

УДК 631.841

Ю.И. Вецнер, магистр,  
А.С. Савенков, д-р техн. наук, проф.,  
И.С. Белогур, канд. техн. наук,  
Нац. техн. ун-т "ХПИ"

## ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ

### “КАРБАМИД — АЗОТНОКИСЛОТНАЯ ВЫТЯЖКА”

*Ю.И. Вецнер, А.С. Савенков, И.С. Белогур.* Дослідження систем “карбамід — азотнокислотна витяжка”. Розглянуто вплив карбаміду на азотнокислотний розчин, який одержано при розкладенні азотною кислотою фосфат-глауконітового концентрату. Вивчено системи взаємодії  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Наведено рівняння реакцій, що протікають в цих системах. Розроблено теоретичні та технологічні параметри комплексних добрив.

*Ключові слова:* збіднений фосфорит, розкладення, карбамід, кристалізація, технологія.

*Ю.И. Вецнер, А.С. Савенков, И.С. Белогур.* Исследование систем “карбамид — азотнокислотная вытяжка”. Рассмотрено влияние карбамида на азотнокислотную вытяжку, которая получена в результате разложения азотной кислотой фосфат-глауконитового концентрата. Изучены системы взаимодействия  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Приведены уравнения реакций, протекающих в данных системах. Разработаны теоретические и технологические параметры комплексных удобрений.

*Ключевые слова:* обедненный фосфорит, разложения, карбамид, кристаллизация, технология.

*Yu.I. Vetsner, A.S. Savenkov, I.S. Belogur.* Research of the systems “urea — nitric-acid extract”. The influence of urea on nitric-acid extract obtained as a result of decomposition of phosphate-glaukonitovogo concentrate which nitric acid in considered. The interaction systems of  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  are studied. The equations of reactions occurring in these systems are presented. The theoretical and technological parameters of complex fertilizers are developed.

*Keywords:* depleted phosphorite, decomposition, urea, crystallization, technology.

Современные тенденции развития промышленности предусматривают полное использование всех реагентов и утилизацию побочных продуктов и отходов, которые могут образовываться в технологии. В фосфорной промышленности перерабатываются в основном высококачественные фосфатные руды и их концентраты со строго регламентированным химико-минералогическим составом. Запасы таких руд в Украине отсутствуют [1, 2].

Разведаны месторождения фосфатного сырья с содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$  8...13 % и высоким содержанием оксидов кальция и кремния — до 30 %, на базе которых необходимо создать сырьевую базу фосфорсодержащих минеральных удобрений. Широко распространены залежи фосфоритов, но они образуют маломощные пласты. Исключение составляют Ратневское (Волинская обл.) и Осыковское (Донецкая обл.) месторождения фосфоритов, запасы которых позволяют в перспективе обеспечить мощности производства фосфоритной муки для прямого внесения в почву и использования в производстве фосфорных удобрений и тукосмесей.

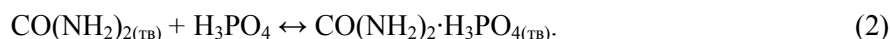
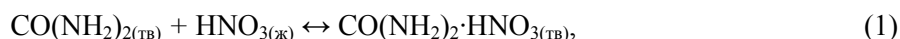
Проводятся исследования по производству удобрений из обогащенного фосфорита Ново-Амвросиевского месторождения, в котором модуль  $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ , определяющий степень удаления оксида кальция при последующей переработке в удобрения, составляет 1,95...2,2.

Одним из перспективных направлений переработки низкокачественных фосфоритов можно считать азотнокислотное разложение. Перспективность этого метода заключается в возможности комплексной переработки фосфатного сырья независимо от качества исходного фосфорита по безотходной технологии.

В результате азотнокислотного разложения Ново-Амвросиевского концентрата получена азотнокислотная вытяжка (АКВ) состава (% масс.):  $[\text{HNO}_3]$  — 4...6,  $[\text{H}_3\text{PO}_4]$  — 11...12,

[Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] — 40...46, [H<sub>2</sub>O] — 41...45, [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] — 3...5, [Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] — 3...5, [Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] — 1...3, [NaNO<sub>3</sub>] — 0,02...0,05, [KNO<sub>3</sub>] — 1...3, [H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>] — 0,5...0,7. Анализ АКВ показал высокое содержание нитрата кальция, поэтому при дальнейшей ее переработке общепринятым методом, аммонизацией в готовом продукте всегда будет присутствовать непрореагировавший нитрат кальция, что значительно ухудшит физические свойства удобрения, кроме того P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в удобрении не будет присутствовать в водорастворимой форме. Для снижения содержания Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в АКВ проведены исследования с введением в раствор карбамида. Сам раствор представляет собой сложную систему, и для установления химизма протекающих процессов и механизма влияния карбамида необходимо выяснить поведение ее составляющих (в чистом виде).

Для исследований использовались модельные системы, состоящие из трех и четырех компонентов CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O; CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> – HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O; Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O. Маршруты реакций, протекающих в трехкомпонентных системах CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O и CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> – HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O, представлены следующими уравнениями:



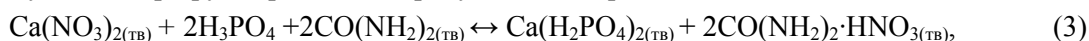
Методика исследования системы CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> – HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O заключается в смешении азотной кислоты с карбамидом при 25...55 °С в мольном соотношении 1:1 при перемешивании и охлаждении (T<sub>кр</sub> = 20 °С) получившейся смеси и выделения из нее кристаллов нитрата карбамида.

Методика исследования системы CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O заключается в смешении ортофосфорной кислоты (80 %) с карбамидом в мольном соотношении 1:1, нагреве полученной смеси при 25...55 °С и выделении кристаллов фосфата карбамида при охлаждении смеси до 0 °С. Кристаллизация фосфата карбамида при 0 °С имеет 100 % выход, рН<sub>тв</sub> 1,89 и вся жидкая фаза превращается в кристаллы.

Получение продуктов реакций (1) и (2) подтверждается рентгенофазовым анализом.

Особый интерес представляет четырехкомпонентная система Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O, так как возможно получение различных кальцийсодержащих продуктов.

При взаимодействии карбамида с ортофосфорной кислотой в соотношении 1:1 и 2:1 протекают следующие маршруты реакций в присутствии нитрата кальция:



Используя полученные данные, исследовалось влияние карбамида на азотнокислотную вытяжку (см. таблицу).

#### Влияние карбамида на АКВ

R=CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> : H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	T, °С	W <sub>тв.ф</sub>	W <sub>ж.ф</sub>	рН <sub>тв.ф</sub>	рН <sub>ж.ф</sub>
1:1	50	37,72	105,89	1,55	0,17
2:1	50	89,82	65,99	1,65	0,25

Видно, что мольное соотношение CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> влияет на количество образующейся твердой фазы, а также на водородный показатель как твердой, так и жидкой фазы. В результате проведенного химического анализа установлено, что продукты взаимодействия карбамида с АКВ содержат в растворе кальций в размере 33 % от общего количества. Проведенным рентгенофазовым анализом установлено, что твердая часть содержит нитрат карбамида и рентгеноаморфную фазу

---

### Литература

1. Пляцук, Л.Д. Методы переработки природных фосфатов /Л.Д. Пляцук, С.В. Вакал, Н.И. Андриенко // Вісник СумДУ. — 2006. — № 5. — С. 108 — 115.
2. Зозуля, І.І. Гранульовані змішані добрива на основі фосфоритної сировини / І.І. Зозуля, С.І. Сенків // Хім. пром-сть України. — 1998. — № 1. — С. 14 — 15.

### References

1. Plyatsuk, L.D. Metody pererabotki prirodnykh fosfatov [The methods of processing natural phosphates] / L.D. Plyatsuk, S.V. Vakal, N.I. Andrienko // Visnyk SumDU (Herald of SumNU). — 2006. — #5. — pp. 108 — 115.
2. Zozulia, I.I. Hranulovani zmishani dobryva na osnovi fosforytnoi syrovyny [Granular mixed fertilizers on the basis of phosphorite raw materials] / I.I. Zozulia, S.I. Senkiv // Khim. prom-st Ukrainy. [The chemical industry of Ukraine]. — 1998. — #1. — pp. 14 — 15.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. политехн. ун-та Эрайзер Л.Н.

Поступила в редакцию 9 октября 2013 г.