical characteristics of reactionary and the capacity of phosphorites of foam formation; its optimal fractional composition was constituted. There was studied the dependence of degree of phosphorites decomposition from the main technologic parameters of decomposition of phosphoric-acid process. We have made mathematical processing of experimental figures, as a result functional dependences of kinetic model of phosphorites decomposition process were determined. There was made technologic scheme of synthesis of nitric-phosphoric sulfur consist fertilizers.

We have conducted experimental – industrial trials of technology of nitric-phosphoric sulfur consist fertilizer NPS 10:40:5 production with the using of Syrian phosphorites. Synthesized fertilizer in industrial conditions from the indexes of quality completely fulfils the demands of technical conditions. There were conducted technical-economic calculations which affirm about economic expediency of production this fertilizer.

Key words: mineral fertilizers, technology, Syrian phosphorites, reactionary capacity, phosphoric acid, dissolution, ammonation, NPS-fertilizer.

Відповідальний за випуск
доцент кафедри автоматизації хіміко-технологічних систем
і екологічного моніторингу НТУ «ХП»
Дзевочко О.М.

Підписано до друку 13.12.2010 р. Формат 60x90/16.
Папір офсетний. Друк – ризографічний. Умовн. друк. арк. 0,9.
Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Зам № 1544

Надруковано у видавництві Сумського державного університету
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3262 від 17.12.2007
40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2