

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

РИЩЕНКО ІГОР МИХАЙЛОВИЧ



УДК 631.841

**ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ І ТЕХНОЛОГІЇ КОМПЛЕКСНИХ
ДОБРИВ ІЗ ФОСФОРИТІВ З НИЗЬКИМ ВМІСТОМ
ФОСФОРУ(V) ОКСИДУ**

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Харків – 2014

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Харків

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор
Савенков Анатолій Сергійович,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
(м. Харків), професор кафедри хімічної
технології неорганічних речовин,
каталізу та екології

Офіційні опоненти: Заслужений діяч науки і техніки України,
доктор технічних наук, професор
Яворський Віктор Теофілович,
Національний технічний університет
«Львівська політехніка», (м. Львів),
завідувач кафедри хімії і технології
неорганічних речовин

Заслужений діяч науки і техніки України,
доктор технічних наук, професор
Астрелін Ігор Михайлович,
Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут”,
(м. Київ), завідувач кафедри технології
неорганічних речовин та
загальної хімічної технології

доктор технічних наук, професор
Сорока Петро Гнатович,
Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний
Університет», (м. Дніпропетровськ),
завідувач кафедри процесів та апаратів
хімічної технології

Захист відбудеться “ 13 ” листопада 2014 р. о 12⁰⁰ 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”.

Автореферат розісланий “ ” жовтня 2014 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Г.М. Шабанова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Україна, володіючи значними ресурсами високоякісних (чорноземних) орних земель, перебуваючи у винятково сприятливих природно-кліматичних умовах, може і повинна стати одним із найбільших світових виробників високоякісної та екологічно чистої сільськогосподарської продукції. Зазначений аграрний потенціал може бути реалізований та збережений для майбутніх поколінь лише системним, науково-обґрунтованим застосуванням мінеральних добрив та хімічних засобів захисту рослин.

Серед хімічних елементів, які необхідні рослинам у найбільшій кількості (макроелементи), важлива роль належить Фосфору (поряд з Нітрогеном і Калієм), який входить до складу ядра клітин, ферментів, вітамінів, складних білкових речовин – нуклеопротейдів, що беруть участь у найважливіших процесах життєдіяльності організмів.

Землеробство України за останні роки характеризується недостатнім внесенням у ґрунти фосфорних добрив, що зумовлено відсутністю промислово освоєних родовищ фосфоровмісної сировини та ефективних технологій її перероблення. Це ставить нашу країну в економічну залежність від імпорту фосфоровмісної сировини, підвищує собівартість продукції. Водночас Україна має власні потужні родовища природних фосфоритів (близько 3,9 млрд. т. P_2O_5). Однак вітчизняні фосфорити характеризуються низьким вмістом P_2O_5 (4 – 10 мас. %), що значно ускладнює технологію фосфорних добрив, призводить до низьких техніко-економічних показників виробництва.

У науково-технічній літературі відомі два основні підходи в технології перероблення зазначених фосфоритів: традиційний сульфатно-кислотний та термовідновний сульфатами лужних та лужноземельних металів. Технології першого напрямку вимагають значних витрат сульфатної кислоти, зумовлюють утворення великих об'ємів відходів. Дослідження процесів другого напрямку не вийшли за рамки лабораторних та потребують подальшої проробки.

Ефективним засобом перероблення фосфоритів на добриво є нітратно-кислотна технологія, яка дає змогу організувати процес по маловідходному циклу і комплексно використовувати їх компоненти. Перероблення сировини потребує дослідження низки показників: фізико-хімічних властивостей компонентів всіх стадій технологій; термодинамічних та технологічних параметрів стадій нітратно-кислотного розкладання та нейтралізації; їх кінетичних закономірностей; розроблення технологій добрив та їх вплив на продуктивність та якість сільськогосподарських культур.

Вищенаведене свідчить, що дослідження, які спрямовані на пошуки і розроблення ефективних та економічних технологій перероблення фосфатних руд України з одержанням комплексних фосфоровмісних мінеральних добрив, є актуальною проблемою, мають велике народногосподарське і соціальне значення і визначають напрямок дисертаційного дослідження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ "ХПІ", виконана відповідно до планів проведення

науково-дослідних робіт МОН України: “Розробка фізико-хімічних основ технології напівпродуктів і нових видів комплексних добрив на базі сировини України” (№ ДР 0101U001523), “Розробка фізико-хімічних основ каталітичних процесів очистки газів від оксидів нітрогену та їх отримання, створення нового покоління мінеральних добрив” (№ ДР 0106U001500), “Розробка фізико-хімічних основ енергозберігаючих технологій складних добрив та каталізаторів для зниження шкідливих викидів парниковоутворюючих газів” (№ ДР 0109U0022407), “Розробка теоретичних основ хімічних і теплообмінних процесів для створення енергоощадних, екологоорієнтованих технологій солей із відходів содового виробництва, аміаку і мінеральних добрив” (№ ДР 0112U00040), та госпдоговорної НДР „Одержання азотнокислотної витяжки з фосфат-глауконітового концентрату Ново-Амвросіївського родовища” (ПрАТ “Северодонецьке об’єднання “Азот”, м. Северодонецьк), де здобувач був відповідальним виконавцем.

Мета і задачі дослідження. Мета дослідження полягала у розробленні наукових основ і технологій нітратно-кислотного перероблення вітчизняної фосфоровмісної сировини із низьким вмістом фосфору(V) оксиду з одержанням комплексних N:P:Ca-добрив.

Для досягнення зазначеної мети поставлені задачі:

- проаналізувати хімічний та мінералогічний склади фосфат-глауконітового концентрату Ново-Амвросіївського родовища, ресурс Фосфору в якому є значним, встановити його технологічні характеристики;
- обґрунтувати нітратну технологію розкладання фосфат-глауконітового концентрату, провести теоретичний та термодинамічний аналізи основних реакцій, визначити катіонно-аніонний склад розчинів;
- дослідити кінетичні закономірності розкладання фосфатної сировини, встановити механізм утворення P_2O_5 , визначити вплив процесів масопереносу, створити кінетичні та математичні моделі;
- встановити особливості процесу амонізації багатоконпонентних нітратно-кислотних розчинів, дослідити основні реакції до нейтралізації, показати вплив ступеня протонування фосфат іонів;
- розробити на базі штучної нейронної мережі нелінійну математичну модель прогнозування складів отримання N:P:Ca-добрива;
- дослідити кінетичні закономірності хімічних перетворень в багатоконпонентній системі амонізації, визначити константи швидкості та порядок реакції;
- визначити фізико-хімічні параметри концентрованих розчинів комплексних добрив (густина, позірний молярний об’єм, коефіцієнти активності, активність води, тиск парів над багатоконпонентними розчинами, теплоємність, позірну молярну теплоємність, теплопровідність, поверхневий натяг, в’язкість динамічну);
- розробити принципові технологічні схеми одержання простих та складних комплексних добрив, знайти витратні коефіцієнти по сировині;
- експериментально визначити закономірності та запропонувати технології перероблення твердих відходів процесу отримання добрив;
- провести дослідно-промислову апробацію найважливіших стадій технологічного процесу одержання комплексних N:P:Ca-добрив.

Об’єкт дослідження – одержання комплексних мінеральних добрив нітратно-

кислотним розкладом фосфат-глауконітового концентрату Ново-Амвросіївського родовища.

Предмет дослідження – технології нітратно-кислотного розкладу фосфат-глауконітового концентрату Ново-Амвросіївського родовища, амонізації утворених багатокомпонентних солевих систем, виділення комплексних добрив, закономірності перебігу окремих стадій процесів, їх взаємозв'язок та зумовленість.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань використовували комплекс сучасних методів теоретичних та експериментальних досліджень. Для визначення хімічних складів сировини і готового продукту застосовували фізико-хімічні методи досліджень (атомно-адсорбційний, рентгеноструктурний, рентгенофлуоресцентний, лазерної й атомної мас-спектрометрії та інших). Концентрацію реагентів визначали за допомогою атомно-адсорбційної спектроскопії, комплексометрії, титриметрії та гравіметричних методів. Фазові склади сировини та отриманого добрива визначали на атомно-адсорбційному, лазерному мас-спектрометрі ЕМАЛ-2 і на рентгеновському дифрактометрі ДРОН-3М. Диференційний термічний аналіз проводили на дериватографі F. Paulik, I. Paulik, L. Erdey фірми МОМ (Угорщина). Дослідження процесу нейтралізації нітратно-кислотної витяжки здійснювали за допомогою рН-метрії. Морфологічні показники отриманого добрива визначали за допомогою методів оптичної та електронної мікроскопії. Під час оброблення результатів досліджень використані методи планування експерименту та статичного аналізу із застосуванням математичного та програмного апарату ПК. Експериментальні дослідження стадій отримання добрив здійснювали на лабораторних, дослідно-промислових та промислових установках в НТУ "ХПІ" (м. Харків), ПрАТ "Сєверодонецьке об'єднання "Азот" (м. Сєверодонецьк) та ПАТ "Концерн Стирол" (м. Горлівка).

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше отримані такі результати:

- визначено хімічний і мінералогічний склади фосфат-глауконітового концентрату Ново-Амвросіївського родовища. Доведено, що фосфоровмісна складова характеризується (мас. %): апатитом $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ – 27,0-29,0, карбонатгідроксилапатитом $\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ – 3,0-5,0, та домішками у вигляді кальциту CaCO_3 21,0-23,0, магнезиту MgCO_3 – 0,5-0,9, глауконіту $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 13,0-15,0, польового шпату $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ – 0,8-1,0, нефеліну $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ $\cdot \text{KAlSi}_3\text{O}_8$ – 1,9-2,1, лімоніту $\text{Fe}_2(\text{OH})_6\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ – 0,4-0,6 та кварцу SiO_2 – 26,0-28,0.

- теоретично обґрунтовано, термодинамічними та експериментальними дослідженнями визначено основні реакції, що перебігають під час взаємодії нітратної кислоти з фосфат-глауконітовим концентратом. Встановлено багатоваріативність складу кислотних розчинів та рівноважний склад компонентів, що одержані. Побудована квадратична діаграма для визначення фазової рівноваги в системі $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$, проведено теоретичний аналіз процесу нітратно-кислотного розкладання в системі $\text{H}^+, \text{Ca}^{2+} \parallel \text{NO}_3^-, \text{PO}_4^{3-}, \text{H}_2\text{O}$, виявлено області існуючих сольових систем включаючи стадії утворення кальцію фосфатів і нітратних сполук, встановлений фазовий склад розчину та його технологічні параметри: концентрація HNO_3 (мас. %) 50 – 56, її норма 106 – 112 %, температура процесу 45 – 50 °С, питома поверхня частинок 10 – 15 м²/г;

- виявлено вплив процесу масопереносу на швидкість розкладання фосфат-

глауконітового концентрату нітратною кислотою, встановлений дифузійний механізм утворення P_2O_5 , створені кінетичні та математичні моделі з урахування мінералогічного складу сировини, визначені константи швидкості, порядок реакцій та показані особливості їх реагування, що дозволило розрахувати реактор розкладу фосфатної сировини;

- з використанням теорії міжйонних взаємодій в концентрованих розчинах визначені фізико-хімічні параметри розчинів концентрованих багатокомпонентних систем (густина, позірний молярний об'єм, коефіцієнти активності, активність води, тиск парів над багатокомпонентними розчинами, теплоємність, позірна молярна теплоємність, теплопровідність, поверхневий натяг, в'язкість динамічна), та отримано їх залежності від різноманітних сполучень технологічних параметрів: температури $0 - 350\text{ }^\circ\text{C}$, тиску $1 - 10\text{ МПа}$, масового вмісту компонентів;

- експериментально виявлено закономірності процесу амонізації в системах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ та НКВ – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ та встановлено механізм взаємодії з урахуванням іонної рівноваги в нейтралізованих розчинах, визначені маршрути реакцій нейтралізації, пов'язаних зі ступенем протонування фосфат іонів зміною кислотності розчинів, визначені оптимальні умови отримання низки добрив з керованим складом – $\text{N:P:Ca} : \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{pH} = 3 - 4$; CaHPO_4 , $\text{pH} = 4 - 6$; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{pH} = 6 - 7$;

- на основі сучасних інформаційних технологій побудовані нейронні мережі і створена нелінійна математична модель взаємодії в системі нітратно-кислотна витяжка (НКВ) – амонію гідроксид з урахуванням іонної рівноваги в розчинах, констант дисоціації, добутоків розчинності, констант гідролізу, впливу технологічних параметрів та отримання кінцевих продуктів в наслідок перебігання хімічних реакцій за багатьма маршрутами, і яка дозволяє керувати процесом і прогнозувати якісний і кількісний склад N:P:Ca -добрив;

- запропоновано механізм хімічних перетворень в системі НКВ – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, встановлено лімітуючу стадію та швидкість процесу, створена кінетична модель взаємодії в багатокомпонентній системі амонізації, отримано константи швидкості та порядок реакцій. Розроблено алгоритм розрахунку реактора нейтралізації в НКВ в широкому інтервалі змін технологічних параметрів;

- запропоновано комплексний підхід до створення гнучких технологічних систем перероблення фосфоровмісної сировини низьким вмістом фосфору(V) оксиду, запропоновані механізми утворення низки рідинних та суспензійних добрив заданого складу і проведена утилізація рідинних та твердих відходів в технології N:P:Ca -добрив.

Практичне значення одержаних результатів полягає у:

1. Створенні ресурсощадних екологічно безпечних технологій мінеральних добрив на основі вітчизняних фосфоритів з низьким вмістом фосфору(V) оксиду:

- розроблено технологію гранульованого комплексного складного добрива із фосфат-глауконітового концентрату, яке містить (мас. %): $\text{NH}_4\text{NO}_3 - 40,0-45,0$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - 30,0-35,0$, $\text{CaHPO}_4 - 10,0-12,0$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 - 3,3-3,5$; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - 3,8-3,9$; $\text{KNO}_3 - 0,8-1,0$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - 2,0-2,5$;

- розроблено гнучку технологію рідинного суспензійного комплексного добрива із фосфат-глауконітового концентрату, яке містить (мас. %): $\text{N} - 16,0-18,0$,

P_2O_5 – 2,8-3,2, CaO – 4,2-4,4, K_2O – 0,4-0,5, MgO – 0,5-0,6 та рідинного комплексного добрива (РКД) та гранульованого (100 мас. % $CaHPO_4$). Склад РКД (мас. %): N – 18,0-19,0, P_2O_5 – 2,0-3,0, CaO – 4,0-5,0, K_2O – 0,4-0,5, MgO – 0,8-1,0 (патент України № 81228);

- розроблено технологію рідинного $N:P:Ca$ – сульфурвмісного добрива, яке містить стадію нейтралізації НКВ амонію гідроксидом з додаванням сульфурної кислоти. Основні складові добрива (мас. %): NH_4NO_3 – 37,0-42,0, $Ca(NO_3)_2$ – 15,0-20,0, $(NH_4)_2HPO_4$ – 5,0-6,0, $(NH_4)_2SO_4$ – 5,0-8,0;

- розроблено технологію гідроксилапатиту ($Ca_5(OH)(PO_4)_3$), як кормової добавки, що отримана за рахунок нейтралізації нітратно-кислотної витяжки (НКВ) амонію гідроксидом. Масова частка основних компонентів в гідроксилапатиті (мас. %): P_2O_5 – 25,0-26,0, CaO – 34,0-35,0;

- розроблено технологію стабілізованої аміачної селітри з вводом нітратно-фосфатного розчину, що отриманий розкладанням фосфат-глауконіту. Отримане NP -добриво, яке містить (мас. %): N – 28,0, P_2O_5 – 3,0-4,0, CaO – 6,0-9,0. Міцність гранул становить 3-4 кг/гран., масовий вміст води – 0,2-0,3 % (патент України № 83771, патент України № 81620);

- розроблено технологію гранульованого добрива сульфат-нітрату амонію із викидних газів теплоелектростанцій. Технологія містить стадію каталітичного окиснення оксидів сульфуру та Нітрогену, розроблено склад кобальт-цирконій-ванадієвого каталізатора, отримано патент України. Добриво містить (мас. %): NH_4NO_3 – 20,0-25,0, $(NH_4)_2SO_4$ – 75,0-80,0, міцність гранул 2-3 кг/гран. (патент України № 79684, патент України № 96515);

- розроблено технології кремнію(IV) оксиду (SiO_2) як відходу розкладання фосфат-глауконітового концентрату нітратною кислотою згідно ДСТУ та синтезу воластоніту, в якості компонентів для якого використовують відходи кремнезему під час перероблення низькосортної фосфоровмісної сировини в мінеральні добрива. Ультрадисперсний кремнезем та $CaCO_3$ з розміром частинок 50 – 100 мкм дасть змогу одержувати після термооброблення суміші цих компонентів у співвідношенні 1 : 1 воластонітовий наповнювач ($SiO_2 \cdot CaO$) з розміром частинок 115 – 140 мкм (патент України № 91550, патент України № 92505, патент України № 92506);

2. Виконані узагальнені матеріально-енергетичні та техніко-економічні розрахунки свідчать про технологічну ефективність та економічну доцільність розроблених технологій виробництва комплексних $NP:Ca$ -добрив.

3. Технічні дані для проектування технологій мінеральних $NP:Ca$ -добрив та рідинних комплексних NP -добрив впровадженні у Сумському Державному науковому дослідному інституті мінеральних добрив і пігментів, ПрАТ “Севєродонецьке об'єднання “Азот” (м. Севєродонецьк), ПАТ “Концерн Стирол” (м. Горлівка). Очікуваний економічний ефект становить 1,1 – 1,2 млн. гривень на рік тільки від впровадження технології стабілізованої аміачної селітри на ПАТ “Концерн Стирол” (м. Горлівка).

4. Теоретичні та технологічні положення, закономірності тощо, наведені у дисертаційній роботі, використовують у навчальному процесі під час викладання дисциплін спеціальності “Хімічні технології неорганічних речовин” за напрямком 051301 – хімічна технологія у НТУ “ХП”.

Особистий внесок здобувача. Усі узагальнюючі положення дисертаційної роботи, які винесено до захисту, отримані безпосередньо здобувачем чи за його особистою участю. Серед них: постановка завдань, проведення термодинамічних і кінетичних розрахунків та експериментальних досліджень впливу технологічних параметрів на процес нітратно-кислотного перероблення фосфоровмісної сировини та її амонізації; отримання математичних моделей; дослідження фізико-хімічних характеристик багатокомпонентних сольових систем, що використовують у процесі отримання добрив; розроблення технологічних режимів та основної апаратури, а також принципові технологічні схеми процесу одержання простих і складних добрив з використанням нітратно-кислотного розчину і вторинної сировини.

Апробація результатів дисертаційної роботи. Основні положення та результати дисертаційної роботи були повідомлені й обговорені на: Міжнародній науково-технічній конференції “Современные проблемы химической технологии неорганических веществ”, (м. Одеса, 2001 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Химия и технология производства основной химической продукции» (м. Харків, 2001 р.); XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Материалы и нанотехнологии, (м. Казань, 2003 р.); XI, XIII, XIV, XV Міжнародних науково-практичних конференціях “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я” (м. Харків, 2004, 2007, 2008, 2011, 2013 р.); Міжнародній науково-практичній конференції “Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин” (м. Черкаси, 2004 р.); Міжнародній науково-практичній конференції “Сучасні проблеми технології неорганічних речовин” (м. Дніпропетровськ, 2006 р.); Науково-практичної конференції «Информационно-вычислительные системы в химической технологии», (м. Севеодонецьк, 2007 р.); II Міжнародній науково-практичній конференції “Perspektywiczne orgasowania nauki i techniki - 2007” (м. Прага, Чехія, 2007 р.); III Міжнародній науково-практичній конференції “Умение и нововъведения” (м. Софія, Болгарія, 2007 р.); VI Міжнародній науковій конференції аспірантів і студентів “Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів”, (м. Донецьк, 2007 р.); Міжнародній науково-практичній конференції “Комп’ютерне моделювання в хімії та технологіях” (м. Черкаси, 2008 р.); Міжнародній IV Українській науково-технічній конференції з технології неорганічних речовин “Сучасні проблеми технології неорганічних речовин” (м. Дніпродзержинськ, 2008 р.); Міжнародній науково-практичній конференції з технології неорганічних речовин „Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии” (м. Мінськ, 2008 р.); Міжнародній науково-практичній конференції з технології неорганічних речовин “Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов”, (м. Мінськ, 2009 р.); VII Міжнародній конференції “Сотрудничество для решения проблемы отходов”, (м. Харків, 2010 р.); Міжнародній науково-технічній конференції “Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій”, (м. Харків, 2010 р.); Міжнародній науково-технічній конференції “Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов” (м. Харків, 2010 р.); VIII Міжнародній конференції “Сотрудничество для решения проблемы отходов”, (м. Харків, 2011 р.), III Всеукраїнському з’їзді

екологів з міжнародною участю “Ecology-2011” (м. Вінниця), на 20th International Congress of Chemical and Process Engineering “CHISA – 2012” (м. Прага), VI Міжнародній науково-технічній конференції “Новейшие энерго- и ресурсосберегающие химические технологии без экологических проблем” (м. Одеса, 2013 р.), II Міжнародній науковій конференції “Прикладна фізико-неорганічна хімія” (м. Севастополь, 2013 р.), IV Міжнародній науково-практичній конференції “Комп’ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку” (м. Київ, 2014 р.).

Публікації. Основний зміст дисертації відображено у 62 наукових публікаціях, з них: 1 монографія (у співавторстві), 31 статтях у наукових фахових виданнях України, 5 – у закордонних періодичних фахових виданнях, 5 патентах України, 20-ти матеріалах конференцій.

Структура й обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, семи розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 318 сторінок; з них 34 рисунків по тексту; 94 таблиць по тексту; 7 таблиць на 7 сторінках; списку використаних джерел з 323 найменувань на 38 сторінках, 14 додатків на 24 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність проблеми показано зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами; сформульовано мету і завдання дослідження; висвітлено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів; наведено загальну характеристику роботи, методи досліджень, особистий внесок здобувача та апробацію результатів.

Перший розділ присвячений аналізу сучасної науково-технічної літератури з проблем застосування фосфатної сировини з низьким вмістом фосфору(V) оксиду в технологіях фосфоровмісних добрив, висвітлено стан найбільш важливих питань, пов’язаних з проблематикою дисертації. Систематизований сучасний стан нітратно-кислотних технологій перероблення фосфоритів. Наведено характеристику фосфоровмісної сировини України та перспективи її комплексного перероблення. Наявність фосфоровмісної сировини оцінюють в 1023 млн. тон, родовищ всього – 9, з них діючими є два: Осиківське (76 млн. тон) та Ново-Амвросіївське (33,6 млн. тон), обидва в Донецькій області.

Фосфатна сировина України є низькоякісна (P_2O_5 – 3-10 мас. %), важко збагачувана внаслідок високого вмісту Кальцію і Магнію карбонатів (21 мас. %) та SiO_2 (30 мас. %). Співвідношення CaO / P_2O_5 становить 2,44 – 3,22.

В умовах гострого дефіциту фосфоровмісних добрив в Україні проблема застосування низькоякісної сировини у виробництві особливо доцільна. Розроблення нових технологій з високими техніко-економічними показниками, екологічною безпекою та енергоефективністю вимагає проведення фізико-хімічних і технологічних досліджень для вибору оптимальних параметрів процесів, створення математичних моделей для розрахунку технологій та їх реакторів.

Проведено аналіз нітратних технологій з використанням фосфоритів з низьким вмістом фосфору(V) оксиду, підкреслена важливість комплексного використання сировини. Головна стадія технології NP-добрив – розкладання фосфат-глауконіто-

вого концентрату, від якості її проведення залежать витратні коефіцієнти сировини, втрати енергетичної можливості технологічних схем. Показано вплив концентрації нітратної кислоти, температури процесу на розклад фосфоритів. Визначено недоліки цих технологій: складність технологічних схем, велика кількість відходів та невисока якість отриманих добрив.

Проведено аналіз фізико-хімічних методів розкладу фосфоровмісної сировини, звернено увагу на мінералогічну складову сировини, механохімічну активацію та на відсутність надійних кінетичних рівнянь.

Фізико-хімічні властивості розчинів, що переробляють на мінеральні добрива (густина, позірний молярний об'єм, коефіцієнти активності, активність води, тиск парів над багатоконпонентними розчинами, теплоємність, позірна молярна теплоємність, теплопровідність, поверхневий натяг, в'язкість динамічна), визначають ефективність технологій та їх обладнання. Встановлено, що наведені залежності для розрахунку фізико-хімічних параметрів мають загальний характер, надто великі погрішності та підходять для 2 – 3-х компонентних систем. Тому доцільними є дослідження і розрахунки для 5 – 10 компонентних розчинів комплексних добрив фосфоритів з низьким вмістом фосфору(V) оксиду.

Стадія амонізації нітратно-кислотної витяжки визначає склад отриманих добрив та їх фазовий стан. У джерелах інформації наведені її технологічні умови, параметри та різноманітні прийоми, але недостатньо уваги приділено кінетиці процесу амонізації.

У другому розділі наведено основні методи та методики фізико-хімічних досліджень, описано результати дослідження мінералогічного складу, фізико-хімічних властивостей фосфат-глауконітового Ново-Авросіївського концентрату.

У результаті досліджень фізико-хімічних властивостей встановлено хімічний склад Ново-Амвросіївського концентрату, якій включає такі оксиди (мас. %): P_2O_5 – 13,0-13,3; CaO – 30,55-30,94; SiO_2 – 21,1-28,5; Al_2O_3 – 2,79-2,87; Fe_2O_3 – 3,5-3,55; MgO – 1,2-1,25; K_2O – 3,2-3,26; Na_2O – 0,35-0,40; CO_2 – 3,59-10,73; F – 1,10-1,13. Визначені фізичні властивості сировини: густина істина 2,8 – 3,0 кг/дм³; густина насипна 1,61 – 1,7 кг/дм³; кут натурального скосу, 37 – 40 град; твердість (за шкалою Мооса), 4 – 6 од. Для характеристики фізичної структури визначена питома поверхня по БЕТ (з використанням низькотемпературної адсорбції азоту). Встановлено, що загальна питома поверхня частинок фосфориту 8 – 10 м²/г.

Моделювання фізико-хімічних властивостей розчинів виконано за допомогою програм фірми “Simulation Sciences inc.”(США). Пакет інженерних прикладних програм PRO/II з додатками, що моделюють властивості розчинів “Electrolytes” и “Electrolytes utility package”, які враховують термодинаміку процесів розчинення.

Розчини, що утворились внаслідок різноманітних режимів розкладання та нейтралізації, досліджені з використанням методів фізико-хімічного аналізу (віскозиметрії, калориметрії, теплоємності, розчинності, спектрофотометрії, ІК, іонометрії та потенціометрії). Тверду фазу досліджували з використанням методів – ЯМР, ДТА, рентгенофазового аналізу.

У третьому розділі побудована діаграма для дослідження процесу розкладання фосфоровмісної сировини нітратною кислотою. Досліджені фазові рівноваги в системі $CaO - P_2O_5 - N_2O_5 - H_2O$ і установлений хімічний склад нітратно-

кислотного розчину, отриманого розкладанням фосфат-глауконітового концентрату нітратною кислотою, (мас. %): HNO_3 – 4,8-5,2; H_3PO_4 – 8,0-8,1; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 35,0-38,0; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ – 3,3-3,5; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ – 3,8-3,9; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – 2,0-2,5; H_2SiF_6 – 0,3-0,4; NaNO_3 – 0,09-0,1; KNO_3 – 0,8-1,2; H_2O – 37,0-39,0, а також шлам у перерахунку на силіцію(IV) оксиду SiO_2 , (мас. %) 10,0 – 15,0, в газову фазу виділяються CO_2 , HF , NO_x , (об. %) – 3,0-5,0.

Встановлені за допомогою діаграм (рис. 1) та експериментально підтвержені ефективні технологічні параметри, які показують високу ступінь вилучення P_2O_5 , яка дорівнює 98,2 – 99,0 %, та які можливо досягнути за таких умов: повне вилуговування досягається після 20 – 30 хв., концентрація HNO_3 (мас. %) – 50-56 і її нормі 106 – 112 %, температури процесу 45 – 50 °С, питома поверхня частинок 10 – 15 $\text{m}^2/\text{г}$.

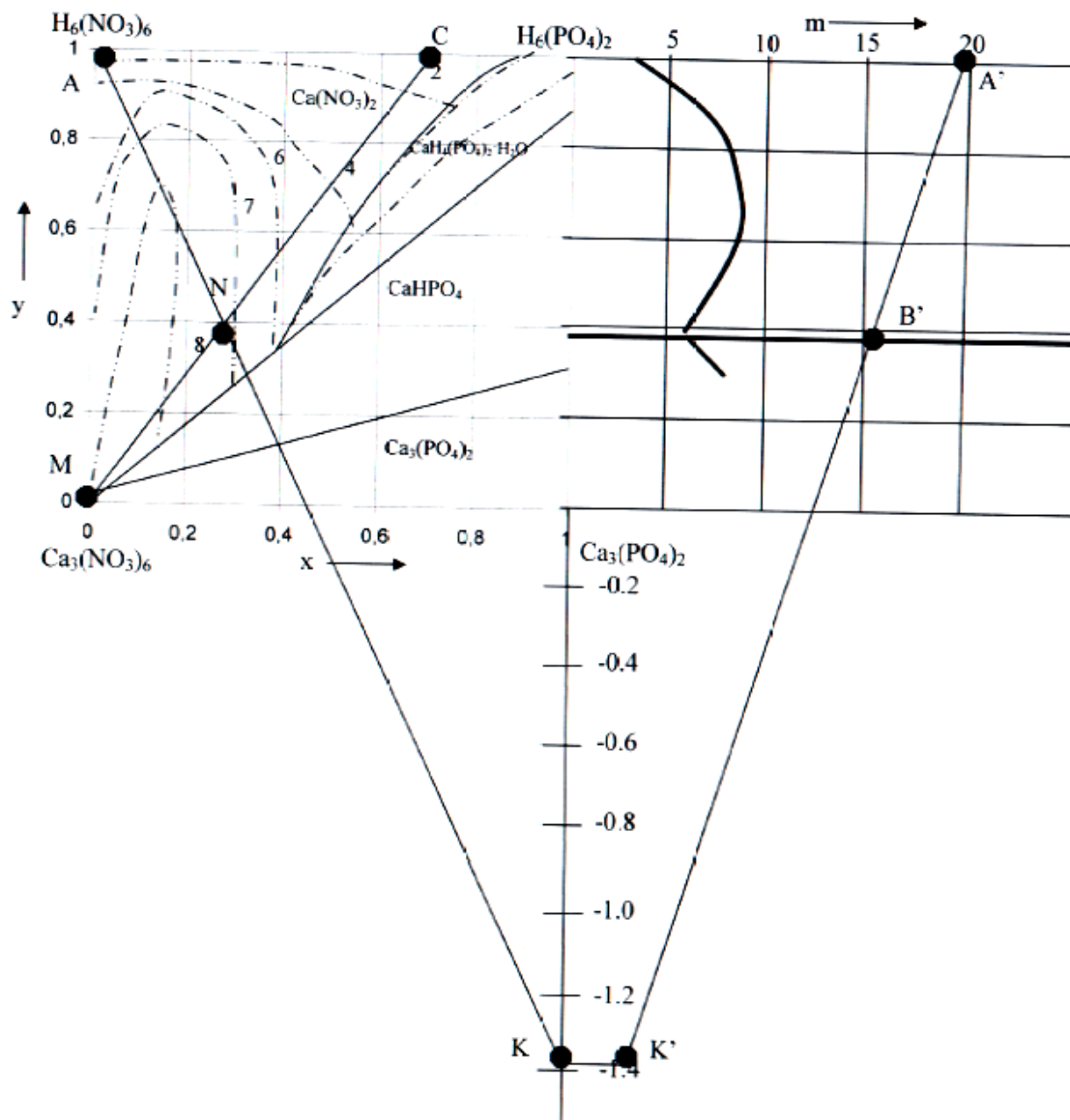
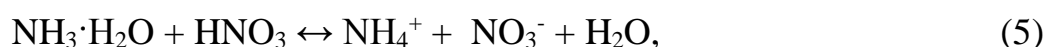
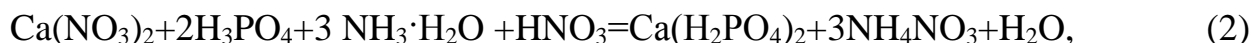
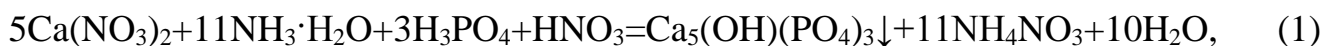


Рисунок 1 – Діаграма стану системи $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при $t = 50$ °С

Проведені дослідження нейтралізації нітратно-кислотної витяжки (НКВ) показали, що напрямки реакцій та їх природа формуються сукупністю кількісних параметрів: граничною розчинністю солей та її температурною залежністю, значенням

констант дисоціації слабких електролітів і добутком розчинності осадів, інтервалами рН гідроксоутворення, а також низкою зовнішніх факторів, серед яких найбільш знаковими є загальна концентрація компонентів суміші, іонна сила, рН середовища, і температура.

Аналіз 5-ти компонентної системи показав, що під час хімічної взаємодії в системі перебігають такі реакції:



Головним фактором, що визначає природу іонних форм компонентів суміші та речовин, які утворились в результаті реакцій (1 – 6), є рН середовища. В залежності від кислотності середовища змінюється ступінь протонування фосфат іона (табл. 1): в інтервалі рН = 1 – 3 переважають недисоційовані молекули фосфатної кислоти, а з ростом рН збільшується концентрація дигідро-, гідро- і депротонованих фосфат-іонів. Для катіонів слабких гідроксидів (NH_4^+ , Ca^{2+}) навпаки, з ростом рН спостерігається тенденція до переходу іонів у склад відповідних гідроксидів (табл. 2 – 3).

Таблиця 1 – Залежність іонного складу фосфатів від рН розчинів (моль/дм³)

рН	0	2	4	6	8	10	12	13	14
H_3PO_4	0,08	0,04	0,01	0,002	-	-	-	-	-
H_2PO_4^-	0,001	0,03	0,08	0,06	0,01	0,006	0,001	-	-
HPO_4^{2-}	-	-	0,001	0,009	0,04	0,08	0,04	0,01	-
PO_4^{3-}	-	-	-	-	0,003	0,009	0,04	0,07	0,08

Таблиця 2 – Залежність іонного складу реагентів від рН розчинів Ca^{2+} (моль/дм³)

рН	2	3	4	5	6	7
Ca^{2+}	0,96	0,9	0,6	0,3	0,1	0,009
CaOH^+	0,003	0,008	0,1	0,15	0,97	0,007
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,002	0,007	0,1	0,4	0,96	0,98

Таблиця 3 – Залежність іонного складу реагентів від рН розчинів амоніаку (моль/дм³)

рН	4	5	6	7	8
NH_4^+	0,9	0,45	0,2	0,1	0,008
NH_4OH^-	0,2	0,5	0,9	0,98	0,99

Аналіз впливу температури і рН на зміну складу розчинів представлено схемою і наведено на рис. 2. Зі схеми видно, що в інтервалі рН = 1 – 2 у розчині переважають не дисоційовані молекули фосфатної кислоти, нітрат-іони та катіони амонію і Кальцію, причому в кристалічному стані за виведення домішок є можливість

виділити нітрати амонію і Кальцію. При підвищенні рН до 4 зростає відносний вміст дигідрофосфат-іонів і з'являється можливість утворення кристалів кальцію фосфату дигідрату. Водночас, підсилюється гідроліз Ca^{2+} , ефект від якого невілюється за рахунок можливих хімічних взаємодій, а характер продуктів залишається незмінним. Подальший зріст рН призводить до поширення спектру можливих взаємодій, негативним ефектом яких слід вважати утворення важкорозчинних Кальцій гідрофосфатів. Проведений аналіз дає можливість констатувати, що найбільш технологічним є проведення процесу нейтралізації в інтервалі рН = 3,0 – 4,0. Отже, зміною рН середовища можна керувати іонним складом розчинів, напрямком процесів, що реалізуються в системі і характером цільових речовин, що утворюються.

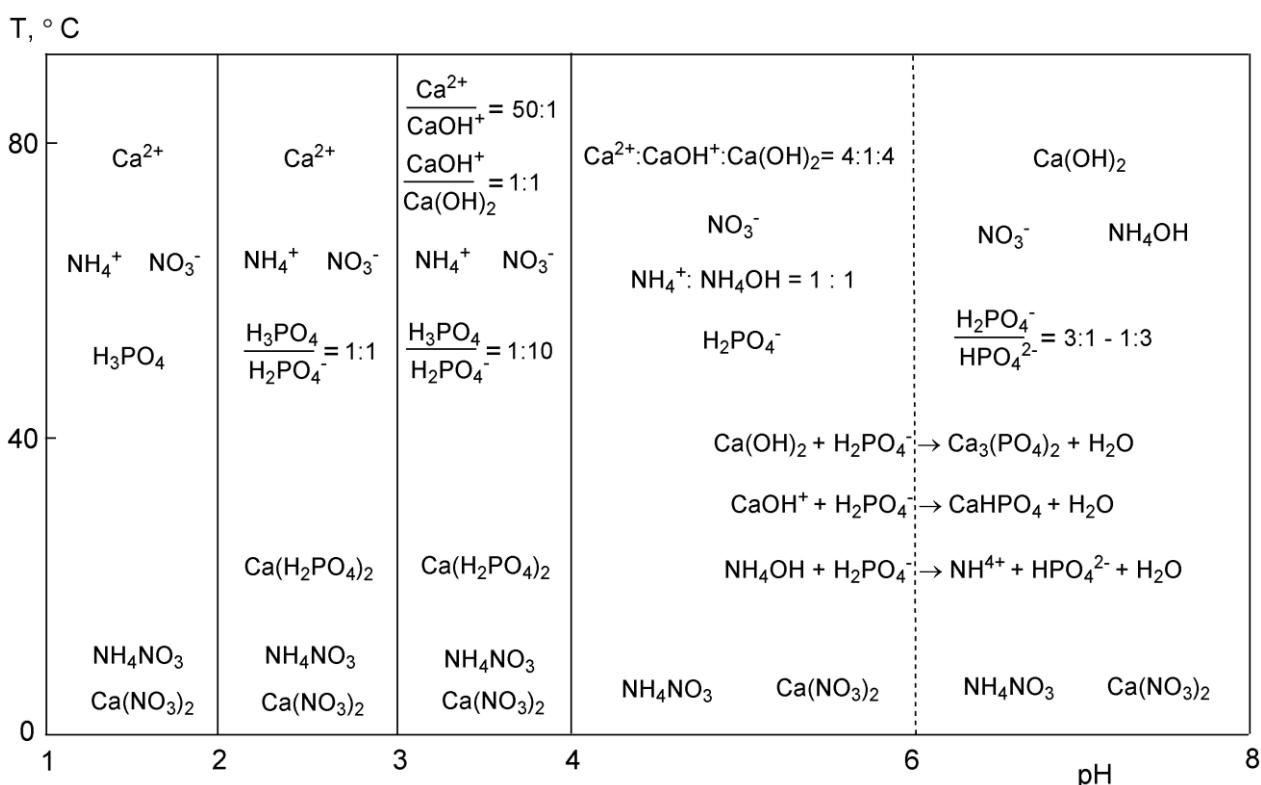


Рисунок 2 – Вплив температури і рН середовища на іонні рівноваги в системі

Другим важливим аспектом керування процесами в системі, поряд з вибором концентрації реагентів, є температурний режим, оскільки диференціація температурних залежностей розчинності цільових продуктів має змогу здійснювати їх направлену кристалізацію.

Запропонований механізм перебігу реакцій дає змогу розрахувати концентрацію речовин, що утворились в розчині, оцінити ступінь перетворення початкових компонентів в умовах рівноваги та спрогнозувати їх кількість.

У четвертому розділі наведено результати розробленої теорії міжчасткових взаємодій в концентрованих розчинах електролітів і запропоновано методи визначення фізико-хімічних параметрів багатокомпонентних систем.

Визначено, що основними компонентами отриманого розчину являються $\text{Ca(NO}_3)_2$, NH_4NO_3 , і $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2$. Досліджені такі властивості розчинів системи $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{Ca(NO}_3)_2 - \text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2$: густина (ρ , кг/м^3); теплопровідність (λ , $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$); коефіцієнти динамічної в'язкості (η , $\text{Па}\cdot\text{с}$); теплоємність (C_p , $\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$); тиск пари

над багатокомпонентним розчином (P , Па); активність води (a_w) і поверхневий натяг (σ , Н·м⁻¹). Концентрація компонентів у розчині змінювалася, (мас. %): HNO₃ від 4 до 8, H₃PO₄ від 7 до 12, Ca(NO₃)₂ від 20 до 35, NH₄OH от 15 до 25 в інтервалі температур від 30 до 70 °С.

Густину розчинів визначали за формулою

$$\rho = \rho_0 + \sum_{i=1}^h c_i (A_{1i} + A_{2i} \cdot t + A_{3i} \cdot c_i), \quad (7)$$

де ρ – густина розчину, (кг/м³); ρ_0 – густина води, (кг/м³); h – число компонентів розчину; c – концентрація електроліту, (мас. %); t – температура, (°С); A_{ij} – коефіцієнти, отримані на основі оброблення методом регресивного аналізу власних експериментальних даних і наведених у науковій літературі для отриманого азотно-фосфорного добрива.

Результати розрахунку густини розчину представлені в табл. 4.

Таблиця 4 – Значення густини ρ , кг/м³ залежно від концентрації H₃PO₄

t , °С	$C_{H_3PO_4} = 7$, мас. %	$C_{H_3PO_4} = 12$, мас. %
30	1198,9	1258,7
50	1190,9	1250,8
70	1180,2	1240,1
90	1167,3	1227,3

Теплопровідність багатокомпонентних розчинів електролітів визначали за формулою

$$\lambda = \lambda_0 (1 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot c_i), \quad (8)$$

де λ – теплопровідність розчину (Вт·м⁻¹·К⁻¹); λ_0 – теплопровідність води (Вт·м⁻¹·К⁻¹); c_i – концентрація i -го компонента в багатокомпонентному розчині; k – число компонентів розчину; β_i – коефіцієнти отримані методом регресійного аналізу власних даних і наведених у науковій літературі.

Результати розрахунку теплопровідності розчину при i представлені в табл. 5.

Таблиця 5 – Значення теплопровідності λ , Вт·м⁻¹·К⁻¹ від концентрації H₃PO₄

t , °С	$C_{H_3PO_4} = 7$, мас. %	$C_{H_3PO_4} = 12$, мас. %
30	0,603	0,592
40	0,624	0,613
50	0,645	0,634

Динамічний коефіцієнт в'язкості розробленого розчину η (Па·с) згідно формулі

$$\eta = \eta_0 \exp V \quad (9)$$

$$V = \sum_{i=1}^k c_i (A_{0i} + A_{1i} + A_{2i} \cdot c_i + A_{3i} \cdot t^2) \quad (10)$$

де η_0 – динамічний коефіцієнт в'язкості води, (Па·с); k – число компонентів електроліта у розчині; c_i – концентрація i -го компонента в багатокомпонентному розчині, (%); t – температура, (°C); A_{ij} – коефіцієнти, отримані на основі оброблення методами регресійного аналізу власних експериментальних даних і наведених у науковій літературі для великої кількості електролітів.

Теплоємність багатокомпонентного розчину C_p (Дж·кг⁻¹·К⁻¹) визначали за формулою

$$C_p = C_{p0} + \sum_{i=1}^k (B_{1i} + B_{2i} \cdot c_i + B_{3i} \cdot t + B_{4i} \cdot t^2) c_j, \quad (11)$$

де C_{p0} – теплоємність води, (Дж·кг⁻¹·К⁻¹); c_i – концентрація i -го компонента в бінарному розчині, (мас. %); t – температура, (°C); c_j – концентрація j -го компонента в багатокомпонентному розчині (мас. %); k – число компонентів розчина; B_{ni} – коефіцієнти, отримані на основі оброблення методами регресивного аналізу власних експериментальних даних і наведених у науковій літературі для великої кількості електролітів.

Значення параметрів для компонентів розчину при $C_{H_3PO_4}$ представлені в табл. 6 – 7.

Таблиця 6 – Значення динамічного коефіцієнта в'язкості $\eta \cdot 10^{-3}$, Па·с від концентрації H_3PO_4

$t, ^\circ\text{C}$	$C_{H_3PO_4} = 7, \text{ мас. \%}$	$C_{H_3PO_4} = 12, \text{ мас. \%}$
30	2,508	2,916
50	1,715	1,974
70	1,280	1,455
90	1,020	1,141

Таблиця 7 – Значення теплоємності C_p (Дж·кг⁻¹·К⁻¹) залежно від концентрації H_3PO_4

$t, ^\circ\text{C}$	$C_{H_3PO_4} = 7, \text{ мас. \%}$	$C_{H_3PO_4} = 12, \text{ мас. \%}$
30	3059,2	3081,1
50	3322,5	3462,9
70	3538,3	3819,4

Тиск пари води p (Па) над багатокомпонентним розчином електроліту визначали за залежністю

$$p = p_0 \exp(2,3026 \sum_{i=1}^k m_i P_i^*), \quad (12)$$

де p_0 – тиск пари води над чистою водою, (Па); m_i – масова концентрація електролі-

ту у розчині, (моль·кг⁻¹ Н₂О); k – число компонентів розчину; P_i^* – поправочна величина на зниження тиску пари води над багатокомпонентному розчином електроліту.

Тиск пари води p над чистою водою на лінії насичення розраховувалися зі середньою відносною похибкою 0,006 %. Фрагмент результатів розрахунку тиску пари води над багатокомпонентним розчином представлені в табл. 8.

Таблиця 8 – Значення тиску пари води над розчином p , Па залежно від концентрації Н₃РО₄

$t, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 7, \text{ мас. \%}$	$C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 12, \text{ мас. \%}$
30	2354,1	1914,1
50	7953,5	6968,6
70	21421,9	19275,4

Активність води визначена за формулою

$$a_w = \exp\left(2,036 \sum_{i=1}^k m_i P_i^*\right) \quad (13)$$

Результати розрахунку активності води над багатокомпонентним розчином представлені в табл. 9.

Таблиця 9 – Значення активності води a_w залежно від концентрації Н₃РО₄

$t, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 7, \text{ мас. \%}$	$C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 12, \text{ мас. \%}$
30	0,5549	0,4512
50	0,6448	0,5650
70	0,6875	0,6186

Поверхневий натяг багатокомпонентного розчину визначали за формулою

$$\sigma = \sigma_0 + 0,049(1 - a_w), \quad (14)$$

де σ – поверхневий натяг багатокомпонентного розчину електроліту, (Н·м⁻¹); σ_0 – поверхневий натяг води, (Н·м⁻¹); a_w – активність води у багатокомпонентному розчині.

Поверхневий натяг в усій області існування води з високою точністю апроксимується залежністю

$$\sigma_0 = B \left(\frac{T_0 - T}{T_0} \right)^m \left[1 + b \left(\frac{T_0 - T}{T_0} \right) \right], \quad (15)$$

де $B = 235,6 \cdot 10^{-3}$; $T_0 = 647,15$; $m = 1,256$; $b = -0,625$.

Результати розрахунку (фрагмент) поверхневого натягу багатокомпонентного розчину представлені в табл. 10.

Таблиця 10 – Значення поверхневого натягу розчинів σ , (Н·м⁻¹), залежно від концентрації H₃PO₄

t , °C	$C_{H_3PO_4} = 7$, мас. %	$C_{H_3PO_4} = 12$, мас. %
30	0,1071	0,1122
50	0,0977	0,1016
70	0,0905	0,0938

У роботі наведені дослідження фізико-хімічних властивостей багатокомпонентних систем на основі (NH₄)₂SO₄ і NH₄NO₃ з включенням незначних домішок NH₄HSO₃, NH₄HSO₄, NH₄NO₂ і (NH₄)₂SO₃.

Концентрацію компонентів системи в розчині змінювали від 10 до 70 мас. % за співвідношення (NH₄)₂SO₄ / NH₄NO₃, що дорівнювало 4, та в інтервалі температур в межах 25 – 80 °C.

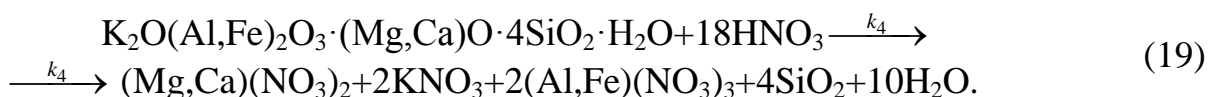
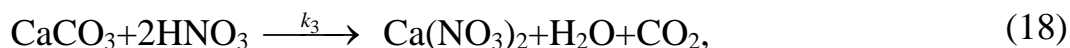
Результати проведених розрахунків фізико-хімічних властивостей розчинів амонію сульфат-нітрату при вищезазначених умовах дають підставу рекомендувати використані формули для визначення всіх цих властивостей і для інших багатокомпонентних систем електrolітів.

Запропоновані кореляційні рівняння дають змогу розрахувати в широкому інтервалі температур і тисків фізико-хімічні параметри розчинів і похибка розрахунку складає 1 – 3 %.

Проведений комплекс фізико-хімічних досліджень дає підставу дослідити тепло-масообмінні процеси в технології складних добрив на основі фосфоритів і створити базу даних для автоматизованого математичного моделювання.

У п'ятому розділі наведені результати щодо розроблення математичних моделей розкладання фосфат-глауконітового концентрату. Отримані експериментальні дані послужили вихідним масивом для їх обробки з використанням рівнянь швидкостей.

Для визначення кінетичних параметрів нітратно-кислотного розкладання проведено математичне оброблення отриманих загальних та покомпонентних кінетичних кривих з експериментальних даних, що отримані при хімічному перетворенні мінералогічних складових початкової сировини:



Запропонована система диференціальних рівнянь, яка описує кінетику зміни концентрації в системі фосфат-глауконітовий концентрат – нітратна кислота:

$$\frac{da}{d\tau} = -k_1 \cdot C_a^{n_1} \cdot \nu_1 \cdot C_{HNO_3}^{n_2}, \quad (20)$$

$$\frac{db}{d\tau} = -k_2 \cdot C_b^{n_3} \cdot \nu_2 \cdot C_{HNO_3}^{n_4}, \quad (21)$$

$$\frac{dc}{d\tau} = -k_3 \cdot C_c^{n_5} \cdot \nu_3 \cdot C_{HNO_3}^{n_6}, \quad (22)$$

$$\frac{dd}{d\tau} = -k_4 \cdot C_d^{n_7} \cdot \nu_4 \cdot C_{HNO_3}^{n_8}, \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{HNO_3}}{d\tau} = & -k_1 \cdot C_a^{n_1} \cdot \nu_1 \cdot C_{HNO_3}^{n_2} - k_2 \cdot C_b^{n_3} \cdot \nu_2 \cdot C_{HNO_3}^{n_4} - \\ & - k_3 \cdot C_c^{n_5} \cdot \nu_3 \cdot C_{HNO_3}^{n_6} - k_4 \cdot C_d^{n_7} \cdot \nu_4 \cdot C_{HNO_3}^{n_8}, \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_e}{d\tau} = & k_1 \cdot C_a^{n_1} \cdot \nu_1 \cdot C_{HNO_3}^{n_2} + k_2 \cdot C_b^{n_3} \cdot \nu_2 \cdot C_{HNO_3}^{n_4} + \\ & + k_3 \cdot C_c^{n_5} \cdot \nu_3 \cdot C_{HNO_3}^{n_6} + k_4 \cdot C_d^{n_7} \cdot \nu_4 \cdot C_{HNO_3}^{n_8}, \end{aligned} \quad (25)$$

$$\frac{dc_f}{d\tau} = k_1 \cdot C_a^{n_1} \cdot \nu_1 \cdot C_{HNO_3}^{n_2} + k_2 \cdot C_b^{n_3} \cdot \nu_2 \cdot C_{HNO_3}^{n_4}, \quad (26)$$

$$\frac{dc_h}{d\tau} = k_2 \cdot C_b^{n_3} \cdot \nu_2 \cdot C_{HNO_3}^{n_4} + k_3 \cdot C_c^{n_5} \cdot \nu_3 \cdot C_{HNO_3}^{n_6}, \quad (27)$$

де $n_1 \dots n_8$ – порядок реакцій по відповідному компоненту; C_a, C_b, C_c, C_d - концентрації апатиту, фосфориту, кальциту, глауконіту, відповідно моль/дм³; C_e, C_f, C_h, C_{HNO_3} – концентрація нітратної кислоти, кальцію нітрату, фосфорної кислоти та вуглекислого газу, моль/дм³; $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ – стехіометричні коефіцієнти нітратної кислоти у відповідності за реакціями по маршрутах (16 – 19); k_1, k_2, k_3, k_4 – коефіцієнти швидкості.

Результати експериментів та апроксимуючої залежності, які отримані через систему (20 – 27), представлені на рис. 3 – 4.

Для процесу переходу фосфатної складової в нітратно-фосфатний розчин значення порядків реакцій коливаються від 0,75 до 1, значення енергії активації (14300 Дж/моль) свідчить про перебігання процесів в дифузійній області.

Для дослідження кінетики нейтралізації використовували експериментальні дані, які наведені в табл. 11.

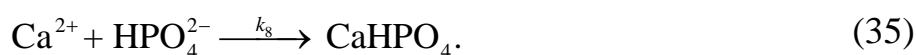
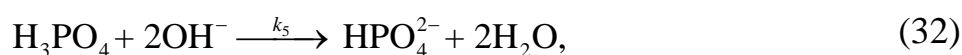
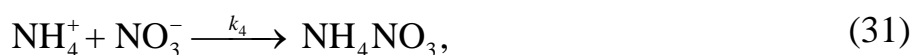
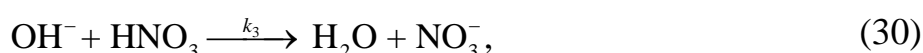
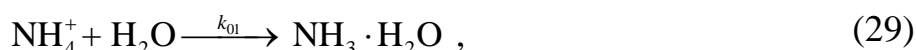
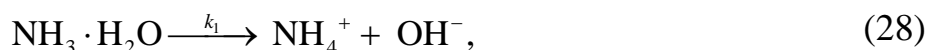
Побудова математичної моделі кінетики базується на визначенні складу речовин, від концентрації реагентів, рН розчину та температури. При цьому до числа значовіших факторів керування маршрутами реакцій відповідно до результатів прогнозування можна віднести: концентрацію реагентів $Ca(NO_3)_2$, NH_4OH , H_3PO_4 , а також рН розчинів. Отримані дані цілком узгоджуються з теоретичними даними та ре-

зультатами експериментів.

Дослідження кінетики нейтралізації в системі за реакціями (28 – 35) передбачає визначення таких технологічних параметрів як концентрації реагентів та продуктів, температури взаємодії та рН розчинів. Ранг стехіометричної матриці цієї системи дорівнює восьми рівнянням.

Для того, щоб система була повністю визначена, необхідно знати швидкість зміни концентрації $W_T(x)$ всіх реагентів.

Розроблена схема хімічних перетворень процесу нейтралізації нітратно-кислотної витяжки (НКВ) за такими маршрутами:



Відповідно до потенціометричного контролю кінетика цього процесу проводилась за допомогою 8 іоноселективних електродів (основні – скляний, кальцієвий та нітратний електроди).

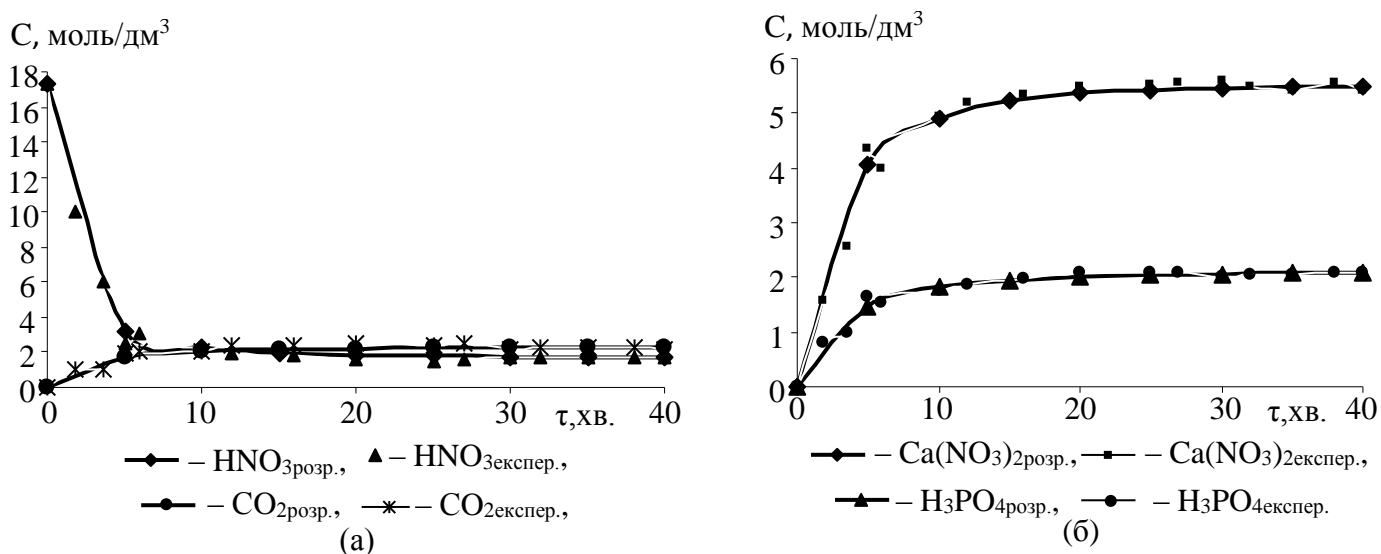


Рисунок 3 – Залежності зміни концентрації HNO_3 і CO_2 (а) та $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ і H_3PO_4 (б) від часу розкладання при $T = 70^\circ\text{C}$, $C_{\text{HNO}_3} = 56$ (мас. %), її нормі 112 %; $Re = 130 - 900$.

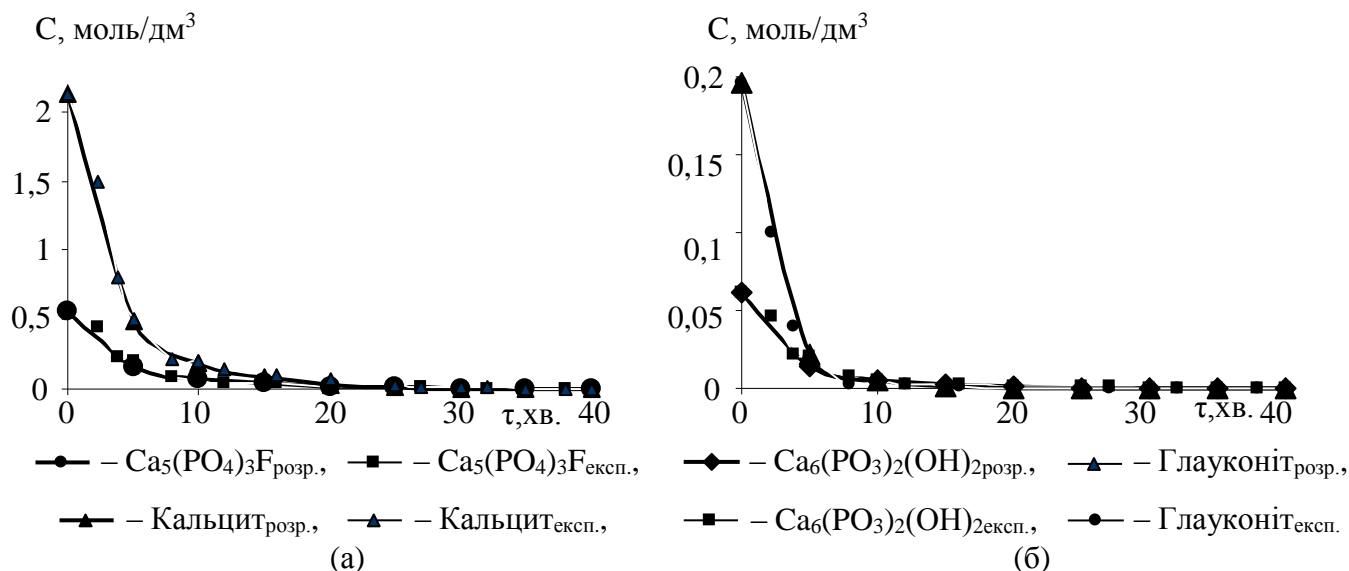


Рисунок 4 – Залежності зміни концентрації $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ і кальциту (а) та $\text{Ca}_6(\text{PO}_3)_2(\text{OH})_2$ і глауконіту (б) від часу за $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{HNO}_3} = 56$ (мас. %), її норма 112 %; $Re = 130 - 900$.

Таблиця 11 – Концентрація іонів і молекул (моль/дм³) в нітратно-кислотному розчині залежно від часу нейтралізації за $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ і $\text{pH} = 3$

Компонент		Час нейтралізації, хв.								
		0	1	2	4	6	8	10	20	30
HNO_3	Е	0,71	0,31	0,1	0,027	0,014	0,0075	0,001	0	0
	Т	0,6	0,34	0,08	0,023	0,012	0,006	0,001	0	0
NH_4^+	Е	0	0,01	0,03	0,053	0,051	0,048	0,047	0,021	0,01
	Т	0	0,005	0,02	0,037	0,048	0,049	0,05	0,025	0,01
H_2O	Е	19,4	20,35	20,83	21,31	21,64	21,9	22,2	22,5	22,8
	Т	19,4	20,02	20,63	21,25	21,6	21,85	22,14	22,42	22,7
OH^-	Е	0	0,05	0,11	0,16	0,22	0,279	0,29	0,3	0,31
	Т	0	0,04	0,11	0,17	0,23	0,285	0,29	0,305	0,31
H_3PO_4	Е	1	2,5	1,1	0,5	0,36	0,23	0,1	0,035	0,04
	Т	1	2,7	1,13	0,45	0,3	0,25	0,15	0,04	0,04
PO_4^{3-}	Е	0	0,385	0,067	0,042	0,017	0,008	0,001	0	0
	Т	0	0,37	0,07	0,04	0,02	0,016	0,012	0,001	0
Ca^{2+}	Е	2,75	2,68	2,61	2,54	2,47	2,40	2,33	2,25	2,25
	Т	2,7	2,61	2,53	2,44	2,35	2,26	2,2	2,2	2,2
Fe^{3+}	Е	0	0	0,06	0,076	0,1	0,15	0,2	0,34	0,35
	Т	0	0	0,088	0,089	0,09	0,12	0,15	0,25	0,34
FePO_4	Е	0	0,03	0,23	0,42	0,61	0,8	1	1,2	1,25
	Т	0	0,02	0,33	0,51	0,68	0,85	1,05	1,25	1,2

Е – експериментальні дані; Т – розрахункові дані.

Для того, щоб визначити концентрацію іонів гідроксонію (виділимо його як H^+), необхідно вирішити систему з алгебраїчних рівнянь у вигляді матричного

співвідношення, які виражають хімічну взаємодію в системі при перебіганні реакцій нейтралізації

$$W_T(x) = \begin{bmatrix} x_1 \cdot x_2 \cdot k_{01} - x_0 \cdot k_1 \\ x_0 \cdot k_1 - x_1 \cdot x_2 \cdot k_{01} - x_1 \cdot x_5 \cdot k_4 \\ x_0 \cdot k_1 - 2 \cdot (x_2)^2 \cdot x_7 \cdot k_5 - x_1 \cdot x_2 \cdot k_{01} - x_2 \cdot x_3 \cdot k_3 - x_2 \cdot x_8 \cdot k_6 - x_2 \cdot x_3 \cdot k_3 \\ - x_2 \cdot x_3 \cdot k_3 \\ 2 \cdot (x_2)^2 \cdot x_7 \cdot k_5 + x_2 \cdot x_3 \cdot k_3 + x_2 \cdot x_8 \cdot k_6 \\ x_2 \cdot x_3 \cdot k_3 - x_1 \cdot x_5 \cdot k_4 \\ x_1 \cdot x_5 \cdot k_4 \\ -(x_1)^2 \cdot x_7 \cdot k_5 \\ (x_2)^2 \cdot x_7 \cdot k_5 - x_2 \cdot x_8 \cdot k_6 + x_8 \cdot x_{12} \cdot k_8 \\ x_2 \cdot x_8 \cdot k_6 - x_9 \cdot x_{10} \cdot k_7 \\ - x_9 \cdot x_{10} \cdot k_7 \\ x_9 \cdot x_{11} \cdot k_7 \\ - x_8 \cdot x_{12} \cdot k_8 \\ x_0 \cdot x_{13} \cdot k_8 \end{bmatrix}, \quad (36)$$

де $W_T(x)$ – швидкість i -ої реакції за заданої температури T ; $x_0 = 3,35$, $x_3 = 0,915$, $x_4 = 19,4$, $x_6 = 0$, $x_7 = 1$, $x_{11} = 0$, $x_{13} = 0$ – початкова концентрація речовин NH_3 , H_2O , HNO_3 , H_2O , NH_4NO_3 , H_3PO_4 , FePO_4 , CaHPO_4 , моль/дм³; $x_1 = 0$, $x_2 = 0$, $x_5 = 6,49$, $x_8 = 0$, $x_9 = 0$, $x_{10} = 0,36$, $x_{12} = 2,76$ – початкова концентрація іонів NH_4^+ , OH^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , моль/дм³; $k_1 = 1,1$; $k_{01} = 1,0$; $k_3 = 0,9$; $k_4 = 1,0$; $k_5 = 0,5$; $k_6 = 0,08$; $k_7 = 2,5$; $k_8 = 0,026$ – константи швидкостей реакцій за маршрутами.

Експериментальними дослідженнями в лабораторії високого тиску НТУ"ХП" на основі 30 дослідів встановлено кінетичну залежність іонів NO_3^- і $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ від часу нейтралізації (рис. 5). Розрахунки проведені за кінетичною моделлю (36). Для розробки нелінійної математичної моделі (у вигляді рівняння регресії), що описує в системі стан "склад – властивості", використані результати серії експериментів нейтралізації нітратно-кислотної витяжки (НКВ) водним розчином амонію гідроксиду. Результати досліджень багатокомпонентної системи НКВ – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ за варіювання такими показниками, як рН, температури і концентрації наведені в табл. 12. Відзначимо, що в інтервалі рН від 2 до 3 з розчину осаджується тверда фаза CaHPO_4 , а за збільшення рН до 4 і більше – осаджується $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ – кальцію гідроксофосфат. За рН від 1 до 3 утворюється нерозчинний феруму (III) фосфат дигідрат ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Аналіз складу розчину після завершення реакції нейтралізації показав, що основними компонентами розчину є: NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 і $\text{Ca}(\text{Mg})(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Аналіз даних свідчить, що штучна нейронна мережа (рис. 6) з відносною похибкою тестування 1 – 3 % дає змогу визначити склади розчинів, які

утворилися в залежності від концентрації реагуючих речовин та рН розчинів. При цьому для числа найбільш важливіших факторів керування маршрутами реакцій відповідно до результатів прогнозування можна віднести: концентрації таких реагентів як $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 , а також рН розчинів. Отримані дані цілком узгоджуються з теоретичними уявленнями та результатами експериментів.

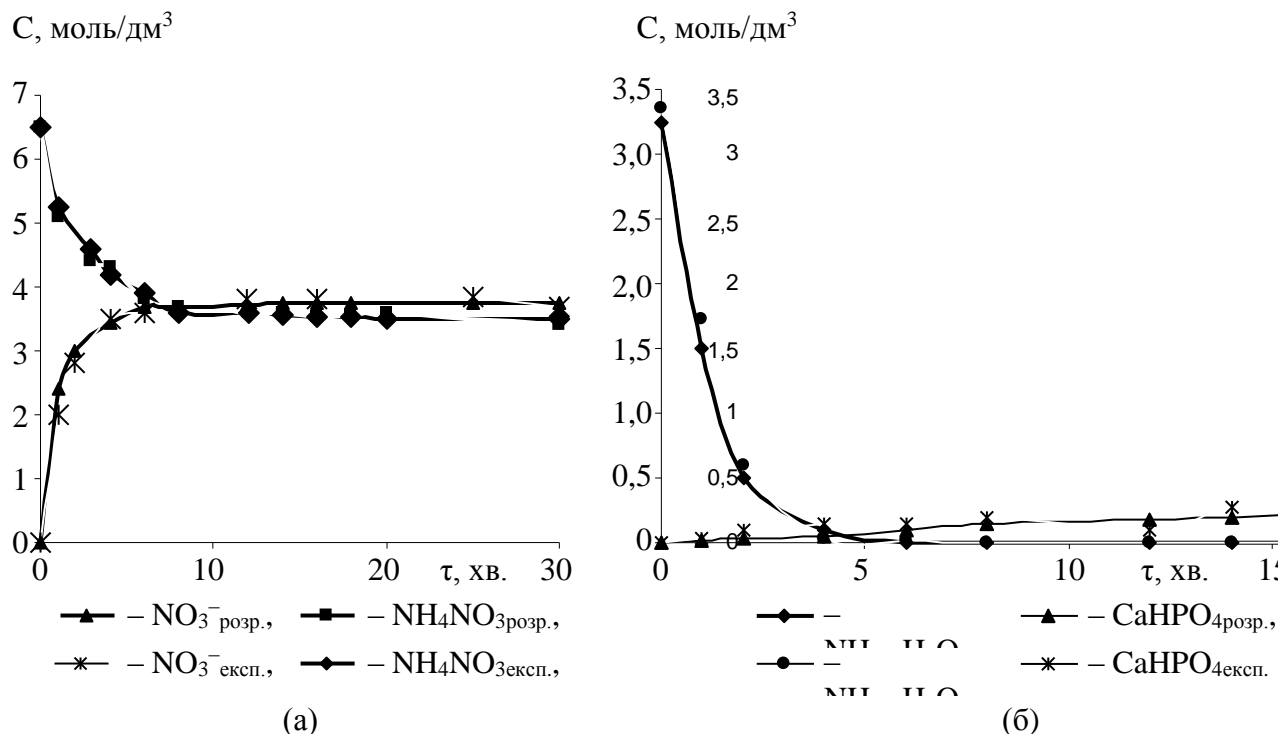


Рисунок 5 – Залежності зміни концентрації NO_3^- і NH_4NO_3 (а) та $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і CaHPO_4 (б) від часу нейтралізації

Таблиця 12 – Взаємодія в системі нітратно-кислотна витяжка – амоніак гідрат. $T = 70^\circ\text{C}$

Состави	1	2	3	4	5
1	2	3	4	5	6
Компонент	Початкові реагенти, мас. %				
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	37,8	37,8	37,8	37,8	37,8
H_3PO_4	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
HNO_3	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
H_2SiF_6	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
NaNO_3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
KNO_3	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,71	9,78	16,0	16,22	19,05
H_2O	31,19	29,12	22,6	22,68	19,85
Сума	100	100	100	100	100
Компонент	Реактанти, тверда фаза, мас. %				
CaF_2	0,65	0,31	0,3	0,53	0,65
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,56	5,56	-	-	-
SiO_2	0,17	0,17	0,22	-	-
CaHPO_4	-	6,13	-	-	-
MgF_2	-	0,17	0,27	0,1	-
$\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$	-	-	13,67	13,67	13,67

1	2	3	4	5	6
Компонент	Реактанти, розчин, мас. %				
Fe ₂ O ₃	-	-	2,38	2,38	2,38
Mg(OH) ₂	-	-	-	0,37	0,93
NH ₄ NO ₃	19,94	22,78	36,47	37,05	39,99
Ca(NO ₃) ₂	32,21	29,38	15,00	14,4	14,16
H ₂ O	33,96	32,98	29,7	29,51	27,4
KNO ₃	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Mg(NO ₃) ₂	0,24	0,8	1,17	1,17	-
NaNO ₃	0,06	0,05	0,02	0,02	0,02
Ca(Mg)(H ₂ PO ₄) ₂	5,01	0,87	-	-	-
H ₃ PO ₄	1,36	-	-	-	-
HNO ₃	0,04	-	-	-	-
Сума	100	100	100	100	100
pH	1,0	3,0	5,5	7,0	9,1

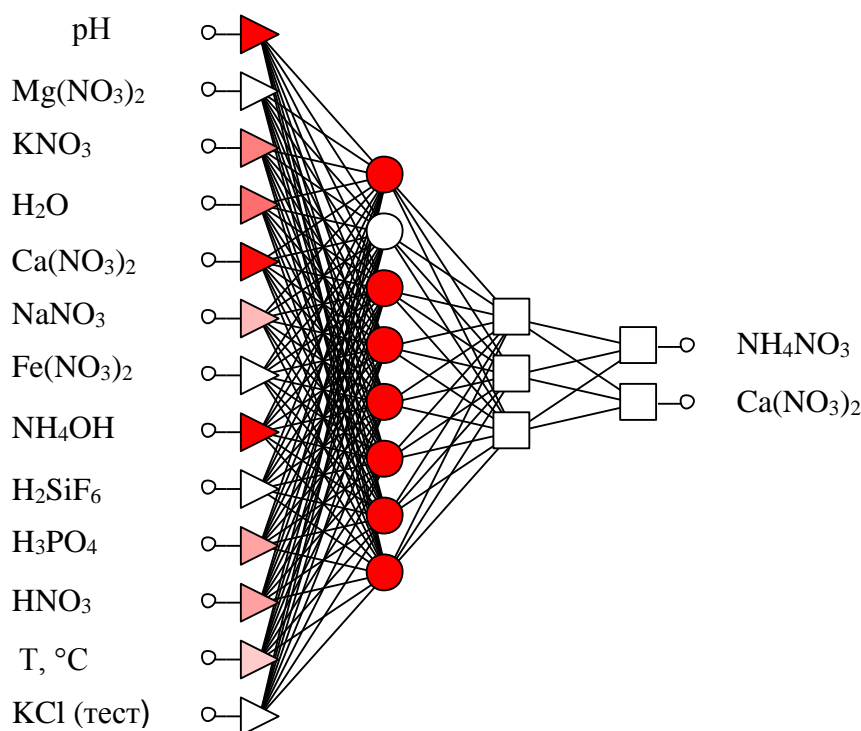


Рисунок 6 – Архітектура базисної нейронної мережі

У шостому розділі наведені результати оцінки фізико-механічних і агрохімічних властивостей отриманих добрив. Також представлена техніко-економічна оцінка використання фосфатної сировини в виробництві N:P:Ca-добрива, стабілізованої аміачної селітри та отримання гранульованого складного добрива з димових газів ТЕЦ.

Результати теоретичних та експериментальних досліджень дали змогу розробити принципову технологічну схему одержання нітратно-фосфорного добрива з домішками, яка складається з таких стадій: розкладання фосфат-глауконітової сировини нітратною кислотою; фільтрація нітратно-кислотної витяжки; нейтралізація нітратно-кислотної витяжки; випарювання; сушіння; помел, розсів та затарювання го-

тового продукту. Принципову технологічну схему виробництва N:P:Ca-добрива наведено на рис. 7.

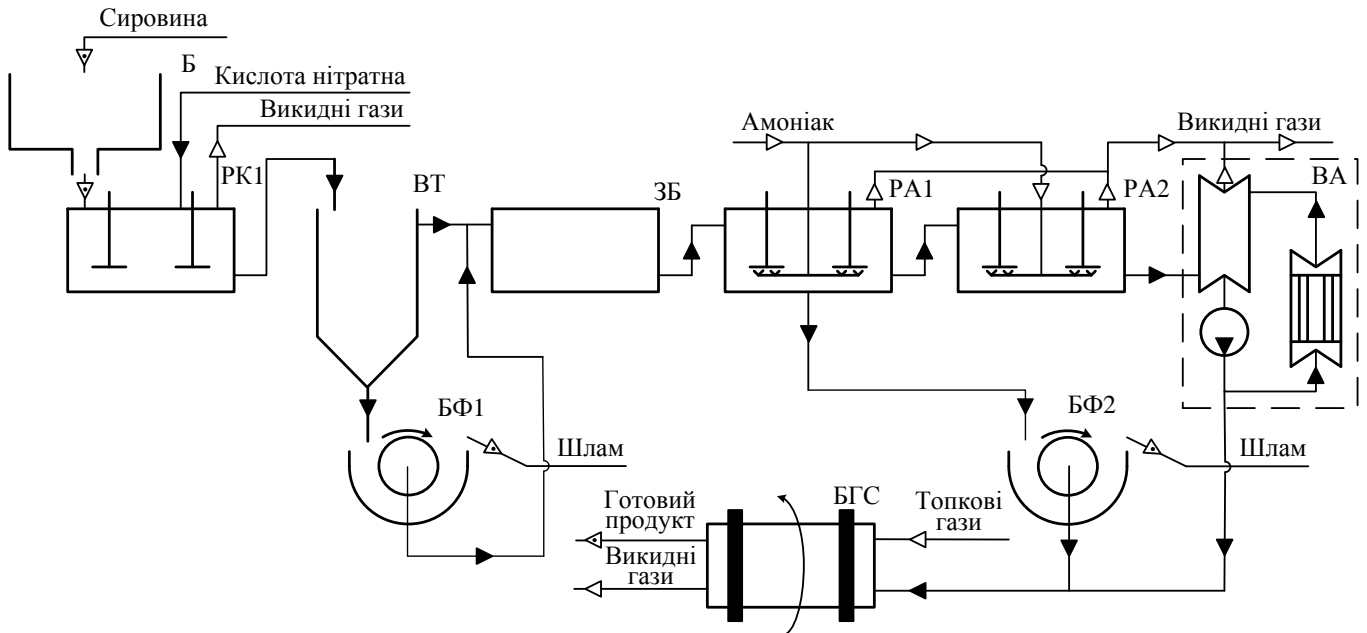


Рисунок 7 – Принципова технологічна схема одержання N:P:Ca-добрива

Сировину – фосфат-глауконітовий концентрат з бункеру шнековим дозатором і нітратну кислоту 54 – 56 (мас. %) подають у реактор РК1. Розкладання фосфориту відбувається за температур 50 – 60 °С, внаслідок чого утворюється нітратно-кислотний розчин, який далі направляють на фільтрацію, де виділяють тверду фазу спочатку в відстійнику ВТ і далі в барабанному вакуум-фільтрі БФ1. Нітратно-кислотний розчин після фільтрації надходить в збірник ЗБ, звідки подається на амонізацію в реактор РА1.

Амонізація проводиться рідким амоніаком, який подають з цеху синтезу амоніаку. За досягнення рН= 2,9 – 3,1, процес призупиняється і суспензія подається на фільтр БФ2 для вилучення твердої фази у вигляді CaHPO_4 . Розчин після фільтрації подається до другої стадії амонізації до рН= 6,0 – 7,0, і підігрівається до 130 – 140 °С для випарювання частини води. Після амонізації пульпа направляється у випарний апарат ВА. Далі упарений концентрований розчин змішується з твердою часткою, яку отримали після фільтрації на БФ2, після чого суміш направляється на грануляцію в БГС і передається на склад готової продукції. Хімічний склад розробленого добрива (мас. %): NH_4NO_3 – 40,0-45,0, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 30,0-35,0, CaHPO_4 – 10,0-12,0, KNO_3 – 0,8-1,0, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – 1,1-1,5.

Другий шлях розробок – застосування НКВ у виробництві стабілізованої аміачної селітри. Склад стабілізованої селітри такий (мас. %): NH_4NO_3 – 80,0, НКВ – 20,0. Добриво містить (мас. %): N – 28,0, P_2O_5 – 4,0.

Технологія стабілізованої аміачної селітри складається з таких стадій: розкладання фосфат-глауконітової сировини нітратною кислотою; фільтрація нітратно-кислотної витяжки; нейтралізація нітратно-кислотної витяжки в ВТН; випарювання; сушіння; гранулювання та затарювання готового продукту. Принципову схему одержання стабілізованої аміачної селітри наведено на рис. 8.

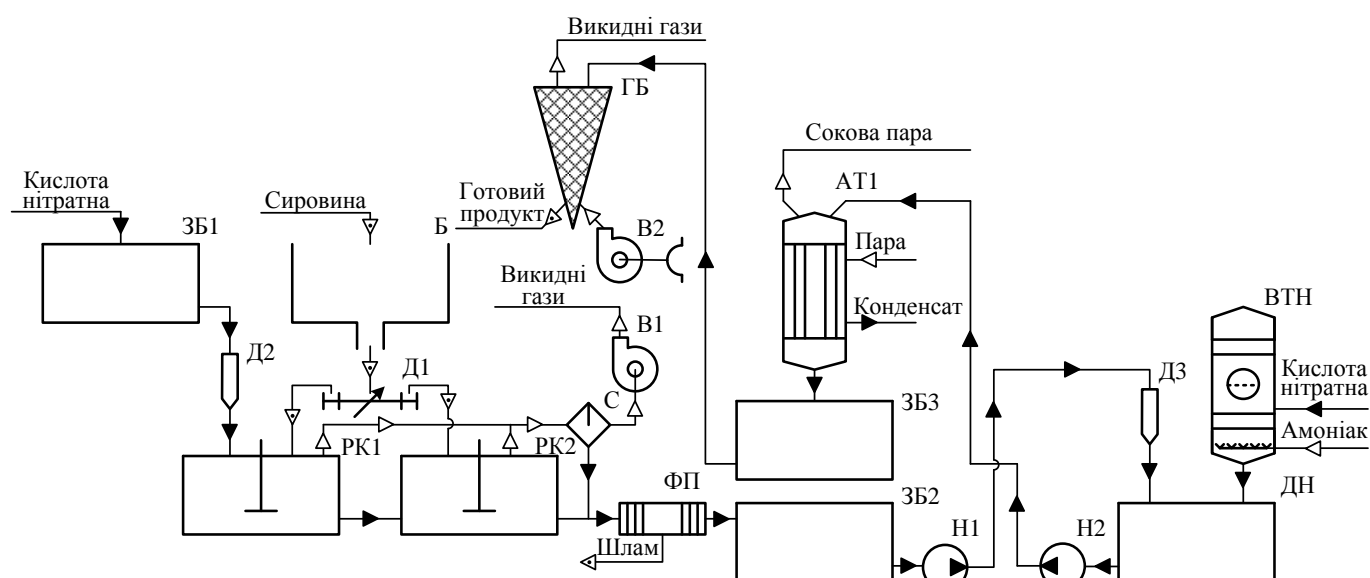


Рисунок 8 – Принципова технологічна схема одержання стабілізованої аміачної селітри

Фосфат-глауконітовий концентрат з бункера Б дозатором Д1 подається в реактори РК1 та РК2, куди одночасно з напірного баку ЗБ1 через дозатор Д2 поступає нітратна кислота в співвідношенні 1 : 1,1. Розкладання фосфориту здійснюється 56 % нітратною кислотою за температур 55 – 60 °С, внаслідок чого утворюється нітратно-кислотна витяжка, яку направляють на процес виділення нерозчинного залишку. Кислі газы (HF, NO₂ і пара), які виділяються з реакторів РК1 та РК2, вентилятором В1 через сепаратор С спрямовуються в цех очищення газів. Виділення нерозчинного залишку проводиться на фільтр-пресі ФП.

Нерозчинний залишок відводиться і далі може використовуватися як будівельний матеріал, у вигляді добавок до бетонних сумішей, з метою підвищення морозостійкості і швидкості твердіння залізобетонних виробів. Освітлений розчин поступає в збірник ЗБ2 і насосом Н1 подається через дозатор Д3 до апарату ВТН. Туди ж подається розрахункова кількість нітратної кислоти і амоніаку. У апараті ДН отримується аміачна селітра з добавкою. В апараті ДН також відбувається донейтралізація розчину аміачної селітри амоніаком. З апарату ДН насосом Н2 62 – 65 %-вий розчин подається у випарний апарат АТ1.

Процес гранулювання аміачної селітри відбувається у грануляційній башти (ГБ) за температур 174 – 185 °С, розмір гранул 2,0 – 3,0 мм – головна фракція.

Запропоновано застосування сировини викидних газів у виробництві гранульованих комплексних добрив, який складається з таких стадій: окиснення в реакторі; очищення від пилу; додавання газоподібного амоніаку; фільтрація газової фази; отримання і випарка розчинів; грануляція, розсів та затарювання готової продукції.

Принципова схема отримання гранульованих комплексних добрив із димових газів ТЕС з зазначенням головного обладнання і технологічних параметрів показана на рис. 9.

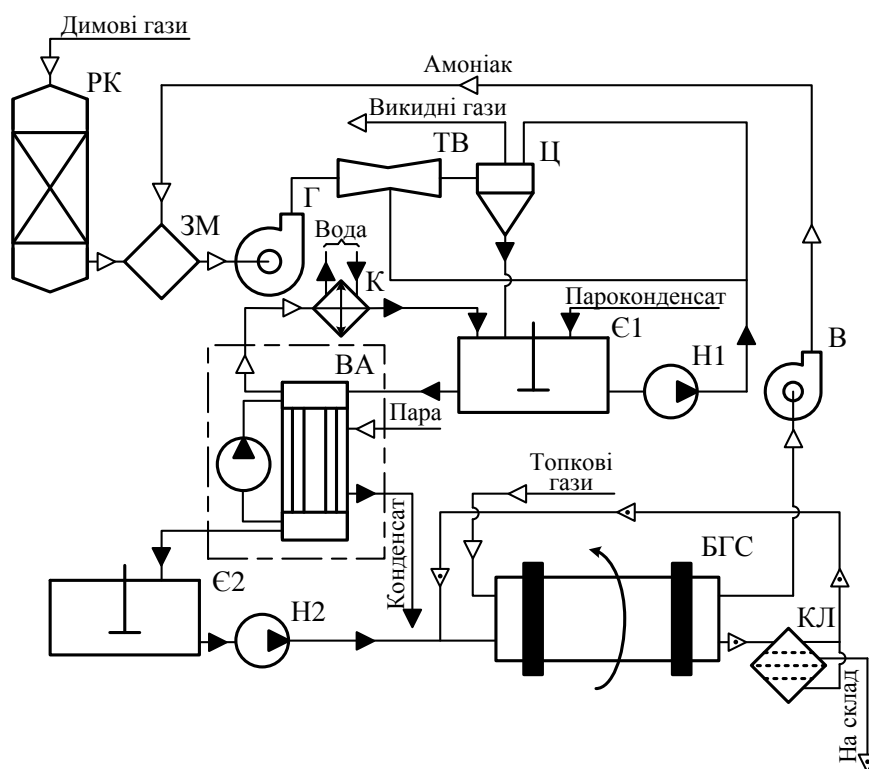


Рисунок 9 – Принципова технологічна схема одержання гранульованих комплексних добрив із димових газів ТЕЦ

Сировиною для отримання амонію сульфат-нітрату (СНА) є димові газів, що утворюються під час спалювання в котлах ТЕС і амоніак. Димові газів ТЕС містять NO_x (2 – 3 г/м³), SO_2 (6 – 7 г/м³) і золу наступного складу, (мас. %): С – 10,1; О – 36,8; Mg – 1,0; Al – 3,2; Si – 16,1; S – 0,8; К – 3,2; Са – 14,8; Ti – 0,5; Fe – 12,5; Со, Cu, Zn, V, Cr – 0,015-0,03. Димові газів з ТЕЦ подаються на каталітичний реактор РК, далі через змішувач ЗМ вводять амоніак. Димові газів з вмістом аерозолі амонію сульфату і амонію нітрату з температурами 70 – 90 °С газодувкою Г подаються в трубу Вентурі ТВ, куди вводять розчин СНА. З труби Вентурі газів надходять на мокрий циклон Ц, де уловлюються частинки розчину СНА. Очищені газів з вмістом твердих частинок 3 – 4 мг/м³ викидають в атмосферу, а отриманий розчин збирають в проміжну ємність Є1 з якої розчин, для підвищення концентрації, подають циркуляційним насосом Н1 і далі в трубу Вентурі ТВ. За рахунок кратності циркуляції його концентрація збільшується до 25 – 27 мас. %. При цьому частина розчину насосом Н1 повертається в трубу Вентурі, а решта розчину подається на випарну установку ВА. У конденсаторі К пара води конденсується і повертається у ємність Є1. Упарений розчин з концентрацією 65 – 70 мас. % і температурою 105 – 110 °С подається в проміжну ємність Є2, потім насосом Н2 подається на грануляцію в апараті БГС, де одночасно перебігають процеси сушіння і грануляції.

В апарат БГС розчин розпорошується на завісу гранул СНА, яку створюють спеціальні пристрої апарату. Паралельно з факелом розпилу в апарат через калорифер КЛ подається природний газ, а з допомогою вентилятора дуття подається повітря, яке з утвореними топковими газами подається в апарат БГС. Після цього топкові газів з температурами 80 – 90°С вентилятором В повертають в трубу Вентурі на очищення, а гранули з БГС подаються на охолодження і розсів. Фракцію менше

1,5мм і більше 3,5мм повертаються на грануляцію у вигляді ретура хімічний склад розробленого добрива (мас. %): NH_4NO_3 – 20,0-25,0; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 70,0-75,0. Товарна фракцію розміром 2 – 3 мм подається на склад. Продукт може затарюватися в поліетиленові мішки або відпускатися споживачеві насипом.

У сьомому розділі наведені агрохімічні дослідження, які проводили в ННЦ “Інституті ґрунтознавства та агрохімії ім. А.Н. Соколовського” (м. Харків), де проводилися фенологічні спостереження за зростанням і розвитком ярового ячменю. Доза добрива – $\text{N}_{90}\text{P}_{90}$. Зроблено такі висновки:

- досягнуто підвищення врожайності ярового ячменя на 10 – 15 %;
- застосування аміачної селітри з добавками знижує вміст поглинутого кальцію ($\text{Ca}^{2+}_{\text{погл.}}$) в ґрунті порівняно з традиційною формою добрива на 0,72 – 2,52 мг/100 г ґрунту, а вміст водорозчинного кальцію ($\text{Ca}^{2+}_{\text{вод.}}$) підвищується до 0,8мг/100г ґрунту.
- використання аміачної селітри з поліпшеними фізичними властивостями сприяє зниженню вмісту нітратного і збільшенню аміачного нітрату в орному шарі ґрунту, порівняно із застосуванням традиційної селітри.

Отримане NP-добриво має наступні переваги:

- добриво містить одночасно NO_3^- і водорозчинний Кальцій, що збільшує їх засвоюваність;
- використання розробленого добрива позитивно впливає на зменшення розладів корінної системи рослин, пов’язаних з нестачею Кальцію;
- сполуки Кальцію найвигідніше застосовувати на засолених ґрунтах, оскільки вони знижують вміст Натрію в приповерхневому шарі;
- застосування розробленого добрива для передпосівним обробленням насіння різних сільськогосподарських культур збільшує їх солестійкість.

Розрахунок собівартості N:P:Ca-добрива, отриманого з фосфориту з низьким вмістом фосфору(V) оксиду, показав, що вона нижче, ніж при використанні амонізованого суперфосфату, отриманого з алжирського апатитового концентрату і становить 2927,36 грн. проти 3154,98 грн. відповідно за 1 тону добрива з вмістом 100 % P_2O_5 . Високі економічні показники досягнуті за рахунок:

- зменшення вартості сировини в пункті перероблення з 2239,2 грн./т апатиту в перерахунку на 100 % P_2O_5 до 1877,26 грн./т (100 % P_2O_5) фосфоритів, що є результатом зменшення транспортних витрат за рахунок застосування фосфоритів, які є дешевшими, ніж транспортовані морським перевезенням алжирські фосфорити з Північної Африки до українських портів у Чорному морі;
- зниження видаткових коефіцієнтів на 1 т добрива: на сировину 1,06 т алжирського апатитового концентрату до 2,65 т збідненого концентрату в перерахунку на 100 % P_2O_5 , нітратної кислоти 1,15 т 100% HNO_3 замість сульфатної кислоти 2,8 т 100 % H_2SO_4 і амоніаку з 0,2 т 100 % NH_3 до 0,104 т 100% NH_3 .

Розрахунок собівартості аміачної селітри із застосуванням добавок із фосфориту з низьким вмістом фосфору(V) оксиду показав, що вона нижче, ніж з використанням магнезиту і становить 1085,52 грн. проти 1170,28 грн. відповідно за 1 тону добрива. Високі економічні показники досягнуті за рахунок:

- зменшення вартості сировини в пункті перероблення з 2012,5 грн./т магнезиту до 708,4 грн./т фосфориту, що є результатом зменшення транспортних витрат;
- зниження видаткових коефіцієнтів на 1 т добрива: на сировину 0,08 т магне-

зиту до 0,05 т фосфориту, нітратної кислоти з 0,796 т до 0,104 т 100 % HNO_3 і амоніаку з 0,213 т 100 % NH_3 до 0,104 т 100 % NH_3 . Зниження видаткових коефіцієнтів по всіх видах сировини досягається за рахунок зменшення транспортних витрат, більш високої хімічної активності фосфоритів і високого вмісту в них засвоюваних форм P_2O_5 .

Дані дослідження дозволяють зробити висновок про перспективність використання вітчизняної фосфатної сировини з низьким вмістом фосфору(V) оксиду у виробництві NP-добрив.

У додатках наведені акти впровадження наукових розробок у ПрАТ “Северодонецького об’єднання “Азот” (м. Северодонецьк), ПАТ “Концерн Стирол” (м. Горлівка) та у навчальний процес НТУ “ХПІ”.

ВИСНОВКИ

У дисертації наведене теоретичне узагальнення і вирішення науково-практичної проблеми створення фізико-хімічних основ одержання складних комплексних добрив із фосфоровмісної сировини з низьким вмістом фосфору(V) оксиду, розроблення гнучких технологій рідинних та суспензійних добрив, обґрунтування ефективних технологічних режимів та реакторів для їх здійснення.

1. Встановлено, що фосфоровмісна сировина Донецької гряди Ново-Амвросіївського родовища має такий мінералогічний склад (мас. %): апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ – 27,0-29,0, карбонатгідроксилапатит $\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ – 3,0-5,0, та домішкам у формі кальциту CaCO_3 – 21,0-23,0, магнезиту MgCO_3 – 0,5-0,9, глауконіту $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 13,0-15,0, польового шпату $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ – 0,8-1,0, нефеліну $\text{NaAlSiO}_4\cdot\text{KAlSiO}_4$ – 1,9-2,1, лімоніту $\text{Fe}_2(\text{OH})_6\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ – 0,4-0,6 та кварцу SiO_2 – 26,0-28,0. Визначено хімічний склад сировини, якій включає оксиди (мас. %): P_2O_5 – 13,0-13,3; CaO – 30,55-30,94; SiO_2 – 21,1-28,5; Al_2O_3 – 2,79-2,87; Fe_2O_3 – 3,5-3,55; MgO – 1,2-1,25; K_2O – 3,2-3,26; Na_2O – 0,35-0,40; CO_2 – 3,59-10,73; F – 1,10-1,13 та визначає напрямок фізико-хімічних та кінетичних досліджень.

2. Запропоновано нітратну технологію розкладання фосфат-глауконітового концентрату, проведений теоретичний та термодинамічний аналізи основних реакцій, що перебігають, встановлено багатоваріативність складу кислотних розчинів та рівноважний склад реагентів. Побудована квадратична діаграма для визначення фазової рівноваги в системі $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$, виявлені області існуючих сольових систем включаючи стадії утворення кальцію фосфатів і нітратних сполук, встановлений фазовий склад розчину та його технологічні параметри: концентрація HNO_3 (мас. %) 50 – 56, її норма 106 – 112 %, температура процесу 45 – 50 °С, питома поверхня частинок 10 – 15 $\text{m}^2/\text{г}$ – як підґрунтя для створення технологій NPCa-добрив.

3. Виявлено вплив процесів масопереносу на швидкість розкладання фосфат-глауконітового концентрату, встановлено дифузійний механізм утворення P_2O_5 при значенні $Re = 130 - 900$, створені кінетичні та математичні моделі з урахуванням мінералогічного складу сировини, визначені константи швидкості, порядок реакцій та показані особливості їх реагування, що дозволило розрахувати реактор розкладу

фосфатної сировини.

4. Виявлені особливості процесу амонізації в системах: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ та НКВ – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$. Запропоновано під час перебігу реакцій в багатокомпонентних системах враховувати іонну рівновагу в нейтралізованих розчинах. Встановлено механізм та визначені основні реакції, показано вплив ступеня протонування фосфат-іонів зміною кислотності розчину. Визначені оптимальні умови отримання низки N:P:Ca-добрив.

5. На основі сучасних інформаційних технологій побудовані нейроні мережі і створена нелінійна математична модель взаємодії в системі нітратно-кислотна витяжка (НКВ) – амонію гідроксид з урахуванням іонної рівноваги в розчинах, констант дисоціації, добутоків розчинності, констант гідролізу, впливу технологічних параметрів та отримання кінцевих продуктів в наслідок перебігання хімічних реакцій за багатьма маршрутами, та яка дозволяє керувати процесом і прогнозувати якісний і кількісний склад N:P:Ca-добрив.

6. Запропоновано механізм хімічних перетворень у системі НКВ – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, встановлено лімітуючу стадію та швидкість процесу, визначено час нейтралізації та концентрації іонів і молекул в розчині, створена кінетична модель взаємодії в багатокомпонентній системі амонізації, отримані константи швидкості та порядок реакцій, розроблено алгоритм розрахунку реактора нейтралізації НКВ в широкому інтервалі змін технологічних параметрів.

7. Визначено найважливіші фізико-хімічні параметри для розрахунку обладнання технологій мінеральних добрив з використанням теорії міжіонних взаємодій в концентрованих розчинах. Одержані нелінійні рівняння в залежності від температури 0 – 350 °С, тиску 1 – 10 МПа і масового вмісту компонентів (густина, позірний молярний об'єм, коефіцієнти активності, активність води, тиск пари над багатокомпонентними розчинами, теплоємність, позірна молярна теплоємність, теплопровідність, поверхневий натяг, в'язкість динамічна) дозволяють розрахувати основне обладнання виробництва мінеральних добрив.

8. Застосовано комплексний підхід до створення гнучких технологічних систем перероблення фосфоровмісної сировини з низьким вмістом фосфору(V) оксиду. Визначені технологічні умови отримання низки N:P:Ca-добрив з керованим складом:

- створена технологічна схема гранульованого комплексного складного добрива із фосфат-глауконітового концентрату, яке містить (мас. %): $\text{NH}_4\text{NO}_3 - 40 - 45$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - 30,0-35,0$, $\text{CaHPO}_4 - 10,0-12,0$, $\text{KNO}_3 - 0,8-1,0$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - 1,1-1,5$, $\text{FeHPO}_4 - 2,0-3,0$, і зменшує собівартість процесу;

- розроблено технологічну схему рідинного N:P:Ca-сульфурвмісного добрива, яка містить стадію нейтралізації нітратно-кисlotної витяжки амонієм гідроксидом з додаванням сульфатної кислоти, що дає змогу отримати добриво з таким складом (мас. %): $\text{NH}_4\text{NO}_3 - 37,0-42,0$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - 15,0-20,0$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - 5,0-6,0$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 5,0-8,0$. Добриво пройшло широку апробацію у лабораторних умовах та реалізовано у промисловості;

- запропоновано енергоощадні гнучкі технологічні схеми рідких та суспензійних складних комплексних добрив з керованою стадією амонізації $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, з виділенням CaHPO_4 в якості цільового продукту, або як фосфоровмісного компоненту

суспензійних добрив. Технологія мало стадійна, безвідходна, має високі техніко-економічні показники та реалізована в напівпромислових умовах.

9. Визначено закономірності утворення твердих відходів на стадіях технології N:P:Ca-добрив. Створено технологічні схеми одержання силіцію(IV) оксиду “біла сажа”, як відходу розкладання фосфат-глауконітового концентрату нітратною кислотою, що характеризується високими техніко-економічними показниками та якістю цільового продукту згідно ДСТУ та воластонітового наповнювача ($\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$).

10. Очікуваний економічний ефект від запропонованих у дисертаційній роботі технологій становить тільки від впровадження технології стабілізованої аміачної селітри на ПАТ “Концерн Стирол” (м. Горлівка) 1,1 – 1,2 млн. грн./рік (ціни – 2014 р.). Результати роботи впроваджені у навчальний процес НТУ ”ХПІ” під час викладання дисциплін спеціальності “Хімічні технології неорганічних речовин” за напрямком 051301 – хімічна технологія.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Рыщенко И.М. Электролиты. Физико-химические параметры концентрированных многокомпонентных систем: монография / Г.Г. Асеев, И.М. Рыщенко, А.С. Савенков. – Харьков: НТУ “ХПИ”, 2005.– 448 с.

Здобувачем наведено коефіцієнти розрахунку для значного числа електролітів, отримані в результаті математичного оброблення експериментальних даних методами регресивного аналізу.

2. Рищенко И.М. Анализ технологии концентрирования растворов при очистке отходящих газов ТЭЦ от SO_2 и NO_x / И.М. Рищенко, А.С. Савенков, Н.М. Ушакова // Вісник Харківського державного політехнічного університету. – 2000. – Вип. 105. – С. 39 – 41.

Здобувачем запропонований каталітико-абсорбційний метод денітрифікації та десульфурації викидних газів ТЕЦ.

3. Рищенко И.М. Исследование процессов концентрирования растворов в технологии очистки газов от SO_2 и NO_x / И.М. Рищенко, А.С. Савенков, Н.М. Ушакова // Сборник трудов НИОХИМ.– 2001. – Т. LXXII. – С. 199 – 203.

Здобувачем досліджено фізико - хімічні процеси концентрування розчинів, що отримані внаслідок очистки викидних газів ТЕЦ.

4. Рищенко И.М. Характеристики и возможности обогащения обедненных P_2O_5 - содержащих руд / [И.М. Рищенко, А.С. Савенков, Г.Д. Семченко, Д.Ю. Цапко] // Вісник НТУ “ХПІ”. – 2001. – № 18. – С. 113 – 115.

Здобувачем проаналізовані переваги та недоліки основних методів збагачення фосфоровмісних руд.

5. Рищенко И.М. Физико-химические свойства растворов сульфата и нитрата аммония / Г.Г. Асеев, И.М. Рищенко, А.С. Савенков // Вісник НТУ “ХПІ”. – 2001. – № 23. – С. 104 – 107.

Здобувачем узагальнені основні фізико-хімічні властивості розчинів амонію сульфат-нітрату.

6. Рищенко И.М. Очищення викидних газів енергетичних виробництв / [И.М. Рищенко, А.С. Савенков, А.Л. Фанштейн, Д.Ю. Цапко] // Хімічна промисловість Укра-

їни. – 2002. – № 1(48). – С. 52 – 54.

Здобувачем запропонований вузол концентрування в технологічній схемі очищення викидних газів енергетичного виробництва.

7. Рищенко І.М. Минералогический и химический составы обедненных фосфоритов и возможности их обогащения / І.М. Рищенко, А.С. Савенков, Д.Ю. Цапко // Вісник НТУ “ХПІ”. – 2002. – № 2. – С. 109 – 112.

Здобувачем проаналізовані мінералогічний та хімічний склади фосфоровмісних руд і концентратів, а також запропонований метод перероблення сировини – механічна активація суміщена з хімічним обробленням.

8. Рищенко І.М. Повышение прочности и термостабильности приллированной аммиачной селитры / Н.С. Кулацкий, І.М. Рищенко, А.С. Савенков // Вісник НТУ “ХПІ”. – 2002. – № 17. – С. 45 – 48.

Здобувачем проведені напівпромислові дослідження щодо вводу сульфатної кислоти в плав аміачної селітри і встановлено оптимальні технологічні параметри.

9. Рищенко І.М. Исследование возможности кислотной переработки нетрадиционного фосфатного сырья / [І.М. Рищенко, И.С. Белогур, Л.Н. Ратушная, А.С. Савенков] // Вісник НТУ “ХПІ”. – 2003. – № 11. – С. 115 – 118.

Здобувачем проведені дослідження з нітратно-кислотного розкладання фосфоровмісної сировини з встановленням основних технологічних параметрів цього процесу.

10. Рищенко І.М. Термодинамический анализ реакций, протекающих при азотно-кислотном разложении фосфат-глауконитового концентрата / [Н.В. Трусов, І.М. Рищенко, И.С. Белогур, Л.Н. Ратушная, А.С. Савенков] // Вісник НТУ “ХПІ”. – 2003. – № 14. – С. 46 – 51.

Здобувачем розраховані термодинамічні параметри основних імовірних реакцій, що перебігають під час нітратно-кислотного розкладання фосфат-глауконітового концентрату.

11. Рищенко І.М. Стационарные процессы термодинамики многокомпонентных концентрированных растворов электролитов / Г.Г. Асеев, І.М. Рищенко, А.С. Савенков // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 4. – С. 61 – 66.

Здобувач запропонував методи кількісного визначення фізичних параметрів багатокомпонентних концентрованих розчинів електролітів.

12. Рищенко І.М. Аміачна селітра підвищеної міцності. Розробка технології / [А.С. Савенков, М.С. Кулацький, І.М. Рищенко, І.М. Противень] // Хімічна промисловість України. – 2005. – № 2 (67). – С. 18 – 21.

Здобувачем проведені випробування на дослідницькій установці по отриманню аміачної селітри підвищеної міцності.

13. Рищенко І.М. Азотнокислотна переробка фосфоритів України / [І.С. Білогур, І.М. Рищенко, А.С. Савенков, Л.М. Ратушная] // Вісник НТУ “ХПІ”. – 2005. – № 25. – С. 33 – 36.

Здобувачем запропонована схема нітратно-кислотного перероблення фосфоритів, які під час взаємодії з нітратною кислотою не утворюють тверді продукти реакції.

14. Рыщенко И.М. Потребность и реальность сельского хозяйства Украины в минеральных удобрениях / [И.С. Белогур, И.М. Рищенко, А.С. Савенков, Л.Н. Ра-

тушня] // Вісник НТУ “ХП”. – 2005. – № 52. – С. 148 – 151.

Здобувачем визначений і проаналізований вміст мікроелементів у фосфорних добривах із апатитового концентрату та фосфоритів.

15. Рыщенко И.М. Проблемы современной переработки фосфорного сырья в минеральные удобрения / [И.С. Белогур, А.С. Савенков, Н.М. Ушакова, И.М. Рыщенко, Л.Н. Ратушная] // Вісник НТУ “ХП”. – 2006. – № 11. – С. 13 – 16.

Здобувачем показана можливість використання фосфоритів України з низьким вмістом фосфору (V) оксиду нітратно-кислотним методом з отриманням продуктів, які можуть бути використані в якості добавки в нітратних добривах.

16. Рыщенко И.М. Исследование кинетики разложения Ново-Амвросиевского концентрата азотной кислотой / [И.С. Белогур, И.М. Рыщенко, Л.Н. Ратушная, А.С. Савенков] // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 5. – С. 255 – 256.

Здобувачем узагальнені дослідження з кінетики розкладання фосфоритів нітратною кислотою в широкому інтервалі температур.

17. Рыщенко И.М. Уравнения и определение физико-химических свойств растворов сульфата-нитрата аммония / Г.Г. Асеев, И.М. Рыщенко, А.С. Савенков // Журнал прикладной химии. С.-Пб., – 2007. – Т. 80, Вып. 2. – С. 213 – 220.

Здобувачем запропоновані теоретичні та кореляційні рівняння розрахунку багатоконпонентних систем на прикладі розчинів амонію сульфат-нітрату.

18. Рыщенко И.М. Исследование кинетики разложения Ново-Амвросиевского концентрата азотной кислотой / И.С. Белогур, А.С. Савенков, И.М. Рыщенко // Вісник НТУ “ХП”. – 2007. – № 8. – С. 92 – 95.

Здобувачем узагальнені кінетичні закономірності процесів розкладання фосфоритів з виявленням лімітуючих стадій, визначаючих швидкість процесів, та розраховані коефіцієнти масовіддачі.

19. Рыщенко И.М. Технология переработки фосфоритов Украины / [И.С. Белогур, И.М. Рыщенко, А.С. Савенков, Ю.И. Вецнер] // Вісник НТУ “ХП”. – 2007. – № 9. – С. 125 – 128.

Здобувачем запропонована принципова технологічна схема нітратно-кислотного розкладання фосфоритів з отриманням фосфорного добрива з домішками або стабілізованої аміачної селітри.

20. Рыщенко И.М. Повышение прочности гранул и термической стабильности аммиачной селитры / [И.М. Рыщенко, Н.С. Кулацкий, А.С. Савенков, И.Н. Противень, Л.Н. Ратушная] // Журнал прикладной химии. – С.-Пб., 2008. – Т. 81, Вып. 5. – С. 709 – 713.

Здобувач дослідив вплив сульфат-іона на фізико-хімічні властивості аміачної селітри з доломітовою домішкою, міцність отриманих гранул та оптимальну кількість термоциклів.

21. Рыщенко И.М. Расчет физико-химических свойств системы азотная кислота – ортофосфорная кислота – нитрат кальция – гидроксид аммония / [И.М. Рыщенко, Г.Г. Асеев, А.С. Савенков, Ю.И. Вецнер] // Вісник НТУ “ХП”. – 2008. – № 13. – С. 3 – 10.

Здобувачем проаналізовані хімічні перетворення в трьохкомпонентній системі та запропоновані коефіцієнти активності, що дає змогу розрахувати фізико-

хімічні властивості отриманих розчинів.

22. Рищенко І.М. Технологічні умови підготовки і переробки збідненого фосфат-глауканітового концентрату Ново-Амвросіївського родовища / [І.С. Білогур, А.С. Савенков, І.М. Рищенко, Л.М. Ратушна] // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету. – 2008. – 2(10). – С. 30 – 32.

Здобувачем запропонована схема одержання фосфорного добрива з домішками та технологічна схема одержання стабілізованої аміачної селітри.

23. Рищенко І.М. Продукти азотно кислотного розкладання фосфоритів. Фізико-хімічний аналіз / [І.М. Рищенко, А.С. Савенков, І.С. Білогур, Н.Ж. Довгалова] // Хімічна промисловість України. – 2008. – № 6. – С. 56 – 60.

Здобувачем проаналізовані модельні 3-х та 5-ти компонентні системи, які визначають напрям у створенні нітратно-фосфорних добрив із фосфорит-глауконітового концентрату.

24. Рыщенко И.М. Утилизация отходов, образующихся при переработке низкосортного фосфорсодержащего сырья / [Г.Н. Шабанова, В.Н. Шумейко, И.М. Рыщенко, А.С. Савенков, И.С. Белогур] // Экология и промышленность. – 2010. – №1(22). – С. 62 – 66.

Здобувачем досліджена ефективність дії відходів, що утворюються під час перероблення низькосортної фосфатної сировини, на гідратаційну активність цементу.

25. Рыщенко И.М. Отходы производства фосфорных удобрений – эффективный материал для использования в цементной промышленности / [В.Н. Шумейко, Г.Н. Шабанова, И.М. Рыщенко, А.С. Савенков, И.С. Белогур] // Будівельні матеріали, виробни та санітарна техніка. – 2010. – Вип. 35. – С. 39 – 43.

Здобувачем визначений мінералогічний та хімічний склади шламів, що утворюються під час нітратно-кислотного перероблення руд і концентратів.

26. Белогур И.С. Диаграмма системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ нитратного разложения Ново-Амвросиевского фосфорита / [И.С.Белогур, И.М. Рыщенко, А.С. Савенков, Л.Н. Эрайзер] // Вісник НТУ “ХПІ”. – 2010. – № 11. – С. 3 – 7.

Здобувачем проведений графоаналітичний розрахунок процесу нітратно-кислотного розкладання фосфоритів та досліджені фізико-хімічні діаграми чотирьохкомпонентних взаємних систем.

27. Рыщенко И.М. Исследование системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в технологии азотнофосфорных удобрений / [И.М. Рыщенко, А.С. Савенков, И.С. Белогур, Л.Н. Ратушная, Н.Ж. Довгалова] // Вісник НТУ “ХПІ”. – 2010. – № 13. – С. 96 – 103.

Здобувачем досліджена модельна п'ятикомпонентна система з визначення основних сполук в іонно-молекулярному вигляді в розчині та твердій фазі.

28. Рыщенко И.М. Технология получения гранулированных удобрений из отходов газов теплоэлектростанций / Рыщенко И.М., Савенков А.С., Ратушная Л.Н. // Экология и промышленность. – 2010. – № 2. – С. 23 – 26.

Здобувачем запропонована технологія нітратних добрив з використанням метода каталітичного окиснення викидних газів електростанцій.

29. Рыщенко И.М. Ново-Амвросиевский фосфорит. Физико-химический анализ азотнокислотного разложения / [И.М. Рыщенко, Л.Н. Эрайзер, А.С. Савенков, И.С. Белогур] // Хімічна промисловість України. – 2010. – № 6. – С. 46 – 53.

Здобувач побудував ізотерму розчинності в чотирьохкомпонентних досліджених системах та графічно відобразив процес нітратно-кислотного розкладання фосфориту.

30. Рыщенко И.М. Аммонизация продуктов азотно-кислотного разложения низкосортных фосфоритов. Физико-химические свойства растворов / [И.М. Рыщенко, А.С. Савенков, Г.Г. Асеев, И.С. Белогур] // Хімічна промисловість України. – 2011. – № 1. – С. 40 – 45.

Здобувачем встановлений механізм процесу амонізації та визначені фізико-хімічні параметри багатокомпонентних систем.

31. Рыщенко И.М. Исследование влияния фосфорсодержащих отходов на физико-механические свойства портландцемента / [В.Н. Шумейко, Г.Н. Шабанова, И.М. Рыщенко, Т.С. Бондаренко] // Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного”. – 2010. – № 110. – С. 531 – 536.

Здобувач експериментально перевірів ефективність дії домішок, що утворились внаслідок перероблення фосфоритів, на фізико-хімічні властивості цементу.

32. Рыщенко И.М. NP – удобрения. Моделирование взаимосвязей “свойства – состав” в технологии / И.М. Рыщенко, М.В. Ведь, А.С. Савенков // Хімічна промисловість України. – 2011. – № 5. – С. 73 – 79.

Здобувачем побудовані нейронні мережі, адекватні експериментальним даним, які дали змогу цілеспрямовано керувати процесом отримання NP-добрив заданого складу.

33. Рыщенко И.М. Технология NP – удобрений. Управление ионными равновесиями / [И.М. Рыщенко, М.В. Ведь, А.С. Савенков, Н.Д. Сахненко] // Хімічна промисловість України. – 2012. – № 1. – С. 43 – 46.

Здобувачем визначені зміни рН середовищ, завдяки яким можна керувати іонним складом розчинів і напрямком процесів для отримання добрив заданого складу.

34. Рыщенко И.М. Исследование минеральных добавок к композициям на основе высокоглиниземистого цемента методом инфракрасной фурье-спектроскопии / [С.М. Логвинков, В.Н. Шумейко, Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская, И.М. Рыщенко, И.А. Остапенко] // Огнеупоры и техническая керамика. – М. – 2012. – № 10. – С. 16 – 23.

Здобувачем досліджені перспективні мінеральні домішки, що надають модифікуючий вплив на процеси гідратаційного твердіння та міцності композицій, що отримані

35. Рыщенко И.М. Нейросетевое моделирование в технологии NP – удобрений / [И.М. Рыщенко, А.С. Савенков, М.В. Ведь, И.С. Белогур] // Праці Одеського політехнічного університету. – 2013. – Вип. 3(42). – С. 230 – 232.

Здобувачем узагальнено оброблення експериментальних даних з використанням математичного апарату нейронних мереж, метод прогнозування, розповсюджений на розчини варіативного складу.

36. Рыщенко И.М. Технология NPCa – удобрений из обедненных фосфоритов / [И.М. Рыщенко, И.С. Белогур, А.С. Савенков, Ю.И. Вецнер] // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород. – 2014. – № 1. – С. 152 – 156.

Здобувачем запропонована технологічна схема отримання NPCa-добрив.

37. Рыщенко И.М. Исследование технологии удобрений на основе фосфат-глауконитового концентрата Украины / И.М. Рыщенко, А.С. Савенков, И.С. Белогур // Известия высших учебных заведений. – Иваново. – 2014. – Т. 57, Вып. 1. – С. 83 – 87.

Здобувачем запропонований спосіб подвійного кислотного оброблення фосфат-глауконітового концентрату нітратною кислотою.

38. Пат. 79684 Україна, МПК B01D 53/00 C01C 1/18-C01C 1/24. Спосіб отримання гранульованого азотного добрива / Рищенко І.М., Савенков А.С., Ратушна Л.М., Файнштейн О.В.; заявник та власник НТУ «ХПІ». – № а 200509065; заявл. 26.09.2005; опубл. 10.09.2007, Бюл. № 10.

Здобувачем запропоновано спосіб отримання гранульованого нітратного добрива за допомогою введенням аміаку для отримання аерозолів солей з їх подальшим уловлюванням.

39. Пат. на винахід 81620 Україна, МПК C05C1/00, C05C1/02. Спосіб одержання міцної аміачної селітри / [Савенков А.С., Кунацький М.С., Рищенко І.М., Протівень І.М.]; заявник та власник НТУ «ХПІ». – № 20040907654; заявл. 20.09.2004; опубл. 25.01.2008. Бюл. № 2.

Здобувач запропонував спосіб введення до плаву аміачної селітри її ретурю після киплячого шару та розрахував співвідношення ретур:плав.

40. Пат. на винахід 83711 Україна, МПК C05C1/02, C01C1/18. Спосіб одержання стабілізованої аміачної селітри / [Білогур І.С., Рищенко І.М., Савенков А.С., Ратушна Л.М.]; заявник та власник НТУ «ХПІ». – № а2006 07994; заявл. 17.07.2006; опубл. 11.08.2008, Бюл. № 15.

Здобувачем розраховані кількість нітратної кислоти для розкладання сировини та кількість аміаку на нейтралізацію.

41. Пат. на винахід 96515 Україна, МПК C05C1/00, C01C11/00. Спосіб одержання гранульованого азотного добрива / Савенков А.С., Рищенко І.М., Ратушна Л.М.; заявник та власник НТУ «ХПІ». – № а201006011; заявл. 18.05.2010; опубл. 10.11.2011, Бюл. № 21.

Здобувачем визначений режим процесу та сформульована формула винаходу.

42. Пат. на корисну модель 81228 Україна, МПК №, C05C 1/02, C01C 1/18 Спосіб одержання комплексного добрива / [Вецнер Ю.І., Савенков А.С., Білогур І.С., Рищенко І.М., Артёмов Ю.І.]; заявник та власник НТУ «ХПІ». – заявл. 25.12.2012; опубл. 25.06.13, Бюл. № 12.

Здобувачем оброблені експериментальні дані та сформульована формула винаходу.

43. Рыщенко И.М. Разработка технологий гранулированных удобрений из отходящих газов теплоэлектростанций / [А.С. Савенков, И.М. Рыщенко, А.Л. Фанштейн, Д.Ю. Цапко] // Современные проблемы химической технологии неорганических веществ: Междунар. науч. техн. конф., 14-17 окт. 2001 г.: тезисы докл. – Одесса, 2001. – Т. 2. – 2001. – С. 177 – 180.

Здобувачем запропонована технологія складних добрив з димових газів ТЕЦ.

44. Рыщенко И.М. Исследование возможности переработки нетрадиционного фосфатного сырья / [И.М. Рыщенко, И.С. Белогур, Л.Н. Ратушная, А.С. Савенков] // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 21-26 сент. 2003 г.: тезисы докл. – Казань, 2003. – Т. 3. – 2003. – С. 364.

Здобувачем досліджені методи нітратно-кислотного вилуження фосфоритів з комплексним використанням сировини.

45. Рыщенко И.М. Исследование кинетики модифицированного превращения II-IV нитрата аммония с добавкой сульфата кальция / [И.М. Рыщенко, Н.С. Кулацкий, И.Н. Противень, А.С. Савенков] // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XII Міжнар. наук.-практ. конфер., 20-21 трав. 2004 р.: тези доп. – Х., 2004. – С. 458.

Здобувачем визначене уповільнення модифікаційних перетворень через введення сульфатної кислоти до плаву аміачної селітри, що містить доломітову добавку.

46. Рыщенко И.М. Определение свойств многокомпонентных концентрированных растворов электролитов исходя из теории межмолекулярных взаимодействий / И.М. Рыщенко, Г.Г. Асеев, А.С. Савенков // Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин: Міжнар. наук.-практ. конфер., 27-29 травня 2004 р.: тези доп. – Черкаси, 2004. – С. 126 – 127.

Здобувачем запропонований метод Монте-Карло для адаптації теорії міжмолекулярних взаємодій у багатокомпонентних розчинах, що досліджуються.

47. Рыщенко И.М. Математическое моделирование физико-химических параметров концентрированных многокомпонентных растворов электролитов / Г.Г. Асеев, И.М. Рыщенко, А.С. Савенков // Информационно-вычислительные системы в химической технологии: науч.-практ. конфер., 25-27 июня 2007 г.: тезисы докл. – Северодонецк, 2007. – С. 60 – 68.

Здобувачем адаптовані розрахункові рівняння для визначення основних фізико-хімічних параметрів мало- та багатокомпонентних розчинів електролітів.

48. Рыщенко И.М. Расчет физико-химических свойств системы моноаммоний фосфат – нитрат кальция – нитрат аммония / [И.М. Рыщенко, Г.Г. Асеев, А.С. Савенков, Ю.И. Вецнер] // Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях: I наук.-практ. конфер. з міжнар. участю, 12-16 трав. 2008 р.: тези доп. – Черкаси, 2008. – С. 253 – 255.

Здобувачем запропоновані рівняння та проведені розрахунки густини та теплоємності в трьохкомпонентній системі.

49. Рыщенко И.М. Розрахунок фізико-хімічних властивостей системи нітратна кислота – ортофосфорна кислота – нітрат кальцію – гідроксид амонію / [И.М. Рыщенко, Г.Г. Асеев, А.С. Савенков, Ю.И. Вецнер] // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XVI Міжнар. наук.-практ. конфер., 4-6 черв. 2008 р.: тези доп. – Х., 2008. – С. 493.

Здобувачем запропоновані рівняння та проведені розрахунки густини та теплоємності в чотирьохкомпонентній системі.

50. Рыщенко И.М. Фізико-хімічний аналіз продуктів азотнокислотного розкладання фосфоритів / И.М. Рыщенко, А.С. Савенков, Н.Ж. Довгалова, И.С. Білогур // Сучас-

ні проблеми технології неорганічних речовин: IV Українська наук.-техніч. конфер. з технології неорганічних речовин з міжнар. участю, 14-16 жовт. 2008 р.: тези доп. – Дніпродзержинськ, 2008. – С. 145 – 146.

Здобувачем проаналізований склад реагентів модельних систем на іонно-молекулярні продукти та їх кількість.

51. Рыщенко И.М. Получение комплексного азотно-фосфорного удобрения из обедненного фосфорита Ново-Амвросиевского месторождения / И.С. Белогур, И.М. Рыщенко, А.С. Савенков, Ю.И. Вецнер // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: Междунар. науч.-техн. конфер., 19-20 ноября 2008 г.: тезисы докл. – Минск, 2008. – С. 39 – 42.

Здобувачем встановлені технологічні параметри процесів нітратно-кислотного розкладання концентрату та його нейтралізацію амоніаком.

52. Рыщенко И.М. Переработка низкосортного фосфатного сырья в минеральные удобрения / А.С. Савенков, И.М. Рыщенко, И.С. Белогур // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: Междунар. науч.-техн. конфер., 25-27 нояб. 2009 г.: тезисы докл. – Минск, 2009. – С. 247 – 248.

Здобувачем визначена концентрація нітратної кислоти та її надлишок під час розкладання низькосортної фосфоровмісної сировини.

53. Рыщенко И.М. Утилизация шлама производства фосфорсодержащих удобрений / И.М. Рыщенко, А.С. Савенков, И.С. Белогур // Сотрудничество для решения проблемы отходов: VII Междунар. конфер., 7-8 апреля 2010 г.: тезисы докл. – Х., 2010. – С. 50 – 51.

Здобувачем запропоновані шляхи використання шламу, що отриманий у виробництві фосфоровмісних добрив.

54. Рыщенко И.М. Определение состава растворов в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ / [И.М. Рыщенко, А.С. Савенков, И.С. Белогур, Л.Н. Ратушная, Н.Ж. Довгалова] // Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій: Міжнар. наук.-техн.конфер., 27-28 трав. 2010 р.: тези доп. – Х., 2010. – С. 74 – 76.

Здобувачем визначені маршрути та механізми хімічних реакцій, що перебігають у модельній 5-ти компонентній системі.

55. Рыщенко И.М. Использование отходов химической промышленности в строительной индустрии / [В.Н. Шумейко, Г.Н. Шабанова, И.М. Рыщенко, Т.С. Бондаренко] // Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: Междунар. науч.-технич. конфер., 20-23 сент. 2010 г.: тезисы докл. – Х., 2010. – С. 155 – 156.

Здобувачем запропонований хімічний склад шламу, що утворився при утилізації відходів виробництва фосфорних добрив - як активну домішку для портландцементу.

56. Рыщенко И.М. Направление применения шлама в технологии переработки фосфатного сырья Ново-Амвросиевского месторождения / И.С. Белогур, Ю.И. Вецнер, И.М. Рыщенко, А.С. Савенков // III Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнар. участю «Ecology – 2011», 21-24 верес. 2011 р.: тези доп. – Вінниця, 2011. – Т. 2. – 2011. – С. 560 – 562.

Здобувачем визначена принципова можливість використання побічних продуктів в якості домішки до цементу без значної додаткового підготовки.

57. Рыщенко И.М. Экономически и экологически целесообразные технологии утилизации азотнокислотного шлама / Рыщенко И.М., Савенков А.С., Белогур И.С. // Сотрудничество для решения проблемы отходов: VIII Междунар. конфер., 23-24 фев. 2011 г.: тезисы докл. – Х., 2011. – С. 34 – 35.

Здобувачем розрахована можливість використання шламу для виробництва алюмосилікатного носія для срібного каталізатора окиснення метанолу в формальдегід.

58. Рыщенко И.М. Использование отходов химической промышленности в композициях на высокоглиноземистых цементах / В.Н. Шумейко, Г.Н. Шабанова, И.М. Рыщенко // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XVI Міжнар. наук.-практ. конфер. "MicroCAD'2011", 01-03 черв. 2011 р.: тези доп. – Х., 2011. – С. 271.

Здобувачем запропоновані фосфатні домішки, дії яких основані на електростатичному диспергуванні, які сповільнюють гідратацію алюмінат-кальцієвого цементу.

59. Рыщенко И.М. Кинетика нейтрализации азотно-кислотной вытяжки аммиаком / [И.С. Белогур, А.С.Савенков, Ю.И. Вецнер, И.М. Рыщенко] // Математические методы в технике и технологиях: XXV Междунар. науч. конфер. "ММТТ – 25", 2-4 окт. 2012 г.: тезисы докл. – Харьков – Саратов., 2012. – Т. 10. – 2012. – С. 101 – 103.

Здобувачем досліджена кінетика нейтралізації фосфорної кислоти аміаком.

60. Ryshchenko I.M. Cleaner production of fertilizers with low grade phosphates decomposition by nitric acid / [A.S. Savenkov, I.M. Ryshchenko, I.S. Belogur, P.A. Kapustenko] // 20th International Congress of Chemical and Process Engineering "CHISA – 2012", 25- 29 aug. 2012 y.: mater. konf. – Praga, 2012. – P. 153 – 154.

Здобувачем запропоновано кінетичне рівняння процесу кислотного розкладання фосфат-глауконітового концентрату.

61. Рыщенко И.М. Исследование технологии удобрений на основе фосфат-глауконитового концентрата Украины / И.М. Рыщенко, А.С. Савенков, И.С. Белогур // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXI Міжнар. наук.-практ. конфер., 29-31 трав. 2013 р.: тези доп. – Х., 2013. – Ч. II. – 2013. – С. 268.

Здобувачем запропонована технологія нейтралізації НКВ амоніачною водою з одночасним вводом сульфатної кислоти.

62. Рыщенко И.М. Технология удобрений из низкофосфатного сырья Украины / [А.С. Савенков, И.С. Белогур, И.М. Рыщенко, Ю.И. Вецнер] // Прикладная физико-неорганическая химия: II Междунар. конфер., 23-26 сент. 2013 г.: тезисы докл. – Севастополь, 2013. – С. 324 – 325.

Здобувачем доведена технологічна можливість та економічна доцільність перероблення фосфоровмісної сировини в фосфоровмісні добрива.

АНОТАЦІЇ

Рищенко І.М. „Теоретичні основи і технології комплексних добрив із фосфоритів з низьким вмістом фосфору(V) оксиду”. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2014.

Дисертація спрямована на розроблення теоретичних і технологічних основ перероблення фосфат-глауконітового концентрату Ново-Амвросіївського родовища на мінеральні добрива. Визначений мінералогічний склад сировини (мас. %): $\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ – 3,0-5,0; $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ – 27,0-29,0; CaCO_3 – 21,0-23,0; MgCO_3 0,5-0,9; $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 13,0-15,0; $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ – 0,8-1,0; $\text{NaAlSiO}_4\cdot\text{KAlSiO}_4$ – 1,9-2,1; $\text{Fe}_2(\text{OH})_6\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ – 0,4-0,6; SiO_2 – 26,0-28,0. Визначенні основні реакції, що перебігають під час взаємодії фосфат-глауконітового концентрату з нітратною кислотою, одержаний склад нітратно-кислотної витяжки та вивчена стадія її амонізації. Амонізацію витяжки проводили розчинами амонію гідроксиду з урахуванням іонних рівноваг в нейтралізованих розчинах. Створені теоретичні основи керування іонним складом розчинів і напрямком процесів, що реалізуються в системі, а також характером утворення цільових речовин. Визначений хімічний склад і технологічні параметри нейтралізації нітратно-кислотного розчину, отриманого після розкладання фосфоритів з високим вмістом SiO_2 та розроблені технологічні схеми виробництв простих і складних комплексних добрив. Встановлено, що нітратно-кислотне розкладання фосфат-глауконітового концентрату Ново-Амвросіївського родовища відбувається у кінетичній області, запропонований механізм процесу фосфороутворення і створено математичну модель прогнозування складів N:P:Ca-добрив. Визначені фізико-хімічні параметри концентрованих розчинів багатокомпонентних нітратно-аміачних сольових систем. Створені принципові технологічні схеми для отримання рідких та твердих нітратно-фосфорних добрив із підвищеним вмістом водорозчинного Кальцію. Розроблена стабілізована аміачна селітра з підвищеними фізико-механічними властивостями. Запропоновано технологічну схему гранульованого добрива амонію-сульфату-нітрату з викидних газів тепло електростанцій – як вторинної сировини. Розроблені технологічні схеми утилізації твердих відходів, що утворюється під час перероблення фосфоровмісної сировини в добрива з одержанням цільових продуктів у вигляді: силіцію(IV) оксиду “біла сажа”, карбонатгідроксилапатиту; “воластоніту”.

Ключові слова: сировинна база, мінеральні добрива, нітратна кислота, амонізація, іонна рівновага, кінетика, технологія.

Рыщенко И.М. „Теоретические основы и технологи комплексных удобрений из фосфоритов с низким содержанием оксида фосфора(V)”. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени доктора технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2014.

Диссертация направлена на разработку теоретических и технологических основ переработки фосфат-глауконитового концентрата Ново-Амвросиевского месторождения в минеральные удобрения. Определены минералогический (масс. %): $\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ – 3,0-5,0; $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ – 27,0-29,0; CaCO_3 – 21,0-23,0; MgCO_3 0,5-0,9; $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 13,0-15,0; $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ – 0,8-1,0;

$\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{KAlSiO}_4$ – 1,9-2,1; $\text{Fe}_2(\text{OH})_6 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ – 0,4-0,6; SiO_2 – 26,0-28,0 химический (масс. %): P_2O_5 – 13,0-13,3; CaO – 30,55-30,94; SiO_2 – 21,1-28,5; Al_2O_3 – 2,79-2,87; Fe_2O_3 – 3,5-3,55; MgO – 1,2-1,25; K_2O – 3,2-3,26; Na_2O – 0,35-0,40; CO_2 – 3,59-10,73; F – 1,10-1,13 составы сырья и основные реакции, протекающие при взаимодействии фосфат-глауконитового концентрата с азотной кислотой, получен состав азотно-кислотной вытяжки и изучена стадия ее аммонизации. Теоретически обоснован и экспериментально подтвержден механизм образования P_2O_5 при разложении фосфорсодержащего сырья, определено влияние процессов массопереноса, созданы кинетические и математические модели с учетом минералогического состава сырья, определены константы скорости, порядок реакций и значения энергии активации.

Аммонизацию вытяжки проводили растворами гидроксида аммония с учетом ионных равновесий в нейтрализованных растворах. Созданы теоретические основы управления ионным составом растворов и направлением процессов, реализующихся в системе, а также характером образования целевых веществ. Определен химический состав и технологические параметры нейтрализации азотно-кислотного раствора, полученного после разложения фосфоритов с высоким содержанием SiO_2 .

Определены технологические условия получения ряда N:P:Ca-удобрений с регулируемым составом, установлены особенности процесса аммонизации в системах: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ и АКВ – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, предложен механизм и установлены основные реакции нейтрализации, показано влияние степени протонирования фосфат ионов изменением кислотности растворов. На базе современных информационных технологий с учетом ионного равновесия в растворах, констант диссоциации, произведений растворимости, констант гидролиза реагентов и продуктов реакций для прогнозирования качественного и количественного составов удобрений создана математическая модель взаимодействия в системе «состав – свойства». На базе искусственной нейронной сети разработана нелинейная математическая модель прогнозирования составов получаемых N:P:Ca-удобрений. Предложен механизм химических преобразований в системе АКВ – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, создана математическая модель взаимодействия в многокомпонентной системе аммонизации, рассчитаны константы скоростей и порядок реакций, определено время нейтрализации и рассчитан реактор для реализации процесса. Применен комплексный подход для создания гибких технологических схем переработки фосфорсодержащего сырья с низким содержанием оксида фосфора(V).

С использованием теории межйонных взаимодействий в стационарных и нестационарных процессах определены важнейшие физико-химические параметры многокомпонентных концентрированных солевых систем для расчета оборудования технологий минеральных удобрений. Предложены нелинейные уравнения для расчета плотности, кажущегося молярного объема, коэффициентов активности, активности воды, давления паров над многокомпонентными растворами, теплоемкости, кажущейся молярной теплоемкости, теплопроводности, поверхностного натяжения и вязкости динамической.

Предложены принципиальные технологические схемы для производства жидких и твердых азотно-фосфорных удобрений с повышенным содержанием водорастворимого Кальция. Разработана технология стабилизированной аммиачной селитры с повышенными физико-механическими свойствами. Предложена технологическая схема гранулированного удобрения сульфат-нитрат аммония из дымовых га-

зов теплоэлектростанций – как вторичного сырья. Разработаны технологические схемы утилизации твердых отходов, образующихся во время переработки фосфорсодержащего сырья в удобрения с получением целевых продуктов в виде: оксида кремния (IV) “белая сажа”, карбонатгидроксилапатита, “воластонита”.

Ключевые слова: сырьевая база, минеральные удобрения, азотная кислота, аммонизация, ионные равновесия, кинетика, технология.

Ryshchenko I.M. “Theoretical grounds and technology of complex fertilizers from phosphate rocks with low phosphate content(V)”. – Manuscript.

Thesis for Doctor’s Degree speciality 05.17.01 – Technology of Inorganic substances. – National Technical University “KhPI”, Kharkov, 2014.

The given thesis is devoted to the problem of working out theoretical and technological grounds of phosphate – glauconite concentrate processing from Novo-Amvrosievsky deposit into mineral fertilizers. Mineralogical and chemical speciation of raw material as well as main reactions occurring at the interactions of phosphate – glauconite concentrate with nitric acid are determined. The speciation of nitric-acid solution is obtained and its stage of ammoniation is studied. Ammoniation solution was carried out by ammonium hydroxide with regard to ion balances in saturated solutions. Ion speciation of solution and processes direction realizing in the system as well as the way of desired substances formation were controlled by means of pH medium alternation. Chemical speciation and technological parameters of nitric-acid solution saturation obtained after decomposing of phosphate rocks with high content of SiO₂ is determined. Techniques to produce simple and complex fertilizers are worked out. It is ascertained that nitric-acid decomposing of phosphate-glauconite concentrate from Novo-Amvrosievsky deposit is taking place in kinematic field. Besides phosphorous formation mechanism is proposed and mathematical pattern of predicting speciations of N:P:Ca-fertilizers is created. Physical and chemical parameter of concentrated solutions on the basis of multicomponent nitric and ammoniac salt systems are computed. Flow sheets systems for production liquid and solid nitrogen – phosphate fertilizers with increased concentration of water – soluble calcium. The Technological process of poised ammonia nitre with increased physical and chemical properties is developed. As a secondary raw material flow sheet of granulated ammonium sulphate nitrate fertilizer from power plants flue gases is proposed. Techniques of usage solid second runnings forming at processing phosphorous – bearing raw material to fertilizers resulting in final products in the form of silicon oxide (IV) “white soot”, carbonated hydroxyl-apatite, “wolastonite” (calcium silicate).

Key words: raw materials base, mineral fertilizers, nitric acid, ammoniation, ionics balances, kinetics, technology.



Відповідальний за випуск
д.т.н., проф. кафедри технології кераміки
вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП»
Пітак Я.М.

Підписано до друку 01.10.2014 р. Формат 60x84/16.
Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний.
Друк – різнограф. Ум. друк. арк. 1,9
Наклад 100 прим. Замовлення № 801295

Надруковано у ТОВ «ПЛАНЕТА-ПРИНТ»
61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 16
ЄДРПОУ 31251 від 19.12.2000 р.
