

А. С. САВЕНКОВ, І. М. РИЩЕНКО, Л. В. СОЛОВЕЙ, Т. Ю. СЕМЕНЦОВА

ДОСЛІДЖЕННЯ АЗОТНО-ФОСФОРНИХ РОЗЧИНІВ

В роботі створена дослідна установка отримання азотно-фосфорних розчинів з використанням у якості сировини: поліфосфорної кислоти (85 %) і гідрата амоніаку (25 %). Розроблено методику експеримента, послідовність уведення реагентів та аналіз складу отриманого розчину. Досліджено вплив концентрації фосфорної кислоти та температури на коефіцієнт конверсії P_2O_5 при взаємодії з гідратом амоніаку, встановлено його максимальне значення і визначені їх раціональні параметри. Встановлено реакції, які перебігають при взаємодії реагентів, визначено механізм і склад розчину, який включає $NH_4H_2PO_4$, $NH_4_2HPO_4$, $NH_4_2H_2P_2O_7$, $NH_4_3HP_2O_7$, $NH_4_4P_2O_7$ і H_2O . У твердій фазі утворились $NH_4_2HPO_4$ та $NH_4_3PO_4 \cdot H_2O$ загальною кількістю ~ 40 %. Визначені раціональні технологічні параметри процесу взаємодії: температура – 293–308 К; час реакції –1–4с, інтенсивність перемішування $Re = 120–200$; відношення $NH_3 \cdot H_2O$ до H_3PO_4 – 40:60; 50:50; 60:40, концентрація H_3PO_4 – 70–85 % мас.

Ключові слова: поліфосфорна кислота, гідрат амоніаку, азотно-фосфорний розчин, технологічні параметри, експериментальна установка.

А. С. САВЕНКОВ, І. М. РИЩЕНКО, Л. В. СОЛОВЕЙ, Т. Ю. СЕМЕНЦОВА ИССЛЕДОВАНИЕ АЗОТНО-ФОСФОРНЫХ РАСТВОРОВ

В работе создана опытная установка получения азотно-фосфорных растворов с использованием в качестве сырья: полифосфорной кислоты (85 %) и гидрата аммиака (25 %). Разработана методика эксперимента, последовательность введения реагентов и анализ состава полученного раствора. Исследовано влияние концентрации фосфорной кислоты и температуры на коэффициент конверсии P_2O_5 при взаимодействии с гидратом аммиака, установлено его максимальное значение и определены их рациональные параметры. Установлены реакции, протекающие при взаимодействии реагентов, определен механизм и состав раствора, включающий $NH_4H_2PO_4$, $NH_4_2HPO_4$, $NH_4_2H_2P_2O_7$, $NH_4_3HP_2O_7$, $NH_4_4P_2O_7$ и H_2O . В твердой фазе образовались $NH_4_2HPO_4$ и $NH_4_3PO_4 \cdot H_2O$ в общем количестве ~ 40 %. Определены рациональные технологические параметры процесса взаимодействия: температура – 293–308 К; время реакции –1–4с, интенсивность перемешивания $Re = 120–200$; отношение $NH_3 \cdot H_2O$ к H_3PO_4 – 40:60; 50:50; 60:40, концентрация H_3PO_4 – 70–85 % масс.

Ключевые слова: полифосфорная кислота, гидрат аммиака, азотно-фосфорный раствор, технологические параметры, экспериментальная установка.

A. S. SAVENKOV, I. M. RYSHCHENKO, L. V. SOLOVEY, T. U. SEMENSOVA RESEARCHES OF NITROGEN-PHOSPHORUS SOLUTIONS

A pilot plant for producing nitrogen-phosphorus solutions is created. Polyphosphoric acid (85 %) and ammonia hydrate (25 %) are used as the original substance. The methodology of the experiment and reagents input sequence are developed, the analysis of the resulting solution composition is carried out. The effect of phosphoric acid concentration and temperature on the conversion coefficient P_2O_5 of the interaction with ammonia hydrate is determined, the maximum value and rational set of parameters are determined. The reactions that occur during the interaction of reagents are determined, the mechanism and composition of the solution, which includes $NH_4H_2PO_4$, $NH_4_2HPO_4$, $NH_4_2H_2P_2O_7$, $NH_4_3HP_2O_7$, $NH_4_4P_2O_7$ and H_2O , is defined. In the solid phase ~ 40 % of $NH_4_2HPO_4$ and $NH_4_3PO_4 \cdot H_2O$ are also formed as total amount. The following rational technological parameters of the interaction process are determined: temperature, 293–308 K; reaction time –1–4 s, mixing intensity $Re = 120–200$; relation $NH_3 \cdot H_2O$ to H_3PO_4 – 40:60; 50:50; 60:40, concentration H_3PO_4 – 70–85 %.

Keywords: polyphosphoric acid, ammonia hydrate, nitrogen-phosphorus solution, technological parameters, experimental installation.

Вступ. Дослідження в області виробництва та споживання рідких комплексних добрив (РКД) свідчать про зростаючу їх роль в сільському господарстві. Для виробництва РКД найбільший розвиток отримали методи, засновані на переробці термічної і екстракційної фосфорних кислот, екстракційної та термічної поліфосфорних кислот з високим (60–80 %) і низьким ((25–40) %) коефіцієнтом конверсії P_2O_5 . За всіма способами виробництва РКД отримують в результаті взаємодії рідких, твердих і газоподібних компонентів, наприклад ортофосфорної ((30–54) % P_2O_5) або поліфосфорною ((70–80) % P_2O_5) кислоти, розчинів карбаміду і аміачної селітри ((26–32) % N), карбаміду (46 % N), аміаку (82 % N).

В літературних джерелах були відсутні дані по отриманні найбільш затребуваних азотно-фосфорних розчинів. Для проведення досліджень було використано

найбільш доступну сировину: амоніачну воду $NH_3 \cdot H_2O$ та фосфорну кислоту і була створена установка та наведена на рис. 1.

Методика експерименту. Методика проведення експерименту наступна: фосфорна кислота (85 %) для експерименту поступає в збірник фосфорної кислоти 2, звідки відбувається її подальше дозування; аміачна вода (25 %) для експерименту поступає в збірник аміачної води 3, звідки відбувається її подальше дозування; аміак для експерименту зберігається та дозується з балонів 4 ємністю 20–50 дм³. Кожен з потоків сировини дозується вентиллями 5 та проходить через терморегулятори 6, де проходить підігрів до необхідної температури (318 К), після чого сировина потрапляє до реактора нейтралізатора 1. Аміачна вода та фосфорна кислота подаються в реактор нейтралізатор зверху, а аміак знизу для кращого контакту газової та

© А. С. Савенков, І. М. Рищенко, Л. В. Соловей, Т. Ю. Семенцова, 2018

рідинної фази, також в реакторі для уловлювання аміаку передбачено зрошення водою. Після реагування сировини з реактора виходить РКД та направляється до рН-метру 7 та електрохімічного аналізатора, де відбувається аналіз готового продукту. Готове РКД зберігається в збірнику 9. Методика експерименту була наступна. Приготовлені ваговим методом розчини гідрату аміаку і фосфорної кислоти, перемішували при відповідній температурі і вимірювали час, рН і склад розчинів та його температуру. Аналіз складу розчинів в молекулярному так і в іонному виконували калориметричеські, рН-потенціометричеські і аналітичними

методами згідно ДСТУ.

В процесі дослідження зміними були наступні параметри:

1. С H_3PO_4 – 70–85 % мас.;
2. С $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ = 25 % мас.;
3. Відношення $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{H}_3\text{PO}_4$ = 40÷60; 50÷50; 60÷40;
4. Температура, К: 293 – 298 – 303 – 308;
5. Інтенсивність перемішування Re 80–120–160–200;
6. Час взаємодії, сек: 1 – 2 – 3 – 4 сек.

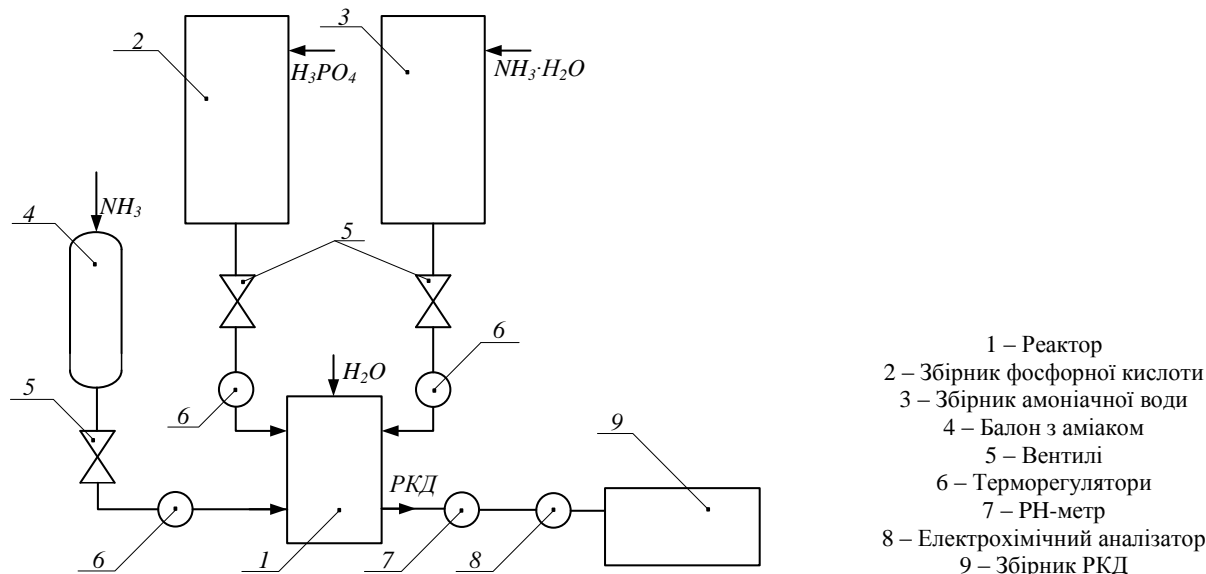


Рис. 1 – Принципова схема установки для лабораторних досліджень

В табл. 1 наведені експериментальні дослідження за наступними параметрами С (H_3PO_4) – 85 % мас.; С ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) = 12 і 25 % мас.; температура, К: 293 і 303; інтенсивність перемішування Re = 80.

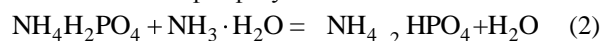
Таблиця 1 – Фрагмент експериментальних даних

Компоненти, кг	Варіант 1 293К, рН = 6	Варіант 2 303К, рН = 8
NH_3	25,2	12,5
H_3PO_4	48,22	26,5
H_2O	34,6	61,0
Рідка фаза		
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	1,07	0,071
H_2O	31,22	50,66
$\text{NH}_4_2\text{HPO}_4$	14,37	9,79
$\text{NH}_4_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,4	0,012
$\text{NH}_4_3\text{HP}_2\text{O}_7$	8,75	0,069
$\text{NH}_4_4\text{P}_2\text{O}_7$	1,03	0,382
Тверда фаза		
$\text{NH}_4_2\text{HPO}_4$	27,45	—
$\text{NH}_4_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	15,71	38,98

Ці дані можливо пояснити тим, що при досягнення рН до 2,5 відбувається реакція:



подальша нейтралізація до 5,5 призводить до отримання моноамонійфосфату:



При проведенні подальших серій експериментів, було встановлено, що при взаємодії з гідратом аміаку з підвищенням концентрації фосфорної кислоти та при інших рівних умовах коефіцієнт конверсії P_2O_5 змінюється. В зв'язку з цим було проведено дослід, метою якого є визначення оптимальної концентрації фосфорної кислоти для отримання РКД. Дослід проводили при постійній температурі 333 К та мольному співвідношенні $\text{NH}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 1$. Для дослідів брали кислоту різної концентрації. Данні експерименту наведені в таблиці 2.

На рис. 2 наведена залежність коефіцієнта конверсії P_2O_5 від концентрації фосфорної кислоти, згідно отриманих даних видно, що при збільшенні концентрації кислоти збільшується коефіцієнт конверсії, для подальшого проведення експерименту будемо вивчати фосфорну кислоту з концентрацією 85 %. З підвищенням температури в реакторі та при інших рівних умовах ступінь конверсії кислоти аміаком змінюється. В зв'язку з цим було проведено дослід метою якого є визначення оптимальної температури в реак-

торі отримання РКД. Дослід проводили при постійних концентраціях реагентів та мольному співвідношенні $\text{NH}_3:\text{P}_2\text{O}_5 = 1:1$. В досліді змінювали температуру в реакторі. Данні експерименту наведені в табл. 3.

На рис. 3 приведена залежність ступеня конверсії кислоти від температури в реакторі. З даних видно що при збільшенні температури до 343 К значно збільшується ступінь конверсії, в зв'язку з цим для подальшого проведення експерименту будемо підтримувати температуру в реакторі на рівні 343 К.

Для визначення складу готового добрива прово-

дили експеримент при таких умовах: температура в реакторі 343 К, концентрація фосфорної кислоти 85 %, концентрація аміачної води 25 %. Дані по експерименту наведені в табл. 4.

Залежність концентрації реагентів від часу реакції зображена на рис. 4–6.

Згідно отриманих теоретичних та експериментальних даних азотно-фосфорних розчинів, була розроблена схема одержання рідкого комплексного добрива 8:26, яка представлена на рис. 7.

Таблиця 2 – Данні експерименту по визначенню оптимальної концентрації фосфорної кислоти

Концентрація фосфорної кислоти, %	70	73	76	79	82	85
Коефіцієнт конверсії P_2O_5 , %	68,7	70,1	72,0	74,2	76,9	80,3

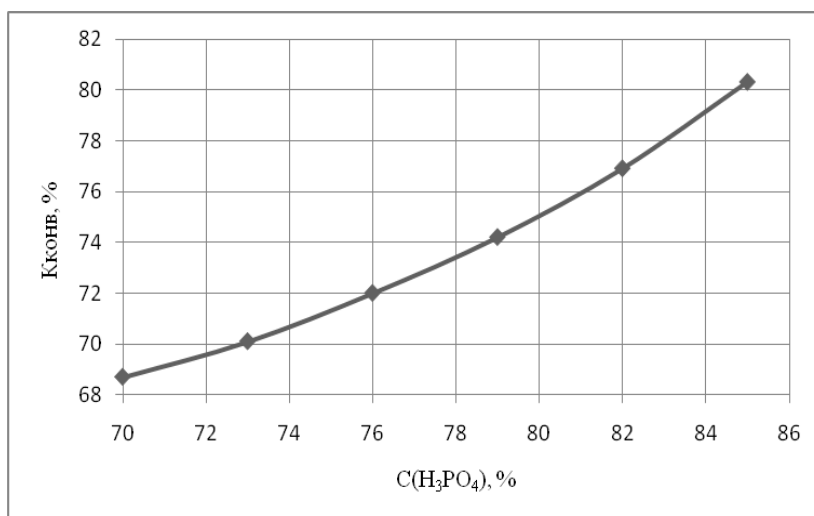


Рис. 2 – Залежність коефіцієнта конверсії P_2O_5 від концентрації фосфорної кислоти

Таблиця 3 – Данні експерименту по визначенню оптимальної температури в реакторі

Температури в реакторі, К	323	328	333	338	343	348
Коефіцієнт конверсії P_2O_5 , %	51,3	71,1	80,2	84,3	86,3	87,3

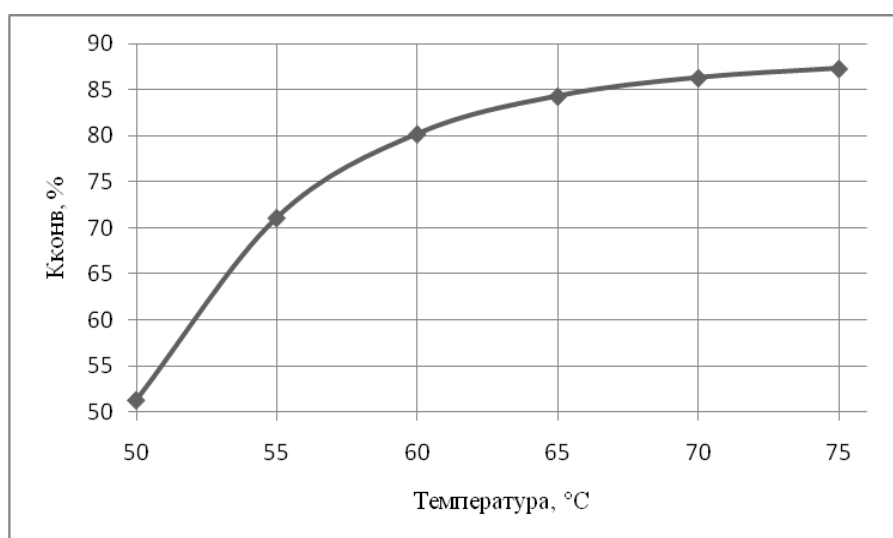


Рис. 3 – Залежність коефіцієнта конверсії P_2O_5 від температури в реакторі нейтралізаторі

Таблиця 4 – Значення концентрації компонентів

Компоненти, кг	Час реакції, с									
	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	
$\text{NH}_3(\text{r})$	8,48	4,20	2,08	1,02	0,49	0,23	0,1	0,03	0	
$\text{NH}_3(\text{p})$	8,7	4,31	2,14	1,05	0,51	0,24	0,10	0,03	0	
H_3PO_4	48,22	23,88	11,84	5,83	2,82	1,32	0,56	0,19	0	
H_2O	34,6	32,89	32,05	31,63	31,41	31,31	31,25	31,23	31,22	
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0	0,54	0,81	0,94	1,01	1,04	1,06	1,066	1,07	
$\text{NH}_4_2\text{HPO}_4$	0	21,11	31,54	36,76	39,37	40,68	41,33	41,66	41,82	
$\text{NH}_4_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0	7,93	11,85	13,81	14,79	15,28	15,53	15,65	15,71	
$\text{NH}_4_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0	0,20	0,30	0,35	0,38	0,39	0,395	0,398	0,4	
$\text{NH}_4_3\text{HP}_2\text{O}_7$	0	4,42	6,6	7,69	8,24	8,51	8,65	8,71	8,75	
$\text{NH}_4_4\text{P}_2\text{O}_7$	0	0,52	0,78	0,91	0,97	1,00	1,02	1,026	1,03	

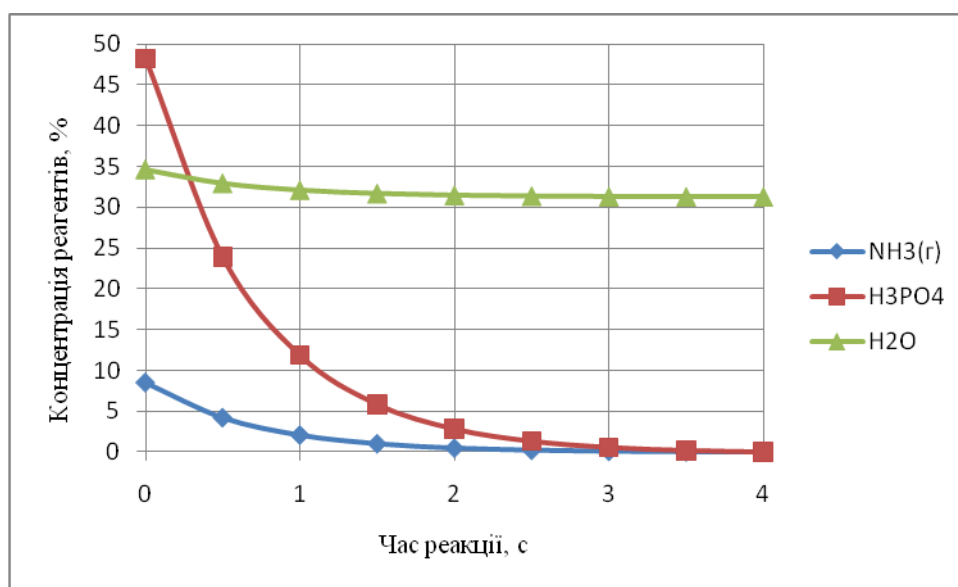


Рис. 4 – Залежність концентрації реагентів від часу реакції

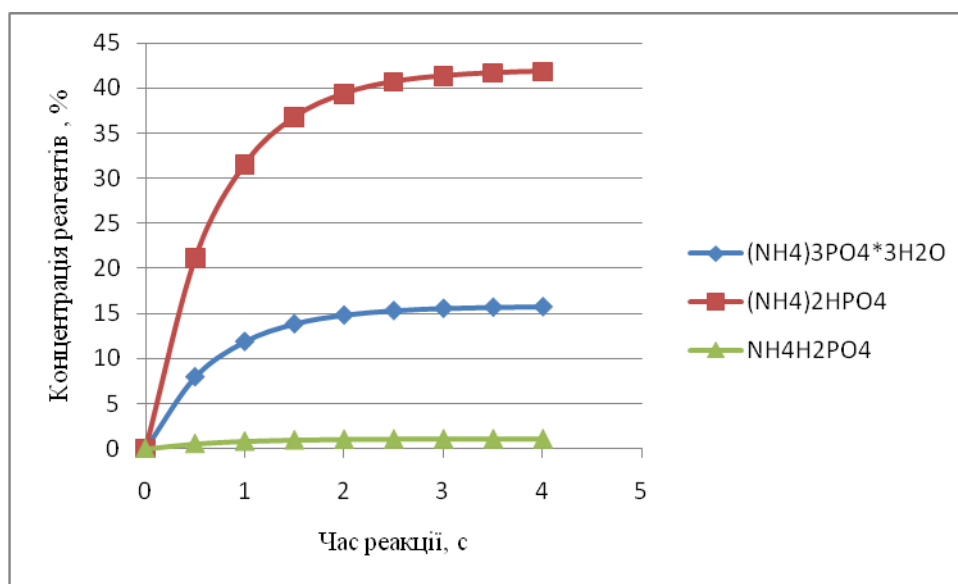


Рис. 5 – Залежність концентрації ортофосфатів амонію від часу реакції

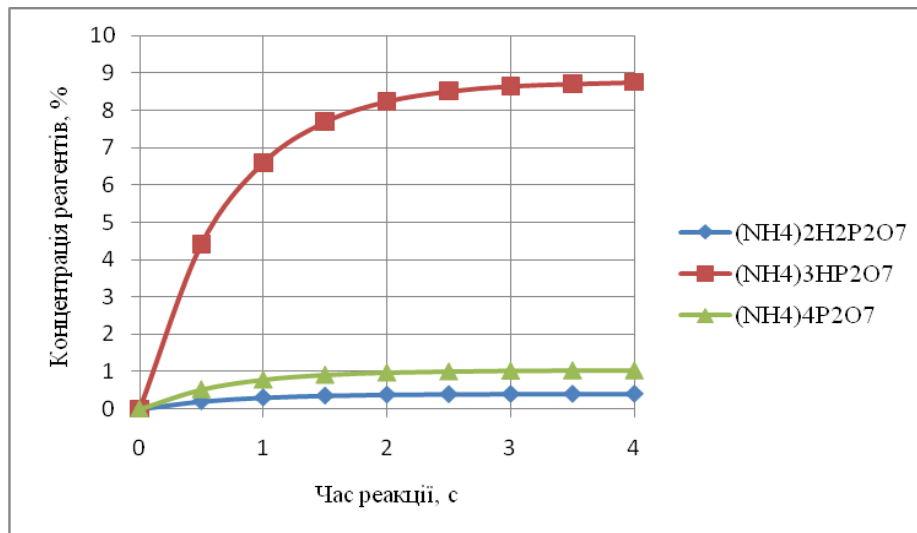


Рис. 6 – Залежність концентрації пірофосфатів амонію від часу реакції

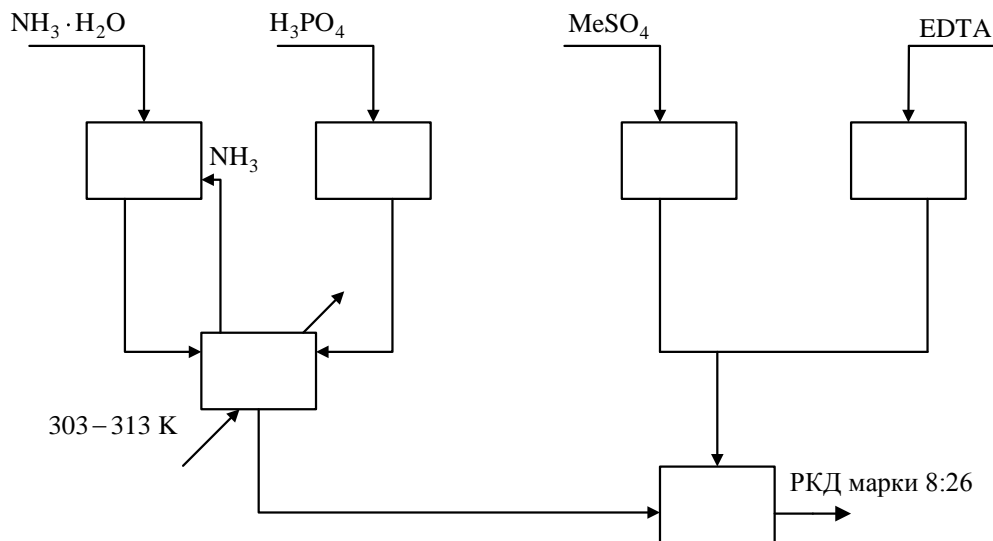


Рис. 7 – Схема одержання рідкого комплексного добрива марки 8:26.

Висновки. В даній роботі одержано:

1. Створена експериментальна установка для процесу отримання азотно-фосфорних розчинів, які є складовою частиною для рідких комплексних добрив. Встановлені механізми хімічних перетворень в системі: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$, і їх склад.

2. Визначено оптимальні технологічні параметри взаємодії гідрату амоніаку (25 %) з фосфорною кислотою (85 %) (температура процесу (343–373) К, мольне співвідношення (H) $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ (0,5–5) : 1, час взаємодії (3–4) сек., інтенсивність перемішування $N = 80$ об/хв. ($Re = 200$), та запропоновано схему з мікроелементами, яка дозволяє отримати низку рідких комплексних добрив за безвідходною технологією.

Список літератури

1. Власов П. К. Виробництво фосфоровмісних мінеральних добрив підприємствами України та їх використання в сільському господарстві / ред. Заречний В. Г. Суми: ВТД «Університетська книга», 2004. 189 с.
2. Кочетков В. Н. *Производство жидких комплексных удобрений*.

Москва: Химия, 1978. 239 с.

3. Кононов А. В., Стерлин В.Н., Евдокимова Л.И. Основы технологии комплексных удобрений. Москва: Химия, 1988. 320 с.
4. Пат. 200601422 Республика Беларусь, С05B 9/02 (2006.01). Жидкое комплексное удобрение с хелатными формами микроэлементов и способ его получения / Пироговская Г.В., Ляшенко И.В., Шакаль Б.Б.
5. Астрелін І. М., ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л. Л., ЛОБОЙКО О. Я. Технологія фосфорних добрив, кислот і солей: підручник. Харків: НТУ «ХПІ», 2011. 288 с.
6. Волошин М. Д. Технологія неорганічних речовин: підручник. Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2016. 354 с.
7. Рыщенко И. М., Вель М. В., Савенков А. С. Технологія NP-удобрения. Управление ионными равновесиями. Хім. пром. України, 2012, № 1. С. 43–46.
8. Рыщенко И. М., Вель М. В., Савенков А. С. NP-удобрения. Моделирование взаимосвязей «свойства-состав» в технологии. Хім. пром. України, 2011, №5. С. 73–79.

References(transliterated)

1. Vlasov P. K. *Vyrobnytstvo fosforovmisnykh mineral'nykh dobryv pidpryyemstvamy Ukrainy ta yikh vykorystannya v sil's'komu hospodarstvi* [Production of phosphorus-containing mineral fertilizers by Ukrainian enterprises and their use in agriculture] / red. Zarechny V. H. Sumy: VTD "Universytet's'ka knyha", 2004. 189 p.

2. Kochetkov V. N. Proizvodstvo zhidkikh kompleksnykh udobreniy. [Production of liquid complex fertilizers] Moskva: Khimiya, 1978. 239 p.
3. Kononov A. V., Sterlin V. N., Evdokimova L. I. Osnovy tekhnologii kompleksnykh udobreniy. [Bases of technology of complex fertilizers] Moskva: Khimiya, 1988. 320 p.
4. Pat. 200601422 Respublika Belarus', S05B 9/02 (2006.01). Zhidkoe kompleksnoe udobrenie s khelatnymi formami mikroedementov i sposob ego polucheniya [Liquid complex fertilizer with chelated forms of microelements and method for preparing it] / Pirogovskaya G. V., Lyashenko I. V., Shakal' B. B.
5. Astrelin I. M., Tovazhnyans'ky L. L., Loboiko O. Y. Tekhnolohiya fosfornykh dobryv, kyslot i soley: pidruchnyk. [Technology of phosphoric fertilizers, acids and salts] Kharkiv: NTU «KhPI», 2011. 288 p.
6. Voloshyn M. D. Tekhnolohiya neorhanichnykh rehovyn: pidruchnyk. [Technology of inorganic substances] Dniprodzerzhyns'k: DDTU, 2016. 354 p.
7. Ryshchenko I. M., Ved' M. V., Savenkov A. S. Tekhnologiya NP-udobreniya. Upravlenie ionnymi ravnovesiyami. [NP-fertilizer technology. Ion equilibrium control] Khim. prom. Ukraini, 2012, no.1. pp. 43–46.
8. Ryshchenko I. M., Ved' M. V., Savenkov A. S. NP-udobreniya. Modelirovanie vzaimosvyazey «svoystva-sostav» v tekhnologii. [NP-fertilizers. Modeling the relationship «property-composition» in technology]. Khim. prom. Ukraini, 2011, no.5. pp. 73–79.

Надійшла (received) 15.10.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Савенков Анатолій Сергійович (Савенков Анатолий Сергеевич, Savenkov Anatoliy Sergeevich) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії, професор кафедри Технології неорганічних речовин, каталізу та екології, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4164-1077>; e-mail: savenkov1943@gmail.com

Рищенко Ігор Михайлович (Рыщенко Игорь Михайлович, Ryshchenko Igor Mikhailovych), доктор технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії, директор навчально-наукового інституту хімічних технологій та інженерії, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9859-4510>; e-mail: ryshchenko@kpi.kharkov.ua

Соловей Людмила Валентинівна (Соловей Людмила Валентиновна, Solovey Ludmila Valentinovna), Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії, старший викладач кафедри Інтегрованих технологій, процесів та апаратів, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5308-6782>; e-mail: LudSoL@ukr.net

Семенцова Тетяна Юрійівна (Семенцова Татьяна Юрьевна, Sementsova Tatyana Yuryevna) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії, магістр кафедри Технології неорганічних речовин, каталізу та екології, м. Харків, Україна; e-mail: sementsova.tania@gmail.com