

**ЛІТЕРАТУРА**

1. Губин Г.В., Олейник Т.А., Татаринев Ф.Г. Современное состояние мирового и внутреннего рынка титана // Разработка рудных месторождений: труды КГТУ. – 2006. – Вып. 90. – С. 100-105.
2. Скомороха В.Н., Зареченный В.Г., Воробьева И.П., Вакал С.В. Производство двуокиси титана пигментной сульфатным способом // Сумы: АТЗТ "Арсенал-Пресс". – 2002. – 204 с.
3. Mehdilo A., Irannajad M. Effects of mineralogical and textural characteristics of ilmenite concentrate on synthetic rutile production // Arabian Journal of Geosciences. – 2012. – Vol.6. – Iss.10. – P. 1-12.
4. Dickinson C.F., Heal G.R. Solid-liquid diffusion controlled rate equations // Thermochemica Acta. – 1999. – Vol.340-341. – P.89-103.

**УДК 631.841**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ НИЗКОСОРТНЫХ ФОСФОРИТОВ В  
КОМПЛЕКСНЫЕ УДОБРЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАРБАМИДА**

**Савенков А. С., Белогур И.С., Вецнер Ю.И.**

**ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРЕРОБКИ НИЗЬКОСОРТНИХ ФОСФОРИТІВ В  
КОМПЛЕКСНІ ДОБРИВА З ВИКОРИСТАННЯМ КАРБАМІДУ**

**Савенков А.С., Білогур І.С., Вецнер Ю.І.**

**STUDY OF PROCESSING OF LOW-GRADE ROCK PHOSPHATE IN COMPLEX  
FERTILIZERS USING UREA**

**Savenkov A., Bilohur I., Vetsner Yu.**

**Национальный технический университет «ХПИ», г. Харьков, Украина**  
[savenkov@kpi.kharkov.ua](mailto:savenkov@kpi.kharkov.ua)

*Запропоновано переробляти низькоякісне фосфоровмісну сировину в комплексні добрива шляхом введення карбаміду в розчин отриманого після розкладання нітратною кислотою. Розглянутий термодинамічний і кінетичний аналіз взаємодії карбаміду з компонентами розчину і розраховані швидкість реакції, енергія активації.*

**Ключові слова:** фосфорит, нітратна кислота, карбамід, кінетика, термодинаміка, швидкість реакції

*Предложено перерабатывать низкокачественное фосфорсодержащее сырье в комплексные удобрения путем введения карбамида в раствор полученного разложением азотной кислотой. Рассмотренный термодинамический и кинетический анализ взаимодействия карбамида с компонентами раствора и рассчитаны скорость реакции, энергия активация.*

**Ключевые слова:** фосфорит, азотная кислота, карбамид, кинетика, термодинамика, скорость реакции

*Proposed process low-quality raw materials in the phosphorus compound fertilizers by introducing nitric acid solution urea. Consideration of the thermodynamic and kinetic analysis this process makes it possible to reproduce the interaction mechanism urea, nitric acid decomposition products and calculated the rate of reaction, energy of activation for a given composition of fertilizers.*

**Keywords:** *phosphorite, nitric acid, urea, kinetics, thermodynamics, reaction rate*

В Украине достаточно большие запасы низкосортного фосфорсодержащего сырья с концентрацией  $P_2O_5$  5-10% [1, 2]. В настоящее время большое внимание уделяется изысканию технологических основ комплексной переработки низкосортного фосфорсодержащего сырья, такого как фосфат - глауконитовые концентраты, карбонат - силикатные руды и т.д., из которых могут быть получены: различные виды удобрений.

В кислотных способах переработки низкокачественных фосфорсодержащих руд обычно используют серную и азотную кислоты, которые позволяют относительно просто осуществить, селективное разделение твердой составляющей и раствора уже на стадии кислотной обработки руды, что является своего рода химическим обогащением бедной фосфорной руды.

Для изучения системы АКВ- $CO(NH_2)$  взята азотно-кислотная вытяжка (АКВ) полученная после разложения низкосортного сырья Харьковско - Донецкой гряды азотной кислотой. Сырье имеет следующий состав (% масс.):  $SiO_2$  29,0–37,2;  $Al_2O_3$  3,39–6,36;  $Fe_2O_3$  3,36–8,08;  $TiO_2$  0,20–0,38;  $CaO$  22,1–32,5;  $MgO$  0,47– 1,30;  $P_2O_5$  6,8–8,4;  $Na_2O$  0,06–0,13;  $K_2O$  0,51–1,93; F 0,76–0,91.

Минеральный состав, следующий (% мас.): карбонатгидроксилапатит  $[Ca_6(PO_4)_2(CO_3)_2(OH)_2]$  – 3-5; фторапатит  $[Ca_5(PO_4)_3F]$  – 27-29; карбонат  $[CaCO_3]$  – 21-23; магнезит  $[MgCO_3]$  – 0,5-0,9; глауконит  $[K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot MgO \cdot CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 6H_2O]$  – 13,0-15,0; полевые шпаты  $[K_2O \cdot Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2]$  – 0,8-1,0; нефелин  $[NaAlSiO_4 \cdot KAlSiO_4]$  – 1,9-2,1; лимонит  $[Fe_2(OH)_6 \cdot Fe_2O_3]$  – 0,4-0,6; кварц  $[SiO_2]$  – 26-28 [3, 4].

Для разложения низкосортных фосфоритов наиболее перспективна азотная кислота повышенной концентрацией, которая необходима для извлечения глауконитовой составляющей.

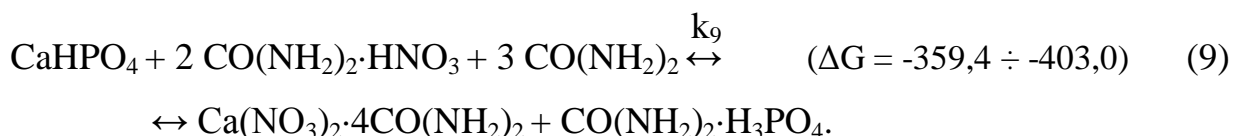
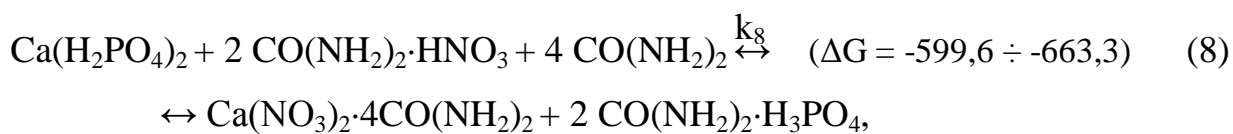
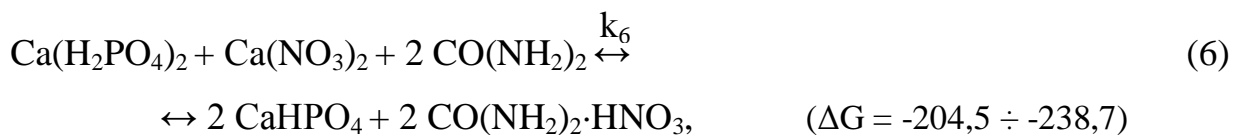
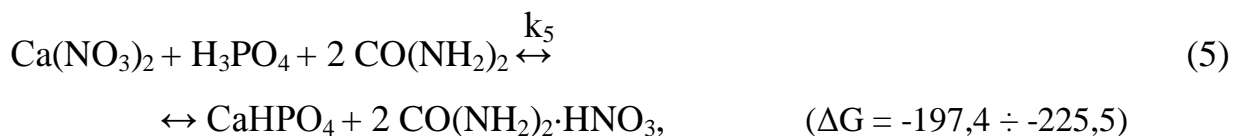
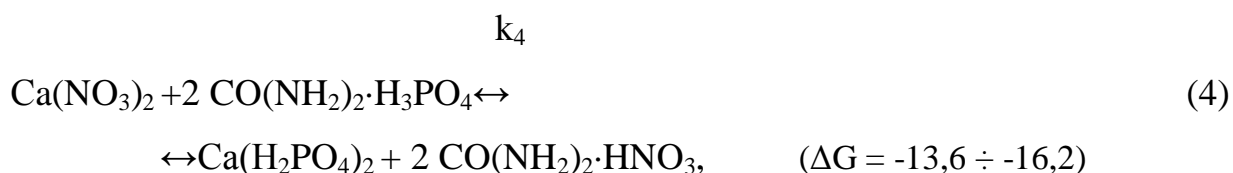
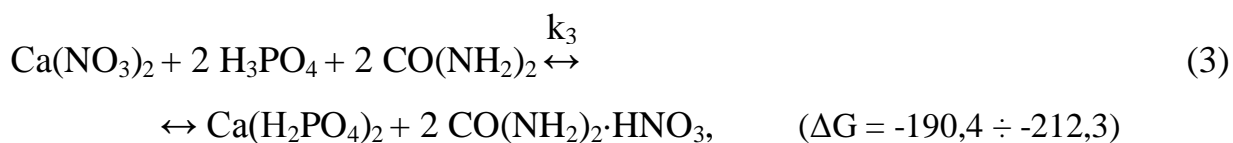
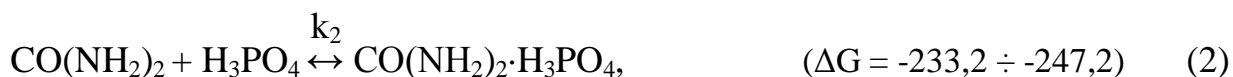
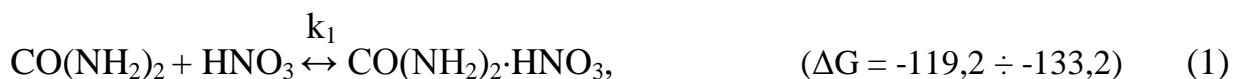
В результате переработки исходного сырья получена азотно-кислотная вытяжка (АКВ), которая имеет следующий состав (% масс.):  $HNO_3$  – 4,51,  $H_3PO_4$  – 12,45,  $Ca(NO_3)_2$  – 45,95,  $(Fe, Al)NO_3$  – 4,26,  $(Mg, Na, K)NO_3$  – 2,24,  $H_2SiF_6$  – 0,34,  $H_2O$  – 30,25.

Технологические параметры разложения сырья: температура 40...60°C, концентрация  $HNO_3$  54...58% и норма 110...120%, время разложения ~30 мин, перемешивания реакционной массы составляет 80-250 об/мин. Согласно разработанной технологии при азотно-кислотной переработке из 1т фосфат-глауконитового концентрата можно получить 1,7 т NРСа- удобрения [1].

Для получения удобрений с АКВ был использован карбамид в качестве осадителя  $Ca(NO_3)_2$ , норма которого должна быть в пределах 20...25%. В разработанном удобрении содержание нитрата кальция (38...45% в исходном растворе) в пересчете на  $CaO$  составляет 16,3...20,5%. Наличие такого количества ионов кальция негативно сказывается на готовом продукте: повышенная слеживаемость.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ  
ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

Для этого рассмотрен термодинамический анализ многокомпонентной системы  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ -АКВ [2,3]. Перед проведением исследования проведен термодинамический анализ равновесного состава реагентов, и установлены маршруты реакций взаимодействия карбамида с азотно-кислотной вытяжкой, в интервале температур 25...100°C. Наиболее вероятны следующие реакции:



Наиболее важными реакциями есть реакция (2) для образования фосфата карбамида и реакция (7) образования комплекса тетракарбамидкальцийнитрата. Они являются главными составляющими исследуемого удобрения. Рассчитано значение

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ  
ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

константы равновесия, вычислена степень превращения и предложены технологические параметры.

Проведены термодинамические исследования растворимости веществ  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$  с учетом процессов гидролиза ионов кальция и фосфатов-ионов. Выявлено, что в зависимости от мольного соотношения (Н)  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$  при взаимодействии АКВ с карбамидом образуется суспензия, твердая фаза которая имеет следующий состав: при  $\text{H}=(0,5\dots3):1$  – содержит такие вещества  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ ,  $\text{CaHPO}_4$  и  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , а при  $\text{H}=(4\dots5):1$  –  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . Согласно полученным данным при проведении процесса в течение часа: при соотношении (Н)  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 = 5:1$ , температуре процесса 358К, интенсивность перемешивания 120об/мин., степень превращения  $\text{CaO}$  в твердую фазу составляет 43,9%.

Также при проведении экспериментов на стадии аммонизации, оптимальная величина водородного показателя среды составляет 6,3...7,5, при которой происходит торможения процесса ретроградации фосфорного ангидрида и увеличение содержание усвояемых форм  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{CaO}$  в продукте соответственно 3,56...4,32 % масс. и 5,82...6,8 % масс. [3, 4].

Одновременно был изучен химизм процессов в системах  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{--NH}_4\text{NO}_3\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ .

Согласно полученным данным в бинарной системе  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  существуют соли в жидкой фазе в двух видах при 25°C: если  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  – 18,19 масс.% и  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  – 60,51 масс.% в твердой фазе образуется  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ; если  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  – 60,18 масс.% и  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  – 12,14 масс.% в твердой фазе образуется  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Путем кристаллизации из раствора может быть выделено соединение  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Измеренные данные вязкости и плотности и теплопроводности дают основание полагать, что в растворах имеются комплексы переменного состава. В системе  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{--NH}_4\text{NO}_3\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$  растворимость зависит от мольных соотношениях  $\text{NH}_3$  и  $(\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O})$ . Наиболее высокая общая растворимость при 30°C, 70%  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $m(\text{NH}_3):m(\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O})=0.7$  составляет 96,7%, из которых 53,4% нитрат аммония. При 0°C и соотношении 0,4...0,5 начинает образовываться комплексные соединения типа  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot n\text{NH}_3$ . При отношении 0,4 твердая фаза соответствует  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 0,11\text{NH}_3$ , при отношении 0,5 – составу  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 0,25\text{NH}_3$ .

Для установления кинетических параметров азотно-кислотной вытяжки с карбамидом проведен анализ полученных общих и покомпонентных кинетических кривых на основе экспериментальных данных.

Для создания кинетической модели использовали химические уравнения (1-9), которые приведены выше. Система дифференциальных уравнений для описания кинетики процесса взаимодействия карбамида с АКВ имеет следующий вид:

$$\frac{d(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)}{d\tau} = -k_1 \cdot y_1^{n_1} \cdot y_2^{n_2} - k_2 \cdot y_1^{n_1} \cdot y_4^{n_4} - k_5 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot y_1^{n_1} - k_6 \cdot y_6^{n_6} \cdot y_9^{n_9} \cdot y_1^{n_1} - \quad (10)$$

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

$$\frac{d(\text{HNO}_3)}{d\tau} = -k_1 \cdot y_1^{n_1} \cdot y_2^{n_2}, \quad (11)$$

$$\frac{d(H_3PO_4)}{d\tau} = -k_2 \cdot y_4^{n_4} \cdot y_1^{n_1} - k_3 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot y_1^{n_1} - k_5 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot y_1^{n_1} - k_7 \cdot y_4^{n_4} \cdot y_9^{n_9} \cdot y_1^{n_1}, \quad (12)$$

$$\frac{d((CaNO_3)_2 \cdot HNO_3)}{d\tau} = k_1 \cdot y_2^{n_2} \cdot y_1^{n_1} + k_3 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot y_1^{n_1} + k_4 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_5^{n_5} + \quad (13)$$

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

$$\frac{d(CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4)}{d\tau} = -k_2 \cdot y_1^{n_1} \cdot y_4^{n_4} - k_7 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} + k_8 \cdot y_6^{n_6} \cdot y_3^{n_3} \cdot y_1^{n_1} + \quad (14)$$

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

$$\frac{d(Ca(H_2PO_4)_2)}{d\tau} = k_3 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot y_1^{n_1} + k_4 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_5^{n_5} - k_6 \cdot y_6^{n_6} \cdot y_9^{n_9} \cdot y_1^{n_1} - \quad (15)$$

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

$$\frac{d(CaHPO_4)}{d\tau} = k_5 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot y_1^{n_1} + k_6 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_1^{n_1} \cdot y_6^{n_6} - k_9 \cdot y_7^{n_7} \cdot y_3^{n_3} \cdot y_1^{n_1}, \quad (16)$$

$$\frac{d((CaNO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2)}{d\tau} = k_7 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot y_1^{n_1} - k_8 \cdot y_6^{n_6} \cdot y_3^{n_3} \cdot y_1^{n_1} + k_9 \cdot y_7^{n_7} \cdot y_3^{n_3} \cdot y_1^{n_1}, \quad (17)$$

$$\frac{d((CaNO_3)_2)}{d\tau} = -k_3 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot y_1^{n_1} - k_4 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_5^{n_5} - k_5 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot y_1^{n_1} - \quad (18)$$

$$- k_6 \cdot y_6^{n_6} \cdot y_9^{n_9} \cdot y_1^{n_1} - k_7 \cdot y_9^{n_9} \cdot y_4^{n_4} \cdot y_1^{n_1}.$$

где  $y_1, y_2, y_4, y_9$  – концентрация  $CO(NH_2)_2, HNO_3, H_3PO_4, Ca(NO_3)_2$ , соответственно, в растворе, моль/л;  $y_3, y_5, y_6, y_7, y_8$ , – концентрация  $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3, CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4, Ca(H_2PO_4)_2, CaHPO_4, Ca(NO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ , соответственно, в растворе, моль/л;  $n_1 \dots n_9$  – порядок реакции по отношению компоненту;  $k_1 \dots k_9$  – константа реакции соответственно маршруту.

Систему уравнений (10–18) решали численным методом Рунге-Кутта при соотношении начальных условиях проведения реакций (концентрация реагентов, температура, время взаимодействия, степень перемешивания). С помощью полученных степеней превращения  $Ca(NO_3)_2$  определялись константы скорости, согласно соответствующему маршруту:  $k_1 \div k_9$ . Полученная кинетическая модель и рассчитанные константы скорости позволили рассчитать технологические параметры процесса взаимодействия карбамида с азотно-кислотной вытяжкой. Наибольшая энергия активации ( $E$ ) при  $k_2$  равная 33,4 кДж/моль, что соответствует уравнению (2), то есть лимитирующей стадией является образование фосфата карбамида, которое происходит в кинетической области.

Установлено, что на степень превращения  $Ca(NO_3)_2$ , при взаимодействии карбамида с азотно-кислотной вытяжкой, полученной после обработки низкосортного сырья азотной кислотой, влияет время взаимодействия, особенно впервые 10...30 мин., после чего процесс замедляется и наблюдается насыщение раствора, образованные по маршрутам продуктами реакции [5].

Адекватность данной модели представлена на рис. 1 (степень превращения  $CO(NH_2)_2$ ) и рис. 2 (степень превращения  $P_2O_5$ ), и составляет 1...2 %.

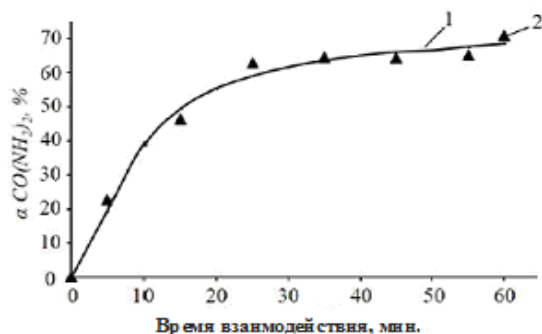


Рисунок 1 – Степень превращения  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$   
от времени взаимодействия  
1 – расчет; 2 – эксперимент

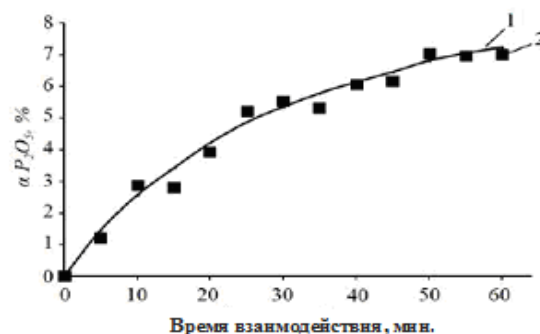


Рисунок 2 – Степень превращения  $\text{P}_2\text{O}_5$   
от времени взаимодействия  
1 – расчет; 2 – эксперимент

## Выводы

Разработанная математическая модель процесса позволяет рассчитать процесс взаимодействия карбамида с азотно-кислотной вытяжкой в широком интервале технологических параметров. Исследования закономерностей этого процесса может быть использовано для разработки технологии получения комплексного удобрения на основе азотно-кислотного разложения с использованием карбамида.

## Литература

1. *Технология переработки фосфоритов Украины* / И.С. Белогур, И.М. Рыщенко, А.С. Савенков, Ю.И. Вецнер // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2007. – № 9. – С. 125-128.
2. *Термодинамическая оценка процесса взаимодействия карбамида с продуктами азотнокислотного разложения низкосортного фосфорита в технологии NP-удобрений* / Вецнер Ю.И., Савенков А.С., Белогур И.С. // Вопросы химии и химической технологии – 2014. – № 1. – С. 95-97.
3. *Комплексні добрива із збіднених фосфоритів. Створення технологій отримання* / Вецнер Ю.І., Савенков А.С., Білогур І.С. // Хімічна промисловість України. – Київ: «ДІА». – 2014. – № 5. – С. 65-67.
4. *Дослідження взаємодії карбаміду з азотно-кислотою витяжкою із низкосортних фосфоритів* / Вецнер Ю.І., Савенков А.С., Білогур І.С., Рищенко І.М. // Хімічна промисловість України. – Київ: «ДІА». – 2015. – № 4. – С. 6-8.
5. *Комп'ютерне моделювання термодинаміки стадії зниження кальцію із азотно кислотної витяжки в фосфоровмісних добривах* / Вецнер Ю.І., Савенков А.С., Білогур І.С., Борисович В.С., Ніколенко Н.В. // Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку — КМХТ-2014: Збірник наукових статей Четвертої міжнар. наук.-практ. конф. - Київ: НТУУ «КПІ». – 2014. – С. 36-41.