

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

ВЕЦНЕР ЮЛАНА ІГОРІВНА

УДК 631.841

**ТЕХНОЛОГІЯ NPS_a-ДОБРИВ З ВИКОРИСТАННЯМ КАРБАМІДУ ТА
ФОСФОРИТІВ З НИЗЬКИМ ВМІСТОМ ФОСФОРУ (V) ОКСИДУ**

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків–2015

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Савенков Анатолій Сергійович,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
професор кафедри хімічної технології неорганічних
речовин, каталізу та екології

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Ворожбіян Михайло Іванович,
Український державний університет залізничного
транспорту, м. Харків,
завідувач кафедри охорони праці та навколишнього
середовища

кандидат технічних наук, доцент
Макарченко Наталія Петрівна,
Український державний хіміко-технологічний університет,
м. Дніпропетровськ,
доцент кафедри технології неорганічних речовин та
екології

Захист відбудеться 29 грудня 2015 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий “ ” 2015 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Для забезпечення сільського господарства комплексними добривами перспективними є технології, що базуються на використанні фосфоровмісної сировини, яка знаходиться в Україні. Однак невеликий вміст P_2O_5 (3 – 10 % мас.) та надлишок CaO (40 – 60 % мас.) у вітчизняних фосфоритах значно ускладнюють їх переробку на мінеральні добрива. Єдиним способом залучення низькосортних фосфатів у технологію мінеральних добрив є застосування нітратно-кислотного розкладання для даної сировини, в результаті чого утворюється нітратно-кислотна витяжка (НКВ). Це забезпечує отримання не лише основного поживного компоненту Фосфору, але й низки додаткових (Кальцій, Магній, Калій, Феррум), а також, введення нового живильного компоненту, як Нітроген. Однак, дана технологія має істотний недолік: для подальшого використання НКВ вміст CaO , в останній, не повинен перевищувати 30 % мас. Тому необхідно застосовувати реагентні методи для його зниження або повного видалення, і як наслідок, наряду з добривами, що містять Фосфор у майже незасвоєваній рослинами формі, утворюються відходи, які необхідно утилізувати.

Особливий практичний інтерес має використання карбаміду в процесі нітратно–кислотної переробки фосфоритів через його здатність утворювати комплексні сполуки майже з усіма неорганічними кислотами та солями. Це сприяє отриманню комплексних добрив, з різноманітними формами поживних речовин, які повільно розкладаються під дією ґрунтових розчинів або води, що призводить до переходу закріплених у ґрунті форм фосфатів до засвоєваних. Також доцільність розробки такої технології обумовлена збереженням у готовому продукті усіх макро- та мікроелементів для підвищення врожайності продукції рослинництва та відсутністю відходів виробництва.

Таким чином, дослідження та розробка технології комплексних NPCa-добрив з мікроелементами на основі взаємодії карбаміду з фосфоровмісною сировиною з низьким вмістом фосфору (V) оксиду, сприяє підвищенню біометричних параметрів врожаю і має ряд переваг, зокрема, вміст P_2O_5 у добре засвоєваній рослинами формі та суттєве спрощення технологічної схеми, що є актуальним науково-практичним напрямом, який визначив тему дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ "ХП" у рамках завдань фундаментальних держбюджетних НДР МОН України "Розробка теоретичних основ хімічних і тепломасообмінних процесів для створення енергоощадних, екологоорієнтованих технологій солей із відходів содового виробництва, аміаку і мінеральних добрив" (№ Д.Р. 0112U000410), в яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

Мета і задачі дослідження. Мета дослідження – розроблення наукових підстав технології комплексних NPCa-добрив з мікроелементами із застосуванням карбаміду.

Для досягнення зазначеної мети поставлені наступні задачі:

- провести термодинамічний аналіз та встановити на його підставі послідовність реакцій взаємодії карбаміду з нітратно–кислотою витяжкою;
- виявити кінетичні закономірності та параметри хімічних перетворень, та розробити математичну модель технологічного процесу;
- встановити технологічні параметри процесу взаємодії карбаміду з нітратно–кислотою витяжкою (НКВ) з визначенням фазового складу кінцевих продуктів;
- розробити принципову схему отримання NPCa-добрих з мікроелементами;
- провести випробування отриманого NPCa-добрива щодо їх біологічної ефективності в умовах вегетаційного дослідження.

Об'єкт дослідження – хімічні процеси, які перебігають при взаємодії карбаміду з нітратно–кислотою витяжкою.

Предмет дослідження – термодинамічні, кінетичні та технологічні закономірності процесу взаємодії карбаміду з нітратно-кислотою витяжкою.

Методи дослідження. При виконанні дисертаційної роботи використовували сучасні фізичні та фізико-хімічні методи. Фазовий склад отриманих продуктів взаємодії карбаміду з нітратно–кислотою витяжкою визначали рентгеноструктурним фазовим та рентгенофлуоресцентним методами. Аналіз хімічного та фазового складу NPCa-добрих проводили на енергодисперсійному спектрометрі “Спрут-К” (виробництва АО “Укррентген”) з Si (Li) – детектором X-100 фірми Amptec і на рентгенівському дифрактометрі. Контроль середовища в процесі амонізації отриманих комплексних NPCa-добрих проводили рН-метром марки 121. Обробку результатів досліджень проводили методами планування експерименту та математичної статистики. Експериментальні результати одержано на лабораторних та пілотних установках НТУ “ХП” та Науково-технологічного комплексу “Інститут монокристалів” Національної академії наук України, м. Харків.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що вперше встановлено наступне:

- теоретично обґрунтовано, термодинамічними та експериментальними дослідженнями визначено основні реакції, які перебігають в процесі взаємодії карбаміду з нітратно-кислотою витяжкою, отриманою із фосфоритів з низьким вмістом фосфору (V) оксиду;
- встановлено багатоваріантність складу розчинів та рівноважний склад компонентів, одержаних в залежності від мольного співвідношення $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 : \text{H}_3\text{PO}_4 (H)$: при $H = (0,5 \div 3) : 1$ – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ та CaHPO_4 , а при $H = (4 \div 5) : 1$ – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ та $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$;
- виявлено закономірності взаємодії карбаміду з нітратно-кислотою витяжкою та визначено, що процес відбувається у кінетичній області та лімітується стадією утворення комплексу фосфату карбаміду;
- створено кінетичну модель процесу, яка протікає за паралельно-послідовною схемою, визначено константи швидкості, порядок реакцій, енергія активації та показані особливості реагування, що дозволяє розрахувати технологічні параметри процесу та реактор синтезу NPCa-добрих;

– визначено технологічні умови отримання низки поліваріантних добрив із використанням карбаміду та фосфоритів з низьким вмістом фосфору (V) оксиду та встановлено їх біологічну ефективність.

Практичне значення одержаних результатів для хімічної промисловості полягає в розробці технології комплексних NPCa-добрив (патент № 93336 України на корисну модель). Доведено можливість застосування карбаміду при переробці продуктів нітратно-кислотної переробки низькосортних фосфоритів. Запропоновано додавати до нітратно-кислотної витяжки (НКВ) карбамід у різних співвідношеннях, розрахованих в залежності від кількості фосфорної кислоти, яка міститься у НКВ (патент № 81228 України на корисну модель) для забезпечення потреб сільського господарства. Отримане добриво характеризується високим вмістом засвоюваної форми поживних елементів, хімічний склад розробленого добрива підтверджено патентом України № 93886. Ефективність запропонованої технології доведена результатами випробувань на дослідній установці.

На базі Національного наукового центру “Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О.Н. Соколовського” (м. Харків) проведено агрохімічне дослідження, в умовах вегетаційного досліду, по встановленню біологічної ефективності отриманих добрив. Об’єктом досліджень були 2 види комплексних NPCa-добрив: добриво № 1 (N – 16,07 % мас., P₂O₅ – 6,54 % мас., pH = 7,5) та добриво № 2 (N – 15,51% мас., P₂O₅ – 7,01 % мас., pH = 7,5). За результатами досліджень добрива показали на підвищення врожайності овочевих культур: добриво № 1 на 12 %, добриво № 2 – 30%. Для проведення польових іспитів рекомендовано застосовувати добриво № 2.

Результати роботи використано в навчальному процесі під час виконання дипломних та магістерських робіт за спеціальністю “Хімічні технології неорганічних речовин” денної та заочної форм навчання.

Особистий внесок здобувача. Положення та результати, що виносяться на захист дисертаційної роботи, отримані особисто здобувачем, який на всіх етапах досліджень брав безпосередню участь в: обґрунтуванні плану постановки експерименту взаємодії карбаміду з нітратно–кислотою витяжкою та термодинамічних розрахунках реакцій, які перебігають при цьому; обґрунтуванні раціональних режимів процесу отримання комплексних NPCa-добрив, а саме, у виконанні досліджень впливу температури, часу взаємодії початкових реагентів та інтенсивності перемішування (критерій Рейнольдса) на ступінь перетворення Ca(NO₃)₂; визначенні кінетичних параметрів; розробці принципової схеми з максимальним залученням існуючого обладнання з техніко-економічним оцінюванням технології; формулюванні висновків; обробці та узагальненні результатів, проведених з використанням розроблених програм на ЕОМ; участі у впровадженні.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на: Першій науково-практичній конференції з міжнародною участю “Комп’ютерне моделювання в хімії та технологіях” (м. Черкаси, Україна, 2008р.); XVI Міжнародній науково-практичній конференції “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я” (м. Харків, Україна, 2008р.); Міжнародній науково-технічній конференції “Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически

безопасные технологии” (м. Мінськ, Республіка Білорусь, 2008р.); Всеукраїнському конкурсі студентських наукових робіт за напрямом “Хімічна технологія та інженерія” (м. Донецьк, Україна, 2010р.); IV Університетській науково-практичній студентській конференції магістрантів Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” (м. Харків, Україна, 2010р.); Міжнародній науково-технічній конференції “Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій” (м. Харків, Україна, 2010р.); XIX Міжнародній науково-практичній конференції “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я” (м. Харків, Україна, 2011р.); III Всеукраїнському з’їзді екологів з міжнародною участю “Ecology – 2011” (м. Вінниця, Україна, 2011р.); XX Міжнародній науково-практичній конференції “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я” (м. Харків, Україна, 2012р.); XXV Міжнародній науковій конференції “Математические методы в технике и технологиях ММТТ-25” (м. Саратов, Росія, 2012р.); VIII Міжнародній науково-практичній конференції “Перспективні дослідження науки і техніки, хімії та хімічної технології” (м. Перемишль, Польща, 2012р.); VII Всеросійській конференції молодих вчених, аспірантів та студентів з міжнародною участю по хімії та наноматеріалам “Менделеев-2013” (м. Санкт-Петербург, Росія, 2013р.); II Міжнародній конференції “Прикладная физико-неорганическая химия” (м. Севастополь, Україна, 2013р.); VI Міжнародній науково-технічній конференції “Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології та екологічні проблеми” (м. Одеса, Україна, 2013р.); XXII Міжнародній науково-практичній конференції “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я” (м. Харків, Україна, 2014); Четвертій міжнародній науково-практичній конференції “КМХТ – 2014” “Комп’ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку” (м. Київ, Україна, 2014р.).

Публікації. Основний зміст дисертації відображено у 29 наукових публікаціях, серед них 8 статей у наукових фахових виданнях України, 2 статті у іноземних періодичних фахових виданнях, 3 патенти України на корисну модель, 16 – у матеріалах конференцій.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 165 сторінок; з них 38 рисунків за текстом; 3 рисунки на 2 окремих сторінках; 51 таблиця за текстом; 1 таблиця на 1 окремій сторінці; списку використаних джерел з 201 найменування на 22 сторінках, 3 додатків на 12 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність та доцільність дисертації, сформульовано її мету і задачі, визначено об’єкт, предмет і методи дослідження, наукову новизну та практичну значущість роботи.

Перший розділ присвячено проблемному аналізу науково-технічної інформації щодо методів отримання комплексних NPCa-добрих з низькоякісної фосфоровмісної сировини і визначено, що кращим методом є нітратно-кислотне

розкладання. В роботі проведено аналіз методів переробки нітратно-кислотної витяжки у комплексні добрива, показано їх переваги та недоліки. Запропоновано використовувати карбамід в технології добрив.

Аналіз науково-технічної літератури показав перспективу застосування карбаміду в технології фосфоровмісних добрив, отриманих з низькоякісних фосфоритів, що дозволить істотно розширити асортимент комплексних добрив за рахунок використання вітчизняної низькоякісної фосфоровмісної сировини.

На підставі аналізу стану вирішення задачі залучення в процес виготовлення комплексних добрив фосфоровмісної сировини з низьким вмістом фосфору (V) оксиду сформульовані перспективні можливості її вирішення.

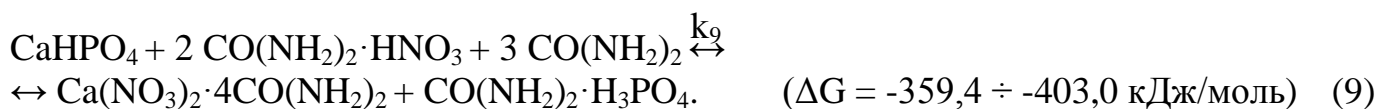
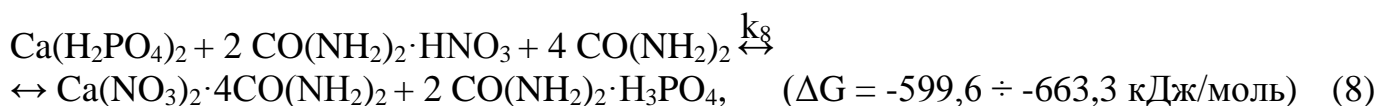
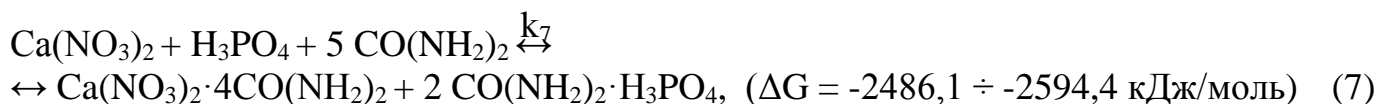
У **другому розділі** описано методику отримання комплексних NРСа-добрив з використанням карбаміду та сировини з низьким вмістом фосфору (V) оксиду.

Для проведення досліджень створена лабораторна установка, що складається з реактора, який знаходиться в термостаті, температурного блоку, дволопатевої мішалки для змішування реакційної маси, блоку фільтрації для відведення твердої фази та блоку газовідводу.

Розроблена методика та аналізи проведення досліду. Кількість карбаміду брали з розрахунком на фосфорну кислоту, що міститься у нітратно-кислотній витяжці (НКВ), наступного складу (% мас.): HNO_3 – 4,51, H_3PO_4 – 12,45, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 45,95, $(\text{Fe}, \text{Al})\text{NO}_3$ – 4,26, $(\text{Mg}, \text{Na}, \text{K})\text{NO}_3$ – 2,24, H_2SiF_6 – 0,34, H_2O – 30,25. Процес взаємодії карбаміду з НКВ здійснювали при різних мольних співвідношеннях $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 : \text{H}_3\text{PO}_4$ (H): $(0,5 \div 5) : 1$. По закінченні часу взаємодії отриману суспензію відфільтровували на вакуум-фільтрі та направляли на амонізацію, а тверду фазу подавали на висушування за температурою $353 \div 373$ К з подальшим проведенням аналізу.

Перед проведенням досліджень виконано термодинамічний аналіз ($\Delta G < 0$) рівноважного складу реагентів, та встановлені маршрути реакцій взаємодії карбаміду з нітратно-кислотою витяжкою в інтервалі температур $298 \div 373$ К. Найбільш вірогідні наступні реакції:





Найбільш значущими є реакції утворення фосфату карбаміду (див. р. 2) та комплексу тетракарбамідкальційнітрат (див. р. 7), які є головними складовими досліджуваних добрив. Розраховано значення констант рівноваги реакцій, обчислено ступінь перетворення та запропоновано технологічні параметри. Термодинамічними дослідженнями розчинності речовин $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$, з урахуванням процесів гідролізу іонів кальцію та фосфат-іонів встановлено область їх існування.

У третьому розділі наведені результати дослідження процесу взаємодії карбаміду з нітратно-кислотою витяжкою, особливу увагу звернено на перетворення $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в різні фосфоровмісні сполуки. Наведені у таблицях та на рисунках значення по перетворенню $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ показані в перерахунку на CaO .

Залежність ступеня перетворення $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (в перерахунку на CaO) від температури та часу взаємодії приведено на рис. 1 і 2. Дослідження проводили при наступних умовах: $T = (298 - 373) \text{ К}$, $\tau - 60 \text{ хв}$, $Re = 600$.

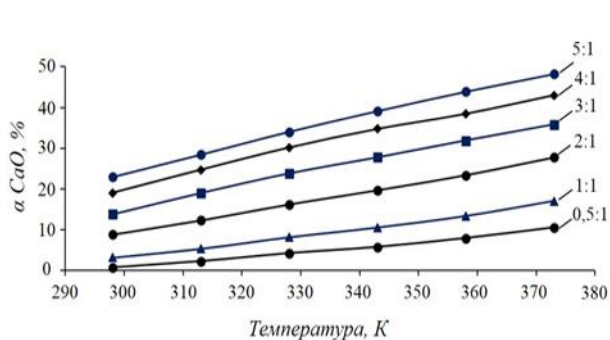


Рисунок 1 – Залежність ступеня перетворення CaO від температури

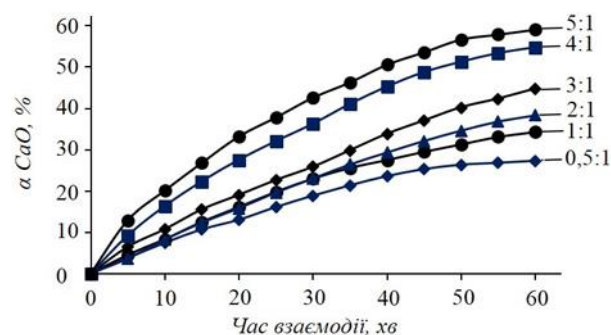


Рисунок 2 – Ступінь перетворення CaO від часу взаємодії $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ з НКВ

На ступінь перетворення $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ впливає мольне співвідношення (H) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 : \text{H}_3\text{PO}_4$ та температура. Аналізуючи залежність зробили висновок, що ступінь перетворення нітрату кальцію тим вища, чим вище мольне співвідношення та температура.

Дослідженнями встановлено (рис. 2), що збільшення температури з 358 К до 373 К не призводить до суттєвого підвищення ступеню перетворення $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, тому максимальною температурою процесу обрано 358 К, при цьому ступінь перетворення CaO становить 43,9 %. Дослідження впливу співвідношення показало, що для стадії взаємодії НКВ з карбамідом оптимальне співвідношення знаходиться в межах температур 358 ÷ 373 К для $H = 5 : 1$. Проте, базуючись на даних з рис. 2 оптимальною температурою є 358 К. Особливе значення для цієї стадії при

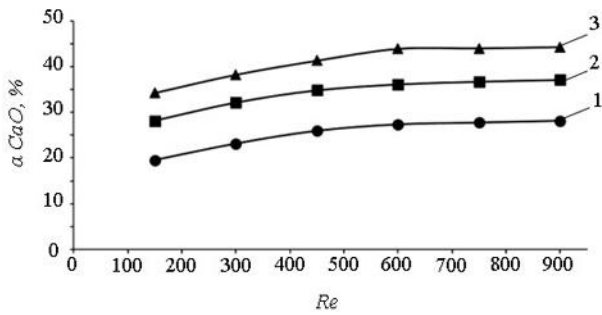


Рисунок 3 – Залежність ступеня перетворення CaO від інтенсивності перемішування
1 – 298 К; 2 – 328 К; 3 – 358 К

експериментальних дослідженнях є час взаємодії реагентів, який визначає ступінь перетворення $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, продуктивність технології та розміри реакторів змішування.

Значний вплив на ступінь перетворення $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ має інтенсивність перемішування (критерій Рейнольдса). Залежність ступеню перетворення від Re для мольного співвідношення $H = 5 : 1$ показано на рис. 3.

Внаслідок взаємодії карбаміду з НКВ утворилась суспензія, після фільтрації якої було отримано розчин та тверду фазу. Рідка фаза мала наступний склад (для $H = 5 : 1$ і $T = 358$ К), (% мас.): $\text{HNO}_3 - 0,8 \div 1,0$; $\text{H}_3\text{PO}_4 - 2,4 \div 3,1$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - 23,1 \div 25,8$; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 - 0,3 \div 0,4$; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - 0,4 \div 0,5$; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - 0,2 \div 0,3$; $\text{NaNO}_3 - 0,01 \div 0,03$; $\text{KNO}_3 - 0,1 \div 0,2$; $\text{H}_2\text{SiF}_6 - 0,06 \div 0,07$; $\text{H}_2\text{O} - 6,0 \div 6,3$.

Фазовий склад твердої фази встановили за допомогою рентгенофазового, диференційно-термічного та хімічного аналізів. Дані табл. 1 вказують, що кількість твердої фази залежить від температури та мольного співвідношення (H) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 : \text{H}_3\text{PO}_4$.

Таблиця 1 – Маса твердої фази, % мас

H	Маса твердої фази від температури (К)					
	298	313	328	343	358	373
0,5:1	9,38	10,57	11,10	13,80	16,87	19,03
1:1	17,45	18,79	20,19	23,75	27,55	31,11
2:1	29,51	33,08	34,78	39,47	44,01	47,56
3:1	36,09	41,23	45,33	49,75	54,31	57,55
4:1	39,25	46,35	51,15	56,11	60,27	63,33
5:1	41,11	48,61	53,67	58,59	63,04	66,48

В табл. 2 наведено склад твердої фази залежно від мольного співвідношення (H) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 : \text{H}_3\text{PO}_4$.

Таблиця 2 – Склад твердої фази системи в залежності від температури та мольного співвідношення

Склад твердої фази, % мас.	Температура, К					
	298	313	328	343	358	373
1	2	3	4	5	6	7
$H = 0,5 : 1$						
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	4,8	12,1	15,1	17,6	19,6	21,9
CaHPO_4	7,1	6,9	6,5	5,4	5,1	4,7
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$	88,1	81,0	78,4	77,0	75,3	73,4
$H = 1 : 1$						

Продовження табл. 2						
1	2	3	4	5	6	7
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	15,1	21,3	22,6	26,5	28,9	31,9
CaHPO_4	4,8	4,6	4,4	4,2	4,0	3,7
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$	80,1	74,1	73,0	69,3	67,1	64,4
$H = 2 : 1$						
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	26,4	29,3	34,1	37,8	42,3	45,9
CaHPO_4	3,1	3,0	2,9	2,8	2,6	2,3
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$	70,5	67,7	63,0	59,4	55,1	51,8
$H = 3 : 1$						
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	33,6	38,7	42,4	46,7	47,6	53,0
CaHPO_4	2,5	2,0	1,9	1,8	1,6	1,2
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$	63,9	59,3	55,7	51,5	50,8	45,8
$H = 4 : 1$						
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	17,1	11,1	7,4	5,3	3,1	2,3
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$	29,4	19,8	17,2	15,0	12,3	10,1
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	18,3	23,7	24,2	26,3	28,1	29,3
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	35,2	45,4	51,2	53,4	56,5	58,3
$H = 5 : 1$						
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	14,0	8,0	4,5	2,1	1,5	1,1
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$	17,3	15,0	13,0	9,8	6,3	3,2
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	27,4	28,6	30,5	32,1	34,1	35,6
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	41,3	48,4	52,0	56,0	58,1	60,1

Згідно даних табл. 2 встановлено, що фазовий склад поділяється на два види:

1. При $H = (0,5 \div 3) : 1$ тверда фаза містить такі сполуки, як $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ та CaHPO_4 ;

2. При $H = (4 \div 5) : 1$ – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ та $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$.

Дифрактограми твердої фази, отриманої внаслідок взаємодії карбаміду з нітратно-кислотою витяжкою при мольному співвідношенні $H = (0,5 \div 5) : 1$ для температури процесу 358 К, наведені на рис. 4 – 6, підтверджують існування двох видів фазового складу отриманих комплексних NPCa-добрив (див. табл. 2).

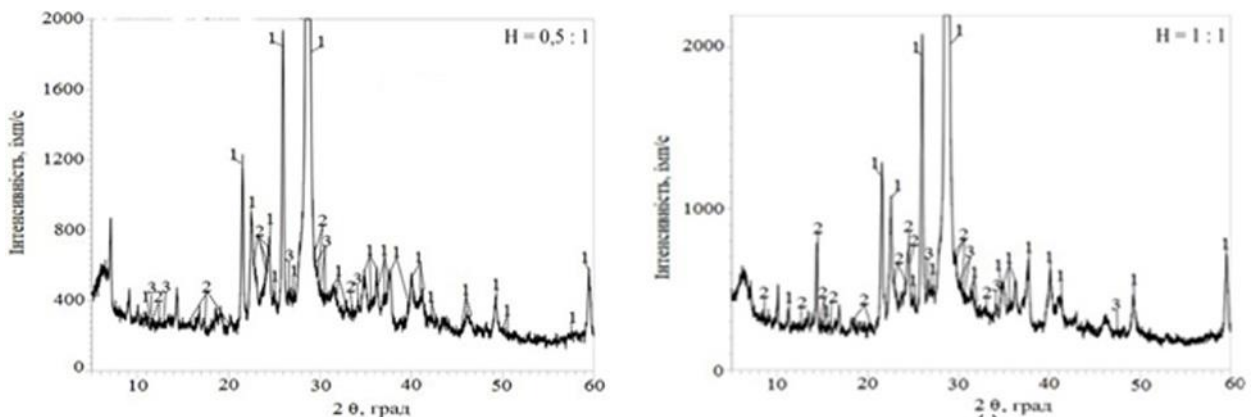
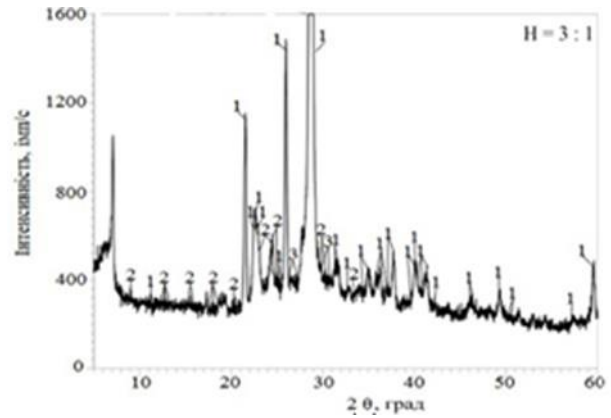
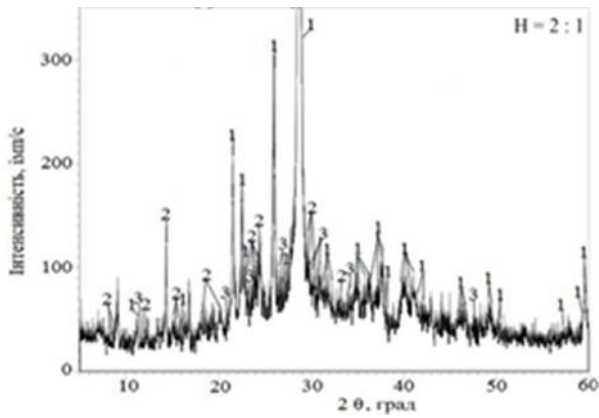
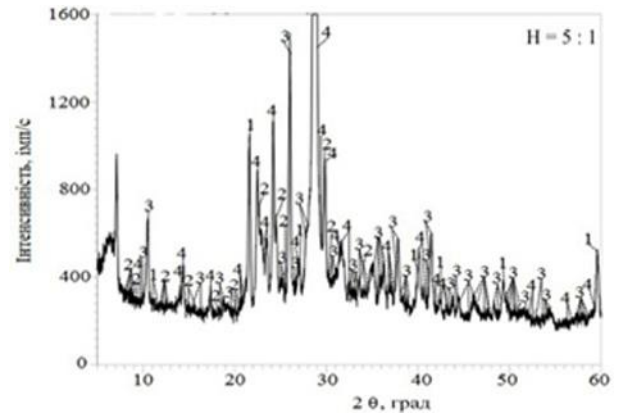
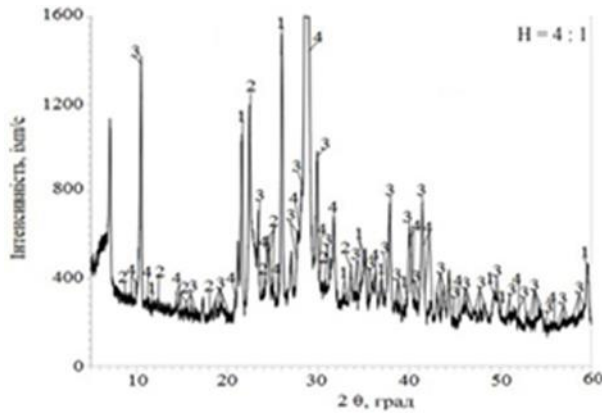
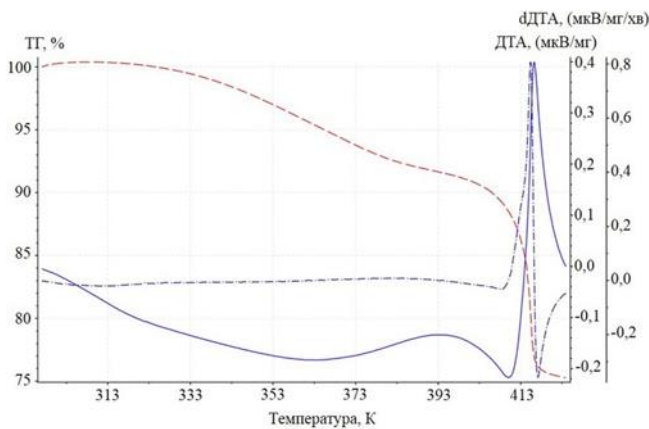


Рисунок 4 – Дифрактограми NPCa-добрив при $T = 358$ К

Рисунок 5 – Дифрактограми NPCa-добрив при $T = 358$ КРисунок 6 – Дифрактограми NPCa-добрив при $T = 358$ КРисунок 7 – Термограма NPCa-добрив при $H = 5 : 1$ та $T = 358$ К

Диференційний термічний аналіз (див. рис. 7) показав, що в інтервалі температур $390 \div 423$ К починається процес втрати ваги внаслідок розплавлення компонентів, які входять до складу добрива, з утворенням піро- та метафосфату амонію. Після аналізу термограми зроблено висновок, що дана система, утворена взаємодією карбаміду з НКВ, є термічно не стійкою. При цьому перебігають наступні реакції:



Дослідження амонізації твердих добрив, отриманих внаслідок взаємодії карбаміду з нітратно-кислотою витяжкою, показали, що мольне співвідношення $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 5 : 1$ є більш стійким за величиною pH , що дорівнює 7,5.

Четвертий розділ присвячено питанням математичного моделювання процесу синтезу NPCa-добрив. Для встановлення кінетичних параметрів взаємодії

нітратно-кислотної витяжки з карбамідом проведено аналіз отриманих загальних та покомпонентних кінетичних кривих з експериментальних даних. Для створення кінетичної моделі використовували хімічні рівняння (1 – 9), які наведені вище.

Система диференційних рівнянь для опису кінетики процесу взаємодії карбаміду з НКВ має наступний вигляд:

$$\frac{d\text{CO}(\text{NH}_2)_2}{d\tau} = -k_1 \cdot y_1^{n_1} \cdot y_2^{n_2} - k_2 \cdot y_1^{n_1} \cdot y_4^{n_4} - k_5 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot y_1^{n_1} - k_6 \cdot y_6^{n_6} \cdot y_9^{n_9} \cdot y_1^{n_1} -$$

$$-k_7 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot y_1^{n_1} - k_8 \cdot y_6^{n_6} \cdot y_3^{n_3} \cdot y_1^{n_1} - k_9 \cdot y_7^{n_7} \cdot y_3^{n_3} \cdot y_1^{n_1} - k_3 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot y_1^{n_1}$$

$$\frac{d\text{HNO}_3}{d\tau} = -k_1 \cdot y_1^{n_1} \cdot y_2^{n_2}, \quad (14)$$

$$\frac{d\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3}{d\tau} = k_1 \cdot y_1^{n_1} \cdot y_2^{n_2} + k_3 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot y_1^{n_1} + k_4 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_5^{n_5} +$$

$$k_5 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot y_1^{n_1} + k_6 \cdot y_6^{n_6} \cdot y_9^{n_9} \cdot y_1^{n_1} + k_8 \cdot y_6^{n_6} \cdot y_3^{n_3} \cdot y_1^{n_1} + k_9 \cdot y_7^{n_7} \cdot y_3^{n_3} \cdot y_1^{n_1}$$

$$\frac{d\text{H}_3\text{PO}_4}{d\tau} = -k_2 \cdot y_1^{n_1} \cdot y_4^{n_4} - k_3 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot y_1^{n_1} - k_5 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot y_1^{n_1} - k_7 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot y_1^{n_1}, \quad (16)$$

$$\frac{d\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4}{d\tau} = k_2 \cdot y_1^{n_1} \cdot y_4^{n_4} + k_7 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot y_1^{n_1} + k_8 \cdot y_6^{n_6} \cdot y_3^{n_3} \cdot y_1^{n_1} +$$

$$+k_9 \cdot y_7^{n_7} \cdot y_3^{n_3} \cdot y_1^{n_1} - k_4 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_5^{n_5}$$

$$\frac{d\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2}{d\tau} = k_3 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot y_1^{n_1} + k_4 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_5^{n_5} - k_6 \cdot y_6^{n_6} \cdot y_9^{n_9} \cdot y_1^{n_1} -$$

$$-k_8 \cdot y_6^{n_6} \cdot y_3^{n_3} \cdot y_1^{n_1}$$

$$\frac{d\text{CaHPO}_4}{d\tau} = k_5 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot y_1^{n_1} + k_6 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_1^{n_1} \cdot y_6^{n_6} - k_9 \cdot y_7^{n_7} \cdot y_3^{n_3} \cdot y_1^{n_1}, \quad (19)$$

$$\frac{d\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2}{d\tau} = k_7 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot y_1^{n_1} + k_8 \cdot y_6^{n_6} \cdot y_3^{n_3} \cdot y_1^{n_1} + k_9 \cdot y_7^{n_7} \cdot y_3^{n_3} \cdot y_1^{n_1}, \quad (20)$$

$$\frac{d\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}{d\tau} = -k_3 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot y_1^{n_1} - k_4 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_5^{n_5} - k_5 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot y_1^{n_1} -$$

$$-k_6 \cdot y_6^{n_6} \cdot y_9^{n_9} \cdot y_1^{n_1} - k_7 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot y_1^{n_1} \quad (21)$$

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

Систему рівнянь (13 – 21) вирішували чисельним методом Рунге-Кутта при відповідних початкових умовах проведення реакцій (концентрації реагентів, температура, час взаємодії, ступінь перемішування). При проведенні розрахунків оцінювалась похибка різниці ступеню перетворення $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ експериментального та розрахованого:

$$\Delta\alpha = (\alpha_{екс} - \alpha_{розра})^2 = \min \quad (22)$$

В знайдених ступенях перетворення $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($\alpha_{розра}$) визначалися константи швидкості, згідно відповідного маршруту: $k_1 \div k_9$. Створена кінетична модель та знайдені константи швидкості дозволили розрахувати технологічні параметри процесу взаємодії карбаміду з нітратно-кислотою витяжкою. Найбільша енергія активації (E) при k_2 і дорівнює 33,4 кДж/моль, що відповідає рівнянню (2), тобто лімітуючою стадією є утворення фосфату карбаміду, яке відбувається у кінетичній області.

Встановлено, що на ступінь перетворення $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, при взаємодії карбаміду з нітратно-кислотою витяжкою, отриманою після обробки фосфоровмісної сировини з низьким вмістом фосфору (V) оксиду нітратною кислотою, впливає час взаємодії, особливо у перші 10 ÷ 30 хв, після чого процес сповільнюється і спостерігається насичення розчину, що утворився, продуктами реакції.

Адекватність даної моделі представлена на рис. 8 (ступінь перетворення $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) та рис. 9 (ступінь перетворення P_2O_5), і складає 1 – 2 %.

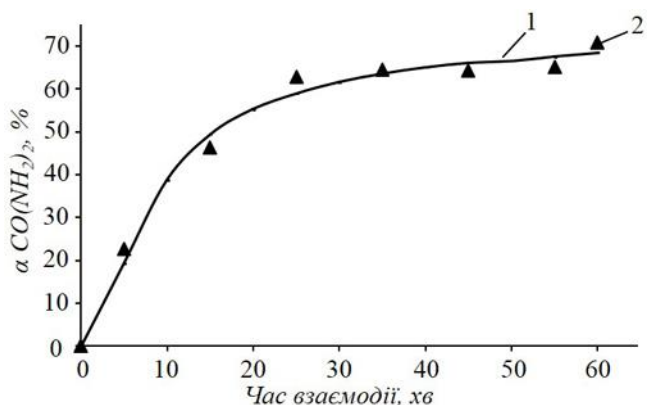


Рисунок 8 – Ступінь перетворення $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ від часу взаємодії.
1 – розрахунок; 2 – експеримент.

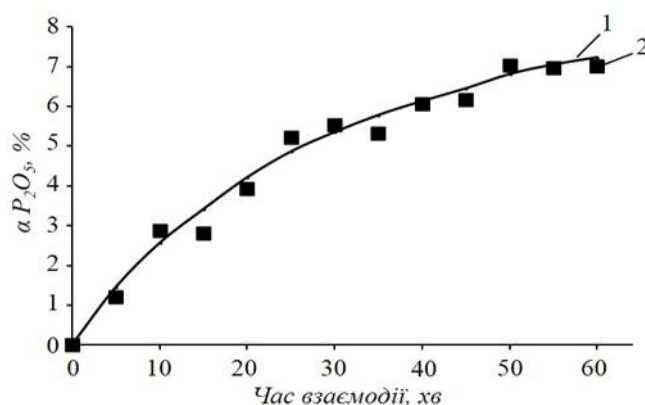


Рисунок 9 – Ступінь перетворення P_2O_5 від часу взаємодії.
1 – розрахунок; 2 – експеримент.

Розроблена математична модель процесу взаємодії карбаміду з нітратно-кислотою витяжкою (13 – 21) дозволила розрахувати технологічні параметри процесу і хімічний реактор в залежності від заданої продуктивності та властивостей розчину.

У п'ятому розділі запропоновано принципову схему виробництва комплексних NPSa-добрив, яка включає наступні стадії: розкладання фосфоровмісної сировини з низьким вмістом фосфору (V) оксиду; фільтрація нітратно-кислотою витяжки від нерозчинного залишку; змішування нітратно-кислотою витяжки з карбамідом; розділення суспензії на тверду та рідку фази; сушка твердої фази та пакування готового продукту; нейтралізація рідкої фази з отриманням рідкого добрива. Принципова схема виробництва приведена на рис. 10.

Фосфоровмісну сировину з низьким вмістом фосфору (V) оксиду з бункера Б шнековим дозатором і нітратну кислоту 57 % мас. з надлишком 10 ÷ 15 % зі збірника ЗБ подають до реактору РК1. Розкладання фосфоровмісної сировини проводять протягом 30 ÷ 90 хв. за температурою 328 ÷ 333 К. Тверду фазу у вигляді

SiO_2 відфільтровують у фільтрі Ф1. До реактору РА1, в одержану нітратно-кислотну витяжку (НКВ) з концентрацією $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $40 \div 46$ % мас., вводять карбамід в співвідношенні до НКВ (у перерахунку на H_3PO_4) від 0,5:1 до 5:1. Після вводу карбаміду отримують суспензію, яку направляють на фільтрацію до фільтру Ф2, де відокремлюють освітлений розчин, який направляють до реактору РА2, де його нейтралізують гідратом аміаку ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) і переробляють у комплексне рідке добриво. Тверду кристалічну суміш, від якої відокремили освітлений розчин, направляють до сушильного барабану БС на $1 \div 2$ год., після чого отримують комплексне тверде добриво, яке складається з суміші фосфатів кальцію, нітрату та фосфату карбаміду. Для можливості використання отриманих твердих добрив для усіх видів рослин було проведено їх амонізацію 25%-им гідратом аміаку. NPCa-добриво з бункеру Б шнековим дозатором і воду зі збірника ЗБ подають до реактору РК1. Розчинення твердих добрив проводять протягом $30 \div 60$ хв. за температурою 298 К. Отриманий розчин направляють до реактора РА1 одночасно з гідратом аміаку ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) і переробляють у комплексне рідке добриво.

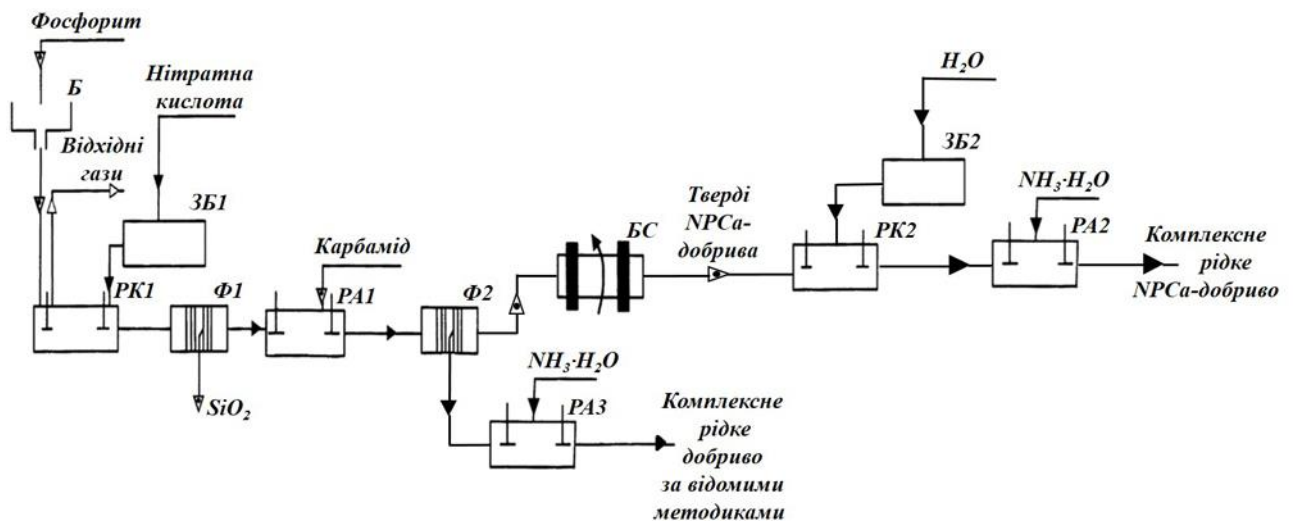


Рисунок 10 – Принципова схема отримання NPCa-добрив

Добриво містить N у кількості $14,5 \div 15,5$ % мас., P_2O_5 – $6,5 \div 7,5$ % мас. та CaO, вміст якого дорівнює $6 \div 7$ % мас. Для практичного визначення агрохімічної ефективності NPCa-добрив Національним науковим центром “Інститут ґрунтознавства і агрохімії імені О.Н. Соколовського” проведені комплексні дослідження даного добрива на врожай овочевих культур. Встановлено, що застосування добрива (NPCa) в дозі N_{30} сприяло збільшенню врожайності зеленої маси редису (*Raphanus sativus*) сорту “18 днів” порівняно з контрольним варіантом на 12 % та на 30 % - при внесенні дози N_{90} . Для підвищення врожайності овочевих культур доцільно вносити в ґрунт перед їх посівом добриво 2 у дозі $2 \div 5,8$ ц/га для отримання приросту $12 \div 30$ %.

Зроблений техніко-економічний розрахунок свідчить про економічну доцільність впровадження даної технології. При порівнянні з виробництвом карбамідо-аміачної суміші економічний ефект складає 790 000грн / рік.

У додатках наведено розрахунки, акт впровадження отриманих добрив у ННЦ “Інститут ґрунтознавства і агрохімії імені О.Н. Соколовського” (м. Харків), акт впровадження матеріалів дисертаційної роботи у навчальній процес на кафедрі

хімічна технологія неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ “ХПІ”, патенти України № 81228, № 93336, № 93886.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-практичне завдання створення комплексних NPCa-добрив з мікроелементами шляхом взаємодії карбаміду та нітратно-кислотної витяжки, отриманої із фосфоровмісної сировини України з низьким вмістом фосфору (V) оксиду.

За результатами досліджень зроблено висновки:

1. Термодинамічними дослідженнями показано, що реакції утворення комплексних NPCa-добрив здійснюються в інтервалі температур $298 \div 373$ К, про що свідчить величина енергії Гіббса та константи рівноваги реакцій взаємодії карбаміду з нітратно-кислотою витяжкою, і визначено, що оптимальною температурою є 358 К. Встановлено маршрути основних реакцій, що при цьому перебігають.

2. Встановлено, що в залежності від мольного співвідношення (H) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 : \text{H}_3\text{PO}_4$ при взаємодії нітратно-кислотної витяжки з карбамідом утворюється суспензія, тверда фаза якої має наступний склад: при $H = (0,5 - 3) : 1$ – містить такі сполуки, як $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ та CaHPO_4 , а при $H = (4 - 5) : 1$ – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ та $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$.

3. Визначено фізико-хімічні особливості взаємодії нітратно-кислотної витяжки з карбамідом. Встановлено, що при тривалості процесу 60 хв оптимальними параметрами є: співвідношення (H) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 5 : 1$, температура процесу 358 К, інтенсивність перемішування $N = 120$ об/хв. ($Re = 600$), за яких ступінь перетворення CaO у тверду фазу становить 43,9 %. Визначено, що для процесу амонізації отриманих NPCa-добрив оптимальною величиною водневого показника середовища є $pH = 6,3 \div 7,5$, який запобігає ретроградації фосфорного ангідриду та збільшує вміст засвоюваної форми P_2O_5 та CaO у продукті відповідно $3,56 \div 4,32$ % мас. та $5,82 \div 6,8$ % мас.

4. Виявлено основні кінетичні закономірності процесу отримання NPCa-добрив. Розроблена математична модель дозволяє розрахувати технологічні параметри процесу і хімічний реактор в залежності від заданої продуктивності та властивостей розчину. Визначено, що процес утворення NPCa-добрив протікає в кінетичній області та лімітується утворенням комплексу фосфату карбаміду. Енергія активації становить 33,4 кДж/моль при $H = 5 : 1$.

5. Визначено оптимальні технологічні параметри (температура процесу $358 \div 373$ К, мольне співвідношення (H) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 : \text{H}_3\text{PO}_4 (0,5 \div 5) : 1$, час взаємодії $50 \div 60$ хв., інтенсивність перемішування $N = 120$ об/хв. ($Re = 600$)), запропоновано принципову схему, яка дозволяє отримати низку комплексних NPCa-добрив з мікроелементами за безвідходною технологією із залученням фосфоровмісної сировини України з низьким вмістом фосфору (V) оксиду.

6. Агрохімічні випробування отриманого NPCa-добрива, в умовах вегетаційного дослідження, показали на підвищення врожайності овочевих культур до $12 \div 30$ % при внесенні у ґрунт перед посівом у дозі 5,8 ц/га.

7. Техніко-економічними дослідженнями зроблено висновок про економічну доцільність розробленого NРСа-добрива, очікуваний економічний ефект складає 790000 грн/рік.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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

Здобувачем зроблено літературний пошук за характеристикою фосфоритів України.

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

Здобувачем оброблено отримані дані щодо хімічних перетворень в трьох компонентній системі.

3. Вецнер Ю.И. Нитрат кальция. Анализ методов удаления из азотнокислотной вытяжки / Ю.И. Вецнер, И.С. Белогур, А.С. Савенков, Н.М. Ушакова // Хімічна промисловість України. – Київ: “ДІА”, 2011. – № 4. — С. 33–35.

Здобувачем проаналізовано методи видалення нітрату кальцію в технології добрив та зроблено висновок щодо кращого методу.

4. Вецнер Ю.И. Исследование систем “карбамид-азотнокислотная вытяжка” / Ю.И. Вецнер, А.С. Савенков, И.С. Белогур // Праці Одеського політехнічного університету. – Одеса, 2013. – Вип. 3(42). – С. 227–229.

Здобувачем експериментально визначено склад нітратно-кислотної витяжки (НКВ) та маршрути реакцій взаємодії карбаміду з НКВ, а також зроблено висновок щодо впливу карбаміду на НКВ.

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

Здобувачем оброблені експериментальні дані та визначено область протікання процесу.

6. Vetsner Yu.I. New ways of receipt NP-fertilizers from low-grade phosphates of Ukraine / Yu.I. Vetsner, A.S. Savenkov, I.S. Belogur // Международный научно-исследовательский журнал. – Екатеринбург.: МНИЖ, 2014. – № 3 (22). – Часть 2. – С. 12 – 13.

Здобувачем експериментально визначено склад NРСа-добрив, отриманих при взаємодії карбаміду з нітратно-кислотою витяжкою.

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

Здобувачем здійснено термодинамічні розрахунки процесу взаємодії

карбаміду з нітратно-кислотою витяжкою, розраховано термодинамічні величини, що відсутні у літературі, уточнено хімізм процесу і визначені найбільш раціональні режими його здійснення.

8. Вецнер Ю.І. Комплексні добрива із збіднених фосфоритів. Створення технологій отримання / Ю.І. Вецнер, А.С. Савенков, І.С. Білогур // Хімічна промисловість України. – Київ: “ДІА”, 2014. – № 5. – С. 65–67.

Здобувачем визначено ступінь осадження кальцію нітрату та розроблена безвідходна технологія отримання комплексних добрив.

9. Вецнер Ю.І. Дослідження взаємодії карбаміду з азотно-кислотою витяжкою із низькосортних фосфоритів / Ю.І. Вецнер, А.С. Савенков, І.С. Білогур, І.М. Рищенко // Хімічна промисловість України. – Київ: “ДІА”, 2015. – № 4. – С. 6 – 8.

Здобувачем досліджено фазовий склад отриманих NРСа-добрив, експериментально визначено кількість кальцію нітрату у рідкій фазі після фільтрації та кількість твердої фази, отриманої при взаємодії карбаміду з нітратно-кислотою витяжкою (НКВ), розроблено та створено експериментальну установку взаємодії карбаміду з НКВ та доведено можливість використання фосфоровмісної сировини з низьким вмістом фосфору (V) оксиду для виробництва NРСа-добрив.

10. Вецнер Ю.І. Визначення кінетичних параметрів для низькосортної фосфатної сировини України / Ю.І. Вецнер, А.С. Савенков, І.С. Білогур, І.М. Рищенко // Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського. – Кременчук: КрНУ, 2015. – № 4. – С. 148 – 154.

Здобувачем розроблено кінетичну модель процесу взаємодії карбаміду з нітратно-кислотою витяжкою, розраховано енергію активації процесу та встановлено область протікання цього процесу.

11. Вецнер Ю.І. Пат. на корисну модель 81228 Україна, МПК С05С 1/02, С01С 1/18. Спосіб одержання комплексного добрива / [Вецнер Ю.І., Савенков А.С., Білогур І.С., Рищенко І.М., Артьомов Ю.І.]; заявник та власник НТУ “ХПІ”. – № u 201214891; заявл. 25.12.2012; опубл. 25.06.13, Бюл. № 12.

Здобувачем експериментально визначено методику отримання NРСа-добрив та сформульовано формулу винаходу.

12. Вецнер Ю.І. Пат. на корисну модель 93336 Україна, МПК С 05 С 1/02, С 01 С 1/18. Спосіб отримання комплексного добрива / Вецнер Ю.І., Савенков А.С., Білогур І.С.; заявник та власник НТУ “ХПІ”. – № u 201404566; заявл. 28.04.2014; опубл. 25.09.2014, Бюл. № 18.

Здобувачем розроблено технологію отримання комплексних NРСа-добрив, створено технологічну схему цього процесу та сформульовано формулу винаходу.

13. Вецнер Ю.І. Пат. на корисну модель 93886 Україна, МПК С 05 С 1/02, С 01 С 1/18. Комплексне добриво / Вецнер Ю.І., Савенков А.С., Білогур І.С.; заявник та власник НТУ “ХПІ”. – № u 201403041; заявл. 25.03.2014; опубл. 27.10.2014, Бюл. № 20.

Здобувачем експериментально визначено склад отриманих NРСа-добрив та сформульовано формулу винаходу.

14. Вецнер Ю.І. Расчёт 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: перша наук.-практ. конфер. з міжнародною участю, 12 – 16 травня 2008 р.: тези доп. – Черкаси, 2008. – С. 253 – 255.

Здобувачем систематизовано та оброблено експериментальні дані щільності, теплопровідності та динамічного коефіцієнту в'язкості.

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

Здобувачем систематизовано та оброблено експериментальні дані по отриманню нітратно-кислотної витяжки і подальшої її обробки аміачною водою.

16. Вецнер Ю.И. Получение комплексного азотно-фосфорного удобрения из обеднённого 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.-практ. конфер., 19 – 20 ноября 2008 г.: тезисы докл. – Минск, 2008. – Ч. 1. – 2008. – С. 39 – 42.

Здобувачем зроблено огляд науково-технічної літератури щодо родовищ фосфоритів та оброблено експериментальні дані по вилученню P_2O_5 з сировини.

17. Вецнер Ю.И. Технология NP-удобрений из бедных фосфоритов Украины / Ю.И. Вецнер, И.С. Белогур, А.С. Савенков // Всеукраїнський конкурс студентських наукових робіт за напрямком “Хімічна технологія та інженерія”: наук.-практ. конфер., 22 – 24 березня 2010 р.: тези доп. – Донецьк, 2010. – С. 116 – 119.

Здобувачем запропонована кінетична модель для процесу розкладання фосфоровмісної сировини та оброблені експериментальні дані.

18. Вецнер Ю.І. Кінетика нейтралізації азотнокислотної витяжки аміаком / Ю.І. Вецнер, А.С. Савенков // IV Університетська наук.-практ. студ. конфер. магістрантів Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”: наук.-практ. конфер., 23 – 25 березня 2010 р.: тези доп. – Харків, 2010. – Ч. 3. – С. 69.

Здобувачем визначені оптимальні параметри при нейтралізації азотнокислотної витяжки, такі як: температура, час, концентрація кислоти та оберти мішалки.

19. Вецнер. Ю.И. Исследование физико-химических свойств порошковых материалов на основе гидроксилпатита / [И.М. Рыщенко, А.С. Савенков, И.С. Белогур, Ю.И. Вецнер] // Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій: Міжнар. наук.-практ. конфер., 27 – 28 травня 2010 р.: тези доп. – Харків, 2010. – С. 73 – 74.

Здобувачем експериментально визначено залежність нейтралізації азотнокислотної витяжки гідратом аміаку при різній концентрації фосфорної кислоти.

20. Вецнер Ю.И. Влияние карбамида на выделение нитрата кальция из азотнокислотного раствора / Ю.И. Вецнер, А.С. Савенков, И.С. Белогур // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XIX Міжнар.

наук.-практ. конфер., 01 – 03 червня 2011 р.: тези доп. – Харків, 2011. – Ч. II. – 2011. – С. 261.

Здобувачем проаналізовано вплив карбаміду на продукти нітратно-кислотного розкладання фосфоровмісної сировини.

21. Вецнер Ю.И. 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 вересня 2011 р.: тези доп. – Вінниця, 2011. – Т. 2. – 2011. – С. 560 – 562.

Здобувачем зроблено літературний пошук методів переробки шламу у технології добрив.

22. Вецнер Ю.И. Жидкие смеси карбамида с солями азотной кислоты / Ю.И. Вецнер, И.С. Белогур, А.С. Савенков // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XX Міжнар. наук.-практ. конфер., 15 – 17 травня 2012 р.: тези доп. – Харків, 2012. – Ч. II. – 2012. – С. 247.

Здобувачем запропоновано використовувати карбамід для переробки нітратно-кислотної витяжки та експериментально визначено хімізм процесів, що відбуваються при цьому.

23. Вецнер Ю.И. 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 октября 2012 г.: тезисы докл. – Харьков – Саратов, 2012. – Т. 10. – 2012. – С. 101 – 103.

Здобувачем зроблено термодинамічні розрахунки реакцій, які перебігають при розкладанні фосфоровмісної сировини нітратною кислотою та запропоновано рівняння швидкості процесу нейтралізації нітратно-кислотної витяжки аміаком, а також зроблено висновок щодо області перебігання цього процесу.

24. Вецнер Ю.И. Выделение нитрата кальция с помощью карбамида из азотнокислотного раствора / [Ю.И. Вецнер, И.М. Белогур, А.С. Савенков, Ю.И. Артемов] // Перспективні дослідження науки і техніки, хімії та хімічної технології: VIII Міжнар. наук.-практ. конфер., 07 – 15 листопада 2012 р.: тези доп. – Польща, 2012. – Вип. 17. – 2012. – С. 30 – 32.

Здобувачем проведено серію експериментів з використанням карбаміду та нітратно-кислотної витяжки, та експериментально доведено існування комплексу тетракарбамідкальційнітрат.

25. Вецнер Ю.И. Технология удобрений из низкосортных фосфоритов Украины / Ю.И. Вецнер, И.С. Белогур, А.С. Савенков // Неорганическая химия: VII Всеросс. конфер. молодых ученых, аспирантов и студентов с междунар. участ. по химии и нанотехнологиям “Менделеев – 2013”, 2 – 5 апреля 2013 г.: тезисы докл. – Санкт-Петербург, 2013. – С. 97 – 99.

Здобувачем експериментально встановлено склад нітратно-кислотної витяжки та отримано комплексні NРСа-добрива, які містять фосфор у водорозчинній формі.

26. Вецнер Ю.И. 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 сентября 2013 г.: тезисы докл. – Севастополь, 2013. – С. 324 – 325.

Здобувачем експериментально встановлено утворення комплексу тетракарбамідкальційнітрат при підвищених температурах та оброблено експериментальні дані.

27. Вецнер Ю.И. Исследование влияния карбамида на азотнокислотную витяжку / Ю.И. Вецнер, А.С. Савенков, И.С. Белогур // Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем: VI Міжнар. наук.-техн. конфер., 9 – 13 вересня 2013 р.: тези доп. – Одеса, 2013. – Т. 1. – 2013. – С. 45 – 46.

Здобувачем експериментально встановлено вплив таких параметрів, як мольне співвідношення карбаміду до фосфорної кислоти та температури на процес взаємодії карбаміду з нітратно-кислотою витяжкою.

28. Вецнер Ю.И. Одержання комплексних добрив із збіднених фосфоритів з використанням карбаміду / Ю.И. Вецнер, А.С. Савенков, І.С. Білогур // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXII Міжнар. наук.-практ. конфер., 15 – 17 жовтня 2014 р.: тези доп. – Харків, 2014. – Ч. II. – 2014. – С. 274.

Здобувачем експериментально встановлено склад отриманих NPCa-добрив.

29. Вецнер Ю.И. Комп'ютерне моделювання термодинаміки стадії зниження кальцію із азотно кислотної витяжки в фосфоровмісних добривах / [Ю.И. Вецнер, А.С. Савенков, І.С. Білогур, В.С. Борисович, Н.В. Ніколенко] // Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку: Четверта міжнар. наук.-практ. конфер. «КМХТ – 2014», 13 – 15 травня 2014 р.: тези доп. – Київ, 2014. – С. 36 – 41.

Здобувачем визначено механізм взаємодії карбаміду з продуктами азотнокислотного розкладання, проведено термодинамічні розрахунки та обчислено розчинність кальцію-фосфоровмісних сполук.

АНОТАЦІЇ

Вецнер Ю.И. Технологія NPCa-добрив з використанням карбаміду та фосфоритів з низьким вмістом фосфору (V) оксиду. На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2015.

Дисертацію присвячено розробці наукових основ технології комплексних NPCa-добрив з мікроелементами із залученням фосфоровмісної сировини з низьким вмістом фосфору (V) оксиду.

Вперше на основі термодинамічних розрахунків, експериментальних досліджень та рентгенофазових аналізів визначено перелік реакцій, що перебігають в процесі взаємодії карбаміду з нітратно-кислотою витяжкою (НКВ).

Визначено технологічні параметри взаємодії карбаміду з НКВ та процесу амонізації NPCa-добрив, а також розроблено принципову схему, яка дозволяє отримати низку комплексних NPCa-добрив з мікроелементами по безвідходній технології із залученням фосфоровмісної сировини України з низьким вмістом фосфору (V) оксиду. Встановлено, що взаємодія карбаміду з НКВ відбувається у

кінетичній області та створено кінетичну модель процесу, знайдено константи швидкості, енергію активації. Створена математична модель, яка дозволяє розрахувати технологічні параметри процесу і хімічний реактор синтезу.

Отримане комплексне NPCa-добриво з мікроелементами завдяки високому вмісту водорозчинної та засвоюваної форм P_2O_5 та CaO при агрохімічних випробуваннях у Національному науковому центрі “Інститут ґрунтознавства і агрохімії імені О.Н. Соколовського” показало на підвищення врожайності овочевих культур до $12 \div 30$ %. Доведено їх економічну доцільність.

Ключові слова: технологія NPCa-добрив, амонізація, сировина, мінеральні добрива, неорганічні солі, низькоякісні фосфати, карбамід, нітратно-кислотна витяжка.

Вещнер Ю.И. Технология NPCa-удобрений с использованием карбамида и фосфоритов с низким содержанием фосфора (V) оксида. На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, в 2015.

Диссертация посвящена разработке научных основ технологии комплексных NPCa-удобрений с микроэлементами с вовлечением в процесс их производства фосфорсодержащего сырья с низким содержанием фосфора (V) оксида.

При исследовании влияния температуры и времени взаимодействия карбамида с азотно-кислотной вытяжкой на степень превращения $Ca(NO_3)_2$ (в пересчете на CaO) установлено, что увеличение температуры процесса с 298 К до 373 К приводит к возрастанию степени превращения (α CaO) с 10,55 % (при $T = 298$ К) до 48,18 % ($T = 373$ К). Тогда как, увеличение времени взаимодействия существенно влияет на степень превращения CaO только при повышении температуры с 298 К до 358 К, а дальнейшее её возрастание до 373 К не приводит к значительному росту α CaO, и составляет 55,71 % при 358 К, и 55,82 % при 373 К. Изучение влияния мольного соотношения $CO(NH_2)_2 : H_3PO_4$ (H) на количество получаемых удобрений показало, что при повышении H с 0,5 : 1 до 5 : 1 их масса увеличивается с 9,38 г (при $H = 0,5 : 1$) до 66,48 г (при $H = 5 : 1$) на 100 мл исходной азотно-кислотной вытяжки (АКВ). При этом содержание CaO в готовом продукте варьируется от 0,12 % масс. ($H = 0,5 : 1, T = 298$ К) до 7,56 % масс. ($H = 5 : 1, T = 373$ К).

Термодинамически доказано, что все реакции образования комплексных NPCa-удобрений протекают в интервале температур $298 \div 373$ К, а оптимальной температурой процесса является 358 К.

С помощью физико-химических исследований установлено, что в зависимости от мольного соотношения (H) NPCa-удобрения содержат такие соединения как: $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$, $Ca(H_2PO_4)_2$, $CaHPO_4$ (при $H = (0,5 \div 3) : 1$) и $CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4$, $Ca(NO_3)_2 \cdot CO(NH_2)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2$, $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ (при $H = (4 \div 5) : 1$).

Разработаны технологические параметры взаимодействия карбамида с АКВ: мольное соотношение $H = 5 : 1$, температура процесса 358 К, интенсивность перемешивания $N = 120$ об/мин. ($Re = 600$). При таких условиях достигнута степень превращения $Ca(NO_3)_2$ 43,9 %.

Также, определены рациональные параметры процесса аммонизации комплексных NPCa-удобрений, препятствующие ретроградации фосфорного ангидрида: температура процесса $T = 298$ К, интенсивность перемешивания $N = 80$ об/мин. ($Re = 450$), величина водородного показателя $pH = 6,3 \div 7,5$. При данных условиях конечный продукт содержит CaO $5,82 \div 6,8$ % масс. и P_2O_5 $3,56 \div 4,32$ % масс. Разработана принципиальная схема, позволяющая получить ряд комплексных NPCa-удобрений с микроэлементами по безотходной технологии с вовлечением фосфоросодержащего сырья с низким содержанием фосфора (V) оксида.

Агрохимические испытания полученных NPCa-удобрений в Национальном научном центре “Институт почвоведения и агрохимии имени А.Н. Соколовского” показали повышение урожайности овощных культур на $12 \div 30$ %.

Ключевые слова: технология NPCa-удобрений, аммонизация, сырье, минеральные удобрения, неорганические соли, низкосортные фосфаты, карбамид, азотно-кислотная вытяжка.

Vetsner Yu. Tehnology of NPCa - fertilizer using urea phosphate and low phosphorus (V) oxide. Manuscript.

Dissertation for degree of candidate of technical sciences, specialty 05.17.01 - Technology of inorganic substances. - National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Kharkov, 2015.

Dissertation is devoted to development of scientific bases of technology NPCa - involving phosphorus fertilizer raw materials with low content of phosphorus (V) oxide.

For the first time on the basis of thermodynamic calculations and experimental studies, X-ray analysis of a list of reactions in the process of interaction with the urea nitrogen - acid extract (NAE).

Defined technological parameters of the interaction of urea with nitrogen - acid extract and ammoniation process NPCa-fertilizers and developed concept that allows you to receive a number of complex NPCa-fertilizer with trace elements of non-waste technology using phosphorus-containing raw materials in Ukraine are low in phosphorus (V) oxide. It was found that the interaction of urea with the nitrogen - acid extract is happening in the kinetic region, established kinetic model of the process, found the rate constants, activation energy. A mathematical model that allows you to calculate the technological parameters of the process and the chemical synthesis reactor. The resulting complex NPCa - fertilizer with trace elements due to the high content of water-soluble and digestible forms of P_2O_5 and CaO in the agro-chemical tests at the National Scientific Center “Institute for Soil Science and Agricultural Chemistry named after Sokolovsky” has shown an increase in crop yields of up to $12 \div 30$ %. Prove their economic viability.

Key words: tehnology of NPCa - fertilizer, ammonization, raw materials, chemical fertilizers, inorganic salts, low-grade phosphate, urea, nitric acid extract.

Підписано до друку 26.11.2015 р. Формат 60x84/16.
Папір офсетн. Друк – різнографічний. Умовн. друк. арк. 0,9
Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Замовлення №
