

УДК 631.841

*А.С. Савенков, И.М. Рыщенко, И.С. Белогур, Н.Ю. Масалитина***КИНЕТИКА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ АЗОТНО-КИСЛОТНОГО РАСТВОРА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ НИЗКОСОРТНОГО ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ****Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт**

В статье приведено исследование кинетики процесса нейтрализации кислотного раствора, полученного после разложения азотной кислотой фосфат-глауконитового концентрата Ново-Амвросиевского месторождения. Установлено, что направление реакций и природа продуктов зависит от концентрации компонентов смеси, рН среды и температуры. Нейтрализация азотно-кислотного раствора (АКР) аммиаком снижает мольное соотношение  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  до значений, которые обеспечивают получение водорастворимых фосфатов аммония. Определены основные реакции в системе АКР– $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ – $\text{H}_2\text{O}$  с учётом равновесия в водных растворах  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  и др. Установлено влияние рН и степени протонирования фосфат ионов на состав продуктов и получение усваиваемых форм удобрений. Определено время реакций нейтрализации азотно-кислотного раствора, которое составляет 20–25 мин для достижения рН порядка 4–5. Предложена кинетическая модель в виде системы алгебраических уравнений, которая описывает химическое взаимодействие при протекании реакций нейтрализации и найдены константы скоростей по различным направлениям реакций. Полученная кинетическая модель подтверждена экспериментальными данными и может быть рекомендована для расчёта процесса нейтрализации –  $\text{C}(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})=2-5$ ,  $\text{T}=60-80^\circ\text{C}$ ,  $\text{Re}=250-350$ .

**Ключевые слова:** комплексные удобрения, низкосортный фосфорит, азотно-кислотный раствор, нейтрализация, кинетическая модель, технология.

**Введение**

Истощение богатых месторождений фосфатного сырья и необходимость вовлечения в производство удобрений низкосортных фосфоритов требует разработки новых технологий или внесения определённых изменений в известные технологические схемы.

Ранее нами были проведены исследования, показавшие целесообразность использования низкосортного фосфатного сырья ( $\text{P}_2\text{O}_5$  10–15%,  $\text{CaO}$  35–45% и  $\text{SiO}_2$  25–30%) в производстве удобрений [1,2]. Установлено, что азотно-кислотная технология переработки фосфоритов позволяет комплексно использовать все компоненты и организовать процесс по малоотходному циклу [3,4]. Однако для разработки эффективной технологии низкосортного фосфорсодержащего переработки сырья необходимы дальнейшие теоретические и практические исследования: изучение физико-химических свойств сырья; термодинамический анализ основных реакций и установление технологических парамет-

ров процессов азотно-кислотного разложения и нейтрализации; изучение кинетических закономерностей синтеза удобрений.

Для разработки технологии комплексных удобрений были проведены исследования по нейтрализации полученного азотно-кислотного раствора (АКР) аммиачной водой.

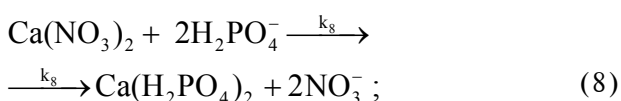
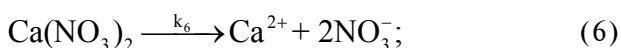
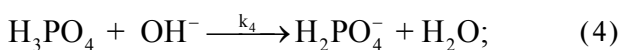
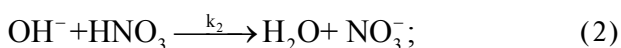
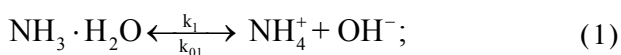
**Экспериментальная часть**

Методика эксперимента предполагала введение дозированного количества гидрата аммиака в АКР при перемешивании. Для исследований использовался азотно-кислотный раствор, содержащий следующие компоненты (мас.%):  $\text{HNO}_3$  4,5–5,0;  $\text{H}_3\text{PO}_4$  8,0–9,0;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  37,5–40,0;  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  2,0–3,0;  $(\text{Al},\text{Fe})(\text{NO}_3)_3$  3,3–4,0;  $(\text{K},\text{Na})\text{NO}_3$  0,05–1,0; остальное – вода. Исследования проводились на созданной нами установке [5,6]. Пробы раствора, твердой фазы и газа анализировались методами атомно-адсорбционной спектроскопии, ионометрии, потенциометрии, колориметрии и гравиметрии. В работе исследовалась система азотно-кислотный ра-

створ – аммиачная вода при изменении следующих параметров:

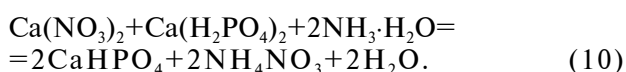
- концентрация  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  2–3–4–5 моль/л;
- температура: 25–50–70–90°C;
- время нейтрализации 2–10–30–50 мин;
- водородный показатель pH 1–9.

Результаты исследований многокомпонентной системы в растворе приведены в табл. 1. Установлено, что в зависимости от концентрации гидрата аммиака, образуются комплексные удобрения различного состава по следующим направлениям реакций.



Наиболее интересны реакции, связанные с образованием  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , которые как самостоятельные компоненты находят применение в технологии удобрений.

Как видно из табл. 1, в диапазоне pH 1–3 в жидкой фазе происходит снижение концентрации ионов кальция в результате кристаллизации  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . При достижении pH 3 происходит полная нейтрализация свободной азотной кислоты и первого водородного иона фосфорной кислоты с образованием  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , и начинается кристаллизация  $\text{P}_2\text{O}_5$  в виде  $\text{CaHPO}_4$  по уравнению:



Одновременно в растворе происходит кристаллизация нитрата аммония, содержание которого в осадке доходит до 40% и далее не изменяется практически до конца проведения процесса нейтрализации.

Для исследования кинетики нейтрализации

Таблица 1  
Взаимодействие в системе АКР –  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $T=70^\circ\text{C}$ ;  
 $t_{\text{реак}}=30$  мин;  $Re=300$ )

| Компонент                                 | Состав исходных реагентов, моль/л |       |       |       |       |
|---|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$                | 2,3                               | 2,3   | 2,3   | 2,3   | 2,3   |
| $\text{H}_3\text{PO}_4$                   | 0,81                              | 0,81  | 0,81  | 0,81  | 0,81  |
| $\text{HNO}_3$                            | 0,81                              | 0,81  | 0,81  | 0,81  | 0,81  |
| $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$                | 0,39                              | 0,39  | 0,39  | 0,39  | 0,39  |
| $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$                | 0,13                              | 0,13  | 0,13  | 0,13  | 0,13  |
| $\text{H}_2\text{SiF}_6$                  | 0,03                              | 0,03  | 0,03  | 0,03  | 0,03  |
| $\text{NaNO}_3$                           | 0,01                              | 0,01  | 0,01  | 0,01  | 0,01  |
| $\text{KNO}_3$                            | 0,08                              | 0,08  | 0,08  | 0,08  | 0,08  |
| $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$    | 2,20                              | 2,80  | 4,60  | 4,83  | 5,44  |
| $\text{H}_2\text{O}$                      | 17,32                             | 16,2  | 12,72 | 12,6  | 11,03 |
| Компонент                                 | Реагенты, твердая фаза, моль      |       |       |       |       |
| $\text{CaF}_2$                            | 0,07                              | 0,06  | 0,05  | 0,05  | 0,05  |
| $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0,30                              | 0,09  | –     | –     | –     |
| $\text{SiO}_2$                            | 0,03                              | 0,03  | 0,03  | 0,03  | 0,03  |
| $\text{CaHPO}_4$                          | –                                 | 0,94  | –     | –     | –     |
| $\text{MgF}_2$                            | 0,01                              | 0,02  | 0,03  | 0,03  | 0,03  |
| $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$   | –                                 | –     | 0,26  | 0,27  | 0,27  |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$                   | –                                 | 0,10  | 0,15  | 0,15  | 0,15  |
| $\text{Mg}(\text{OH})_2$                  | –                                 | –     | –     | 0,03  | 0,11  |
| Компонент                                 | Реагенты, раствор, моль/л         |       |       |       |       |
| $\text{NH}_4\text{NO}_3$                  | 2,21                              | 3,07  | 4,50  | 4,60  | 5,43  |
| $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$                | 2,15                              | 1,61  | 0,91  | 0,89  | 0,88  |
| $\text{H}_2\text{O}$                      | 18,93                             | 17,42 | 15,76 | 15,78 | 14,99 |
| $\text{KNO}_3$                            | 0,08                              | 0,08  | 0,08  | 0,08  | 0,08  |
| $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$                | 0,02                              | 0,06  | 0,11  | 0,11  | –     |
| $\text{NaNO}_3$                           | 0,01                              | 0,01  | 0,01  | 0,01  | 0,01  |
| $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$      | 0,08                              | 0,03  | –     | –     | –     |
| $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$      | 0,01                              | 0,05  | –     | –     | –     |
| $\text{H}_3\text{PO}_4$                   | 0,13                              | –     | –     | –     | –     |
| $\text{HNO}_3$                            | 0,002                             | –     | –     | –     | –     |
| pH  | 1,00                              | 3,00  | 5,50  | 7,00  | 9,10  |

использовали экспериментальные данные, которые приведены в табл. 2.

На основании полученных экспериментальных данных был проведен анализ превращений ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  в различные компоненты, определяющие технологию комплексных удобрений. Максимальную степень превращения нитрата кальция в  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$  определили экспериментально в зависимости от различных условий проведения процесса: исходной концентрации подаваемого гидрата аммиака, температуры и времени взаимодействия реагентов.

Зависимость степени превращения нитрата кальция в пересчете на  $\text{Ca}^{2+}$  в компоненты  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  от продолжительности взаимодействия реагентов при исходной кон-

Таблица 2

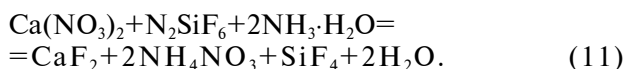
Зависимость концентрации компонентов (моль/л) в азотнокислом растворе от времени нейтрализации при  $T=70^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH } 3$

| Компонент                            | Время нейтрализации, мин |        |        |        |        |        |        |        |        |
|--------------------------------------|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                      | 0                        | 1      | 2      | 4      | 6      | 8      | 10     | 20     | 30     |
| $\text{HNO}_3$                       | 0,80                     | 0,310  | 0,100  | 0,030  | 0,020  | 0,009  | 0,001  | 0      | 0      |
| $\text{NO}_3^-$                      | 2,90                     | 2,440  | 2,000  | 1,500  | 1,240  | 1,100  | 1,000  | 0,900  | 0,790  |
| $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$           | 2,30                     | 2,200  | 2,130  | 2,050  | 1,974  | 1,865  | 1,687  | 1,409  | 1,080  |
| $\text{Ca}^{2+}$                     | 0,56                     | 0,540  | 0,450  | 0,430  | 0,355  | 0,3278 | 0,305  | 0,267  | 0,260  |
| $\text{H}_3\text{PO}_4$              | 0,81                     | 0,610  | 0,440  | 0,280  | 0,174  | 0,111  | 0,080  | 0,022  | 0,001  |
| $\text{PO}_4^{3-}$                   | 0,78                     | 0,770  | 0,570  | 0,370  | 0,217  | 0,100  | 0,050  | 0,010  | 0      |
| $\text{HPO}_4^{2-}$                  | 0,06                     | 0,060  | 0,048  | 0,0230 | 0,021  | 0,019  | 0,014  | 0,011  | 0      |
| $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$         | 0,02                     | 0,018  | 0,016  | 0,014  | 0,01   | 0,008  | 0,006  | 0,004  | 0,001  |
| $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ | 2,79                     | 2,000  | 1,500  | 0,870  | 0,537  | 0,370  | 0,250  | 0,065  | 0,008  |
| $\text{NH}_4^+$                      | 1,43                     | 1,200  | 1,000  | 0,700  | 0,419  | 0,178  | 0,080  | 0,046  | 0,004  |
| $\text{OH}^-$                        | 1,36                     | 1,000  | 0,734  | 0,430  | 0,220  | 0,092  | 0,060  | 0,034  | 0,004  |
| $\text{H}_2\text{O}$                 | 16,20                    | 12,970 | 13,260 | 13,800 | 14,340 | 14,800 | 15,130 | 16,800 | 17,820 |
| $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$           | 0,40                     | 0,344  | 0,300  | 0,229  | 0,177  | 0,130  | 0,094  | 0,030  | 0      |

центрации  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , равной 4,2 моль/л, представлена на рис. 1.

Анализ данных, представленных на рис. 1, показывает, что максимальная степень превращения  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  составила 53–54%.

Образование  $\text{CaF}_2$  происходит по следующей реакции и составляет 1–2%:



Степень превращения нитрата кальция зависит от времени взаимодействия с гидратом аммиака и происходит за 10–15 мин. Дальнейшее увеличение времени взаимодействия до 25–

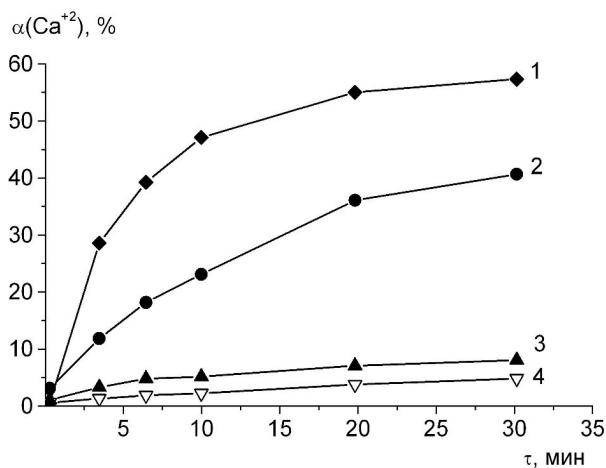


Рис. 1. Зависимость степени превращения нитрата кальция от времени нейтрализации при  $T=70^{\circ}\text{C}$ ,  $N=80$  об./мин,  $\text{Re}=300$  в следующие продукты: 1 –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; 2 –  $\text{CaHPO}_4$ ; 3 –  $\text{CaF}_2$ ; 4 –  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

30 мин не оказывает существенного влияния на степень превращения нитрата кальция.

На рис. 2 приведены результаты исследования влияния кислотности раствора на степень превращения нитрата кальция в указанные продукты при различных  $\text{pH}$ , скорости перемешивания 80 об/мин ( $\text{Re} = 300$ ), времени взаимодействия 20–25 мин.

Данные, представленные на рис. 2, показывают, что максимальная степень превращения иона  $\text{Ca}^{2+}$  в  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$  достигается при температуре 70–90°C и составляет 53–58%. При температурах 40–60°C и с ростом  $\text{pH}$  образуются пересыщенные растворы, содержащие в своём составе  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . Повышение температуры выше 60°C нецелесо-

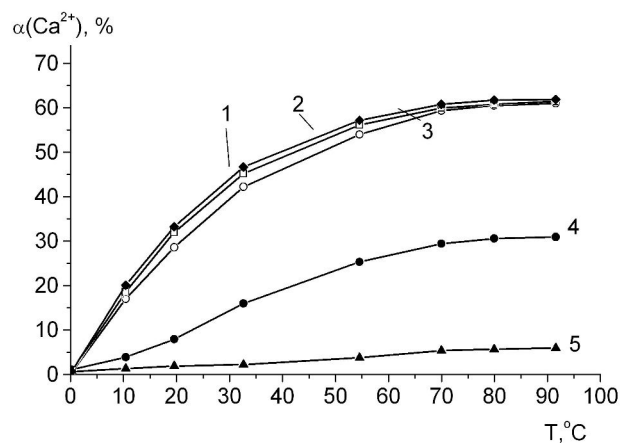


Рис. 2. Зависимость степени превращения нитрата кальция от температуры при различных  $\text{pH}$ : 1 –  $\text{pH}=1$ ; 2 –  $\text{pH}=3$ ; 3 –  $\text{pH}=5,5$ ; 4 –  $\text{pH}=7$ ; 5 –  $\text{pH}=9$

образно из-за образования в твёрдой фазе  $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ . При низких температурах  $<25^\circ\text{C}$  скорость процесса замедляется из-за гидролиза нитрата кальция и снижения pH.

Зависимость степени превращения нитрата кальция в азотно-кислотном растворе от исходной концентрации гидрата аммиака представлена на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что при введении 2,8 моль/л  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  степень превращения иона  $\text{Ca}^{2+}$  составляет 13,5–25,5%; при 4,8 моль/л  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – 38,0–65,0%. Максимальная степень превращения иона  $\text{Ca}^{2+}$  достигается за 20–25 мин при  $t=90^\circ\text{C}$ .

На рис. 4 приведена зависимость изменения степени протонирования фосфат-иона от pH среды.

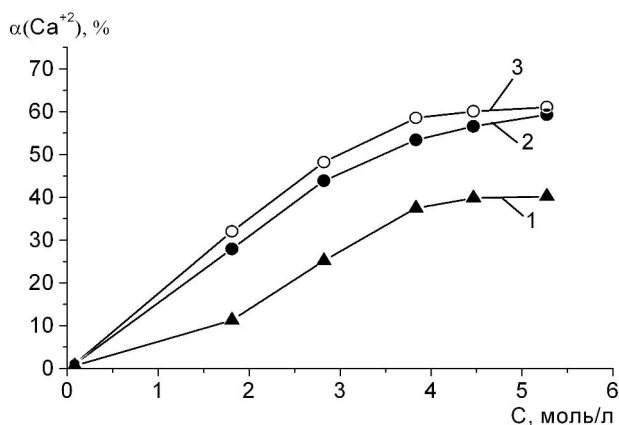


Рис. 3. Зависимость степени превращения нитрата кальция в растворе от концентрации гидрата аммиака при  $t=30$  мин,  $N=80$  об./мин,  $Re=300$ : 1 –  $T=40^\circ\text{C}$ ; 2 –  $T=70^\circ\text{C}$ ; 3 –  $T=90^\circ\text{C}$

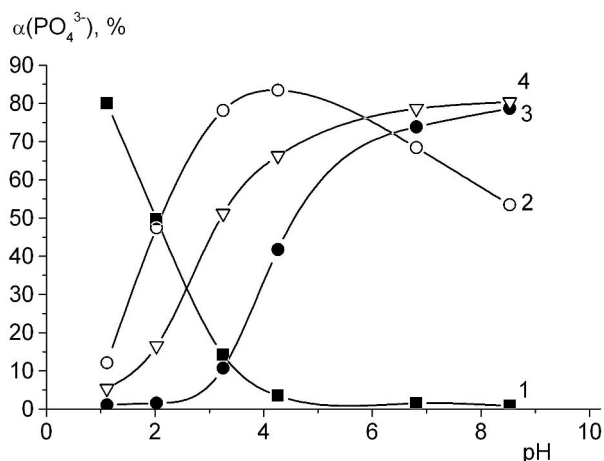


Рис. 4. Зависимость ионного состава фосфатов от pH раствора при  $T=70^\circ\text{C}$ ,  $t=20-25$  мин,  $N=80$  об./мин,  $Re=300$ : 1 –  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 2 –  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ; 3 –  $\text{HPO}_4^{2-}$ ; 4 –  $\text{PO}_4^{3-}$

В зависимости от кислотности среды меняется степень протонирования фосфат-иона: в интервале pH 1–3 преобладают недиссоциированные молекулы фосфатной кислоты, а с ростом pH увеличивается концентрация дигидро-, гидро- и депротонированных фосфат-ионов.

Полученные экспериментальные данные из табл. 2 легли в основу разработки кинетической модели (11). Для расчёта модели (системы уравнений (11)) использовался математический пакет Mathcad [10–13].

$$W(t, x) = \begin{pmatrix} k_1 \cdot x_0 - k_{01} \cdot x_1 \cdot x_2 \\ k_1 \cdot x_0 - k_2 \cdot x_2 \cdot x_3 - k_4 \cdot x_2 \cdot x_7 - k_5 \cdot x_2 \cdot x_8 \\ k_2 \cdot x_2 \cdot x_3 + k_6 \cdot x_{10} + 2 \cdot k_8 \cdot x_8 \cdot x_{10} + k_1 \cdot x_0 - k_3 \cdot x_1 \cdot x_5 \\ k_1 \cdot x_0 - k_4 \cdot x_2 \cdot x_7 \\ k_1 \cdot x_0 + k_4 \cdot x_2 \cdot x_7 - k_5 \cdot x_2 \cdot x_8 \\ k_6 \cdot x_{10} \\ k_6 \cdot x_{10} + k_5 \cdot x_2 \cdot x_8 - k_7 \cdot x_9 \cdot x_{11} \\ -2k_8 \cdot x_8 \cdot x_{10} + k_4 \cdot x_2 \cdot x_7 \end{pmatrix}, \quad (11)$$

где  $W$  – скорость  $i$ -ой реакции при заданной температуре  $t$ ;  $x_0 \dots x_{13}$  – концентрация веществ, моль/л:  $x_0$  –  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $x_1$  –  $\text{NH}_4^+$ ;  $x_2$  –  $\text{OH}^-$ ;  $x_3$  –  $\text{HNO}_3$ ;  $x_4$  –  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $x_5$  –  $\text{NO}_3^-$ ;  $x_6$  –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ;  $x_7$  –  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;  $x_8$  –  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ;  $x_9$  –  $\text{HPO}_4^{2-}$ ;  $x_{10}$  –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ;  $x_{11}$  –  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $x_{12}$  –  $\text{CaHPO}_4$ ;  $x_{13}$  –  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ;  $k_{01} \dots k_8$  – константы скоростей по реакциям (1–8).

Экспериментально были получены соответствующие кинетические кривые. На рис. 5 и 6 показана зависимость концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  от времени процесса нейтрализации.

Сравнение расчётных и экспериментальных данных показало хорошую сходимость расчётных и экспериментальных данных, разница составляет не более 1–3% (рис. 5, 6). Модель по-

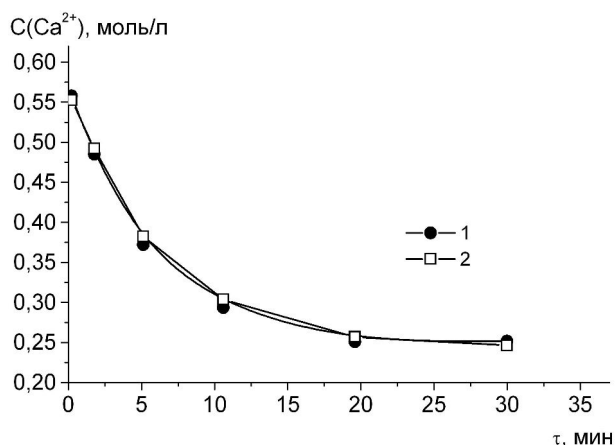


Рис. 5. Зависимость концентрации иона  $\text{Ca}^{2+}$  от времени нейтрализации: 1 – эксперимент; 2 – модель

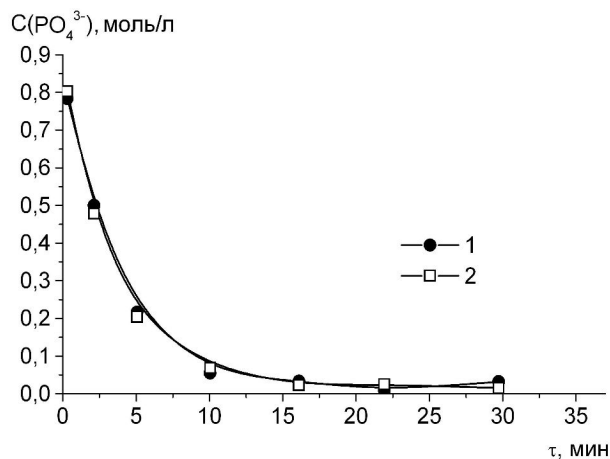


Рис. 6. Зависимость концентрации иона  $\text{PO}_4^{3-}$  от времени нейтрализации: 1 – эксперимент; 2 – модель

звolyает определить состав образующихся продуктов ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ) в зависимости от времени взаимодействия реагентов на стадии нейтрализации. При этом к числу наиболее значимых факторов влияния на протекание реакций в соответствии с результатами моделирования можно отнести: концентрации реагентов  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а также pH раствора.

Таким образом, сопоставление расчётных концентрации ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  с полученными экспериментальными данными свидетельствует об адекватности предложенной кинетической модели процесса. Поэтому приведённая кинетическая модель может быть рекомендована для расчёта процесса нейтрализации азотно-кислотного раствора в широком интервале изменения ряда технологических параметров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белогур И.С., Савенков А.С., Рыщенко И.М. Исследование кинетики расслоения Ново-Амвросиевского концентрата азотной кислотой // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 5. – С.61-62.
2. *Phosphate fertilizers*: Ullmann's encyclopaedia of industrial chemistry / Kongshaug G., Brentnall B.A., Chaney K., Gregersen J.-H. – London: NIC, 2014. – 427 p.
3. Кармышев В.Ф. Химическая переработка фосфоритов. – М: Химия, 1983. – 200 с.
4. Технология переработки фосфоритов Украины / Белогур И.С., Рыщенко И.М., Савенков А.С., Вещнер Ю.И. // Вестник НТУ «ХПИ». – 2007. – № 9. – С.125-128.
5. Технология NPS-удобрений из обеднённых фосфоритов / Рыщенко И.М., Белогур И.С., Савенков А.С.,

Вещнер Ю.И. // Вестник БГТУ им. Шухова Б.Г. – 2014. – № 1. – С.152-156.

6. Рыщенко И.М., Белогур И.С., Савенков А.С. Исследования технологии удобрений на основе фосфат-глауконитового концентрата Украины // Известия высших учебных заведений. – 2014. – Т.57. – № 1. – С.83-87.

7. *Soil conditions and plant growth* / Peter J.G., Stephen N., Phil M.H. et al. - India: Blackwell Publishing Ltd, 2013. – 448 p.

8. Mennucci B., Cammi R. Continuum solvation models in chemical physics: from theory to applications. – Italy: John Wiley & Sons, 2007. – 607 p.

9. Савенков А.С., Рыщенко И.М., Асеев Г.Г. Аммонизация продуктов азотно-кислотного расслоения низкосортных фосфоритов // Хімічна промисловість України. – 2011. – № 1. – С.40-45.

10. Богачёв Б.Г. Определение кинетических параметров химико-технологического процесса // Химическая промышленность. – 1992. – № 1. – С.40-42.

11. Семенишин Е.М., Малеваний М.С., Хчелян Г.Х. Исследование кинетики выщелачивания фосфоритов азотной кислотой // Химическая технология. – 1984. – № 3. – С.21-22.

12. Hopp V. Grundlagen der Life Sciences: Chemie – Biologie – Energetic. Dreieich: Germany Published Print, 2000. – 738 p.

13. Савенков А.С., Рыщенко И.М., Ведь М.В. NP-удобрения. Моделирование взаимодействия свойства в технологии свойства-состав в технологии NP-удобрений // Хімічна промисловість України. – 2011. – № 5. – С.30-36.

Поступила в редакцию 06.02.2018

## КІНЕТИКА НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ НІТРАТНО-КИСЛОТНОГО РОЗЧИНУ, ОТРИМАННОГО З НИЗЬКОСОРТНОЇ ФОСФОРОВІСНОЇ СИРОВИНИ

А.С. Савенков, І.М. Рищенко, І.С. Білогур, Н.Ю. Масалітіна

У статті наведено дослідження кінетики процесу нейтралізації кислотного розчину, що отриманий після розкладання нітратною кислотою фосфат-глауконітового концентрату Ново-Амвросіївського родовища. Встановлено, що напрям реакцій і природа продуктів залежить від концентрації компонентів суміші, pH середовища та температури. Нейтралізація нітратно-кислотного розчину (НКР) амоніаком знижує молярне співвідношення  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  до значень, що забезпечують отримання водорозчинних фосфатів амонію. Визначено основні реакції в системі НКР– $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{H}_2\text{O}$  із урахуванням рівноваги в водних розчинах  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  та ін. Встановлено вплив pH розчину та ступеня протонування фосфат-іонів на склад продуктів та одержання засвоєваних форм добрив. Визначено час реакцій нейтралізації нітратно-кислотного розчину, що складає 20–25 хв для досягнення pH на рівні 4–5. Запропоновано кінетичну модель у вигляді системи алгебраїчних рівнянь, яка описує хімічну взаємодію за умови перебігу реакцій нейтралізації та знайдено константи швидкостей за різними напрямками реакцій. Отримана кінетична модель підтверджена експериментальними даними та може бути рекомендована для розрахунку процесу нейтралізації в наступному діапазоні

технологічних параметрів –  $C(\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O})=2-5$ ,  $T=60-80^\circ\text{C}$ ,  $Re=250-350$ .

**Ключові слова:** комплексні добрива, низькосортні фосфорити, нітратно-кислотний розчин, нейтралізація, кінетична модель, технологія.

#### KINETICS OF NEUTRALIZATION OF NITRIC ACID SOLUTION OBTAINED FROM POOR PHOSPHORUS-CONTAINING RAW MATERIAL

*A.S. Savenkov, I.M. Ryshchenko, I.S. Bilogur, N.Yu. Masalitina*  
National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»,  
Kharkiv, Ukraine

*This work is devoted to the kinetics of the neutralization process of an acid solution obtained by decomposition of the phosphate-glaucosite concentrate from the Novo-Amvrosievsky deposit (Ukraine) with the use of nitric acid. The direction of the reactions and the nature of the reaction products depend on the concentration of the mixture components, the value of pH of the medium and the temperature. Ammonia neutralization of the nitric acid solution (NAS) reduces the molar ratio of  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  which ensures the production of water-soluble ammonium phosphates. The main reactions in the  $\text{NAS-NH}_3\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{O}$  system are revealed with due regard for the equilibrium in aqueous solutions  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  etc. The influence of pH and the protonation degree of phosphate ions on the composition of products and the reception of digestible forms of fertilizers are determined. The reaction time for the neutralization of nitric acid solution is established. The reaction time should be 20–25 min to achieve a pH value of about 4–5. A kinetic model of the process of the neutralization of nitric acid solution is developed. The model was proposed in the form of a system of algebraic equations that describes the chemical interactions in the course of the neutralization reactions; the rate constants of reactions occurring in various directions are determined. The obtained kinetic model is confirmed by experimental data and can be recommended for computation of the process of the neutralization of nitric acid solution in the following ranges of technological parameters:  $C(\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O})=2-5$ ,  $T=60-80^\circ\text{C}$ ,  $Re=250-350$ .*

**Keywords:** complex fertilizers; low-grade phosphorite; nitric acid solution; neutralization; kinetic model; technology.

#### REFERENCES

1. Bilogur I.S., Savenkov A.S., Ryshchenko I.M. Issledovanie kinetiki razlozheniya Novo-Amvrosievskogo koncentrata azotnoi kislotoi [Study of the kinetics of the decomposition of Novo-Amvrosievskii concentrate by nitric acid]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2006, no. 5, pp. 61-62. (in Russian).
2. Kongshaug G., Brentnall B.A., Chaney K., Gregersen J.-H., *Phosphate fertilizers: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. NIC, London, 2014. 427 p.
3. Karmyshev V.F., *Khimicheskaya pererabotka fosforitov* [Chemical processing of the phosphorites]. Khimiya, Moscow, 1983. 200 p. (in Russian).
4. Bilogur I.S., Ryshchenko I.M., Savenkov A.S., Vetsner Y.I. Tekhnologiya pererabotki fosforitov Ukrainy [Technology of Ukrainian phosphorites processing]. *Vestnik NTU «KhPI»*, 2007, no. 9, pp. 125-128. (in Russian).
5. Ryshchenko I.M., Bilogur I.S., Savenkov A.S., Vetsner Y.I. Tekhnologiya NPCa-udobrenii iz obednennykh fosforitov [Technology of NPCa-fertilizers from depleted phosphorites]. *Vestnik BGTU im. B.G. Shuhova*, 2014, no. 1, pp. 152-156. (in Russian).
6. Ryshchenko I.M., Bilogur I.S., Savenkov A.S. Issledovanie tekhnologii udobrenii na osnove fosfat-glaukonitovogo koncentrata Ukrainy [Study of the technology on the basis of the phosphate-glaucosite concentrate of Ukraine]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii*, 2014, vol. 57, no. 1, pp. 83-87. (in Russian).
7. Peter J.G., Stephen N., Phil M.H., Richard D.B., Leo M.C., *Soil conditions and plant growth*. Blackwell Publishing Ltd, 2013. 448 p.
8. Mennucci B., Cammi R., *Continuum solvation models in chemical physics: from theory to applications*. John Wiley & Sons, 2007. 607 p.
9. Savenkov A.S., Ryshchenko I.M., Aseyev G.G. Ammonizatsiya produktov azotno-kislotnogo razlozheniya nizkosortnykh fosforitov. Fiziko-khimicheskie svoystva rastvorov [Ammonization of the products of the decomposition of low-grade phosphorites by nitric acid: physicochemical properties of solutions]. *Khimichna Promyslovist' Ukrainy*, 2011, no. 1, pp. 40-45. (in Russian).
10. Bogachev B.G. Opredelenie kineticheskikh parametrov khimiko-tekhnologicheskogo protsessa [Determination of the kinetic parameters of a chemical-technological process]. *Khimicheskaya Promyshlennost'*, 1992, no. 1, pp. 40-42. (in Russian).
11. Semenishin E.M., Malevanniy M.S., Xcheyan G.X. Issledovanie kinetiki vyschelachivaniya fosforitov azotnoi kislotoi [Study of the kinetics of phosphorites leaching by nitric acid]. *Khimicheskaya Promyshlennost'*, 1984, no. 3, pp. 21-22. (in Russian).
12. Hopp V., *Grundlagen der Life Sciences: Chemie – Biologie – Energetic*. Dreieich Germany Published Print, 2000. 738 p.
13. Savenkov A.S., Ryshchenko I.M., Ved' M.V. NP-udobreniya. Modelirovanie vzaimodeistvii svoystva-sostav v tekhnologii [NP-fertilizers: modeling of interrelations of «property vs. composition» in technology]. *Khimichna Promyslovist' Ukrainy*, 2011, no. 5, pp. 30-36. (in Russian).