

# ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 66.067.12:661.333]+542.8

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2023.1/31>

**Золотарьова О.В.**

Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля

## ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗКЛАДАННЯ ФОСФОРВМІСНОЇ СИРОВИНИ МІНЕРАЛЬНИМИ КИСЛОТАМИ

*В науковій роботі розроблені методи дослідження, що мають експрес характер визначення потрібних речовин, і забезпечують високу точність і відтворюваність результатів; визначена швидкість розкладання апатитового концентрату азотною кислотою в залежності від концентрації, температури та часу її протікання; визначені кінетичні і активаційні параметри процесу азотнокислотного розкладання апатитового концентрату; досліджена розчинність кальційфосфатів, визначені можливі прийоми інтенсифікації кислотного розкладання апатитового концентрату; розроблена універсальна схема виробництва складних NPK-добрив з амідним азотом.*

*Розвиток тукової промисловості характеризується не тільки збільшенням кількості випущених добрив, розширенням їх асортименту, але й якісними перетвореннями.*

*В умовах ринкових відносин необхідне створення гнучкої технології виробництва складних NPK-добрив, що дозволяє здійснювати випуск різноманітних видів готового продукту з заданими властивостями на діючому обладнанні.*

*Для цього на початковому етапі необхідно відпрацювати технологію одержання складних добрив з регульованим складом з урахуванням діючого устаткування цехів з виробництва нітрофоски. Потім, при сприятливій матеріальній базі, перейти до створення нових виробництв з урахуванням досягнень науки та техніки.*

*Для реалізації цього напрямку необхідне знання не тільки макрокінетичних закономірностей процесу, а й визначення області протікання реакції, а також встановлення істиною кінетики.*

*З метою отримання цих відомостей необхідно розробити методи дослідження, що мають експрес характер визначення потрібних речовин, і забезпечують високу точність і відтворюваність результатів. Потім, вивчити швидкість розкладання апатитового концентрату азотною кислотою в залежності від концентрації, температури та часу її протікання; визначити кінетичні і активаційні параметри процесу азотнокислотного розкладання апатитового концентрату; вивчити розчинність кальційфосфатів, розглянути питання ретроградації фосфору та залежність розчинності кальційфосфатів від кислотності середовища; визначити можливі прийоми інтенсифікації кислотного розкладання апатитового концентрату; розробити універсальну схему виробництва складних NPK-добрив з регульованим складом.*

*Розроблено метод диференційованого визначення сильних кислот в їх суміші, в т.ч. в присутності іонів кальцію, в середовищі неводного розчинника в поєднанні з оригінальним прийомом посилення ступеня дисоціації фосфорної кислоти – введенням в аналізовану пробу дистильованої води;*

*За допомогою розроблених потенціометричних методів визначена швидкість розкладання апатитового концентрату азотною кислотою в інтервалі температур від 30 до 50°C, концентрації розкладального агента від 0,01 до 1,0 М і середнього розміру часток твердого реагенту від 0,05 до 1,6 мм. Встановлено:*

- в початковий момент часу – справжня швидкість реакції підпорядковується першому порядку, що пояснюється розкладанням мінеральних домішок в апатитовому концентраті;
- через 120с від початку дослідження швидкість даної реакції підпорядковується нульовому порядку за протоном.

*Розрахована і побудована діаграма розчинності кальційфосфатів і складу продукту в залежності від кислот, застосовуваних для розкладання, їх комбінацій і співвідношення  $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ .*

*Вивчення характеру розчинності сполук, що утворюються в процесі протікання реакції між апатитовим концентратом і кислотами, співвідношення кальцію до фосфору, кількісного співвідношення між кальцієм і сульфат-іоном, що забезпечує зв'язування кальцію в залежності від марки одержува-*

ного добрива показало можливість одержання комплексних мінеральних добрив без виведення з реакційної суміші баластного кальцію.

Досліджено можливість отримання комплексних NPK-добрив з амідним азотом. Показана доцільність введення в нейтралізовану пульпу 60%-вого розчину карбаміду. Показано, що використання карбаміду в якості азотовмісного компонента підвищує агрохімічну ефективність і термостабільність зразків в порівнянні зі звичайною нітрофоскою, що необхідно в цілях пожежної безпеки при виробництві продукту.

На підставі проведених досліджень були отримані лабораторні зразки комплексного добрива. Фізико-хімічними методами аналізу встановлено, що вміст у них фосфатів в водо- і цитраторозчинній формах добре узгоджується з результатами розрахунків і, отримані зразки добрива не схильні до явища дефлаграції.

**Ключові слова:** потенціометричні дослідження, фосфоровмісна сировина, мінеральні кислоти, інтенсифікація, термостабільність.

**Постановка проблеми.** В останні роки розвиток тукової промисловості характеризується не тільки збільшенням кількості вироблених добрив, розширенням їх асортименту, але й якісними перетвореннями. В області виробництва NPK-добрив на перший план висувуються проблеми підвищення вмісту поживних речовин в готовому продукті, поліпшення фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей добрив, розробки гнучкої технології отримання складних добрив на основі використання різних способів розкладання фосфоровмісної сировини. Альтернатива способів одержання складного добрива визначається економічними показниками та можливістю пристосування їх до існуючих методів виробництва. Асортимент NPK-добрив буде визначатися багатьма факторами: потребою сільського господарства, сировинними ресурсами, їх географічним розташуванням, ступенем економічності та прогресивності того чи іншого технологічного процесу, вимогами охорони навколишнього середовища від забруднення [1, с. 27].

Оцінюючи перспективи розвитку асортименту складних і комплексних добрив, доцільно зупинитися на тому, що мінеральні добрива, котрі випускаються в даний час, містять поживні речовини в формах, обґрунтованих агрохімією та фізіологією живлення рослин.

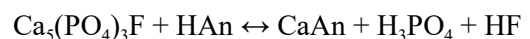
Необхідно взяти до уваги той факт, що внаслідок ерозії ґрунту щорічно втрачається така кількість елементів живлення рослин, яка дорівнює річному світовому виробництву мінеральних добрив. Тому поряд з розвитком виробництва добрив з високим вмістом в них поживних елементів, особливу увагу слід приділити підвищенню ефективності використання добрив. Для забезпечення оптимального розвитку рослин необхідно, щоб поживні речовини надходили в рослини в достатній кількості з самого початку й протягом усього вегетаційного періоду [2, с. 67]. Тому

здійснюються численні дослідження зі створення широкого асортименту добрив пролонгованої дії.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Проблеми дослідження розкладання фосфоровмісної сировини мінеральними кислотами та розробка технології одержання концентрованого NPK-добрива розглядалися у роботах Федюшкін Б. Ф., Почиталкіна І. А., Кобецької Н. Р. та інших вчених. Однак і сьогодні під час проведення експерименту, дана проблема викликає багато запитань.

**Постановка завдання.** Метою дослідження є розробка експрес-методу дослідження процесу кислотного розкладання апатитового концентрату з метою визначення макрокінетичних закономірностей процесу, а також області протікання реакції і встановлення істинною кінетики.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** У процесі одержання фосфорних добрив з використанням в якості вихідної фосфатної сировини (apatитового концентрату) одним з важливих моментів є контроль за його ступенем розкладання, тобто співвідношення масової частки розчинних фосфатів (в перерахунку на  $P_2O_5$ ) до їх загальної кількості, що вступила в процес. В даний час в літературі досить широко описані шляхи розкладання апатитового концентрату, в загальному вигляді цей процес описується рівнянням хімічної реакції:



в результаті чого одержують суміш азотної, фосфорної та плавикової кислот, що не прореагували, але повноту протікання реакції оцінюють за кількістю утвореної фосфорної кислоти.

Аналітично визначення вищевказаних форм фосфату проводиться, як правило, фотометричним методом, а за ним розраховується ступінь розкладання апатитового концентрату. Однак фотометричний метод визначення має ряд недоліків: трудомісткий і тривалий у виконанні, не враховує ступеня витрати кислоти, взятої на роз-

кладання мінеральної сировини та вплив домішок в реакційній суміші, не передбачає гальмування реакції, має досить велику похибку при високих ступенях конверсії.

Щоб уникнути зазначених труднощів були застосовані потенціометричні методи для вивчення процесу кислотного розкладання апатитового концентрату. Одним з яких є титрометричне визначення в неводному середовищі суміші кислот в пульпі, що одержують при кислотному розкладанні апатитового концентрату. Даний метод носить експрес-характер визначення, дає можливість одержання наочного зображення потенціометричних кривих, характерних для тієї чи іншої кислот. При титруванні точці еквівалентності кожної кислоти в досліджуваній суміші відповідає певне значення рН [3, с. 274].

Іншим потенціометричним методом є визначення досліджуваних іонів за допомогою іоноселективних електродів. Для встановлення залежності між потенціалом електрода та активністю або концентрацією визначуваних іонів будується емпірична калібрована крива. Експериментальні дані наносяться на папір з напівлогарифмічною сіткою, що дозволяє отримати в результаті лінійну залежність ( $E - I_{ga}$ ) з кутом нахилу, що залежать від заряду іона та властивостей електрода.

Визначення суміші кислот, одержуваної в результаті кислотного розкладання апатитового концентрату, можливо проводити шляхом потенціометричного автоматичного титрування, що дозволяє збільшити точність і скоротити час виконання аналізу.

Для проведення даного методу аналізу була використана автоматична потенціометрична установка, що складається з аналітичної чарунки з електродами і магнітною мішалкою, іономіру І-130, автоматичної бюретки для титрування і самописця.

В основу роботи потенціометричної лабораторної установки покладено метод об'ємно-аналітичного визначення різних речовин з автоматичною фіксацією точки кінця титрування.

Процес титрування полягає в наступному: до визначеного об'єму аналізованої проби поступово додається титрант до тих пір, поки кількість речовин в суміші не досягне еквівалентного співвідношення (кінця точки титрування), що фіксується за зміною величини рН розчину. На самописці здійснюється запис кривих титрування в диференціальній формі, що полегшує знаходження точки кінця титрування, таким чином виходить крива титрування в координатах об'єм розчину – показання іономіру.

Принцип автоматичного потенціометричного титрування в основі має пропорційність і синхронізацію запису зміни рН зі швидкістю подачі титранта та рухом діаграми на самописці [4, с. 208].

При потенціометричному титруванні для вимірювання рН середовища використовується пара електродів: індикаторний скляний ЕСЛ-43-07 – служить для перетворення активності іонів водню водних розчинів в значення електрорушійної сили; допоміжний ЕВЛ-1МЗ.1. – призначений для створення опорного потенціалу при роботі в парі з індикаторним електродом. Калібрування електродів перед роботою проводиться за стандартними буферним розчинам згідно з інструкцією, що додається до приладу.

#### **Методика виконання потенціометричного титрування**

Перед початком робіт, знімається калібрувальна крива для розрахунку коефіцієнта діаграми, з тим, щоб використовувати його в подальших розрахунках концентрації кислот, які знаходяться в аналізованій пробі. Для цього в вимірювальну чарунку заливається визначена кількість фіксаналу соляної кислоти концентрацією 0,1 Н, яку відтитрують робочим розчином титранту (гідроксиду натрію). Коефіцієнт діаграми включає в себе значення нормальності титранту.

Далі, після визначення коефіцієнта діаграми, в вимірювальну комірку вноситься наважка досліджуваних розчинів. В залежності від аналізованої проби на бланку діаграми викреслюються криві, що містять в собі від одного до трьох різких переходів рН. Температурна компенсація здійснюється за допомогою автоматичного термокомпенсатором марки ТКА-2.

Щоб уникнути утворення градієнтів концентрації аналізованої проби або титранту застосовується перемішування за допомогою магнітної мішалки.

#### **Методика іонометричного визначення концентрації протону без розділення суміші**

В застосовуваному іонометричному методі для розшифровки сигналів іоноселективних електродів використовується градувальний графік, який, відповідно до рівняння Нернста-Тюріна, представляє собою залежність величини потенціалу електрода від логарифма активності потенціалоутворюючого іона. Для його побудови були виміряні потенціали скляного електрода в рівноважних модельних розчинах, що містять іони  $H^+$  в кількостях, близьких до тих, які, ймовірно, існують при азотнокислотному розкладанні апатитового концентрату. Вихідний склад модельних розчинів представлений в табл. 1.

Таблиця 1  
Склад модельних розчинів для побудови градувального графіка

№ модельного розчину	1	2	3	4	5
Вихідні концентрації азотної кислоти, моль/л	0,01	0,001	0,05	0,005	0,5

З метою контролю ходу взаємодії апатитового концентрату з азотною кислотою в інтервалі температур 25-50°C, для скляного електрода були побудовані градувальні залежності при температурах 25, 30, 35, 40, 45, 50°C. Паралельні вимірювання потенціалів проводилися не менше 5 разів.

Градувальний графік для T = 25°C.

У табл. 2 наведені результати вимірювань потенціалів іоноселективних електродів в модельних розчинах і розраховані логарифми активностей потенціаловизначальних іонів.

Таблиця 2  
Результати вимірювання потенціалів іоноселективних електродів (скляний електрод)

№ модельного розчину	1	2	3	4	5
Логарифм активності, lgH <sup>+</sup>	-2,01	-1,64	-1,37	-1,06	-0,46
Середнє значення потенціалу (E), мВ	0,2952	0,3234	0,3412	0,3644	0,4064

У разі азотнокислотного розкладання фосфатної сировини, скляний електрод реєструє активність іонів водню в реакційній суміші в процесі динамічного переходу системи з простої в складну за складом. Іонметричне визначення концентрації протона проводилося при постійній іонній силі розчину. Різниця потенціалу, що виникає при вимірюванні рН реакційної суміші прямо пропорційна активності іонів водню [5, с. 689].

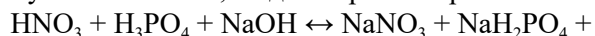
#### Роздільне визначення сильних мінеральних кислот в їх суміші потенціометричним титруванням

Сутність розробленої методики полягала в створенні модельної суміші та визначенні змісту кожної речовини, що знаходиться в ній. Наявність компонентів в суміші визначалася шляхом розкладання апатитового концентрату.

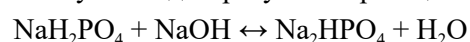
Моделювання кислотної витяжки здійснювалося приготуванням сумішей азотної та фосфорної, фосфорної та сірчаної, азотної, фосфорної та сірчаної кислот різних концентрацій. Після чого,

отримані суміші відтитрували розчином гідроксиду натрію в водному середовищі.

Визначення водних розчинів суміші сильних кислот простим титруванням не представляється можливим. У воді азотна кислота дисоціює без остачі. Значення константи дисоціації для фосфорної кислоти за першим ступенем дорівнює  $7,1 \cdot 10^{-3}$ , звідси очевидно, що ці кислоти відтитруються спільно, в один стрибок з рівняння:



Константа дисоціації  $\text{H}_3\text{PO}_4$  за другим ступенем дорівнює  $6,2 \cdot 10^{-8}$ . Оскільки, співвідношення значень констант дисоціації між першим і другим ступенями становить більше чотирьох порядків, необхідних для диференційованих стрибків титрування, то другий ступінь відтитрують за реакцією:

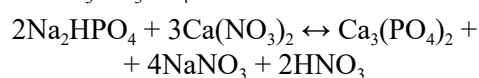


і буде давати самостійний стрибок.

Одним з можливих шляхів диференційованого визначення концентрації кислот в потенціометричному титруванні є метод заміни розчинника. Експериментально було встановлено, що при використанні різних розчинників найкращі результати отримані при титруванні в середовищі ацетону, діелектрична проникність якого в чотири рази менше, ніж у воді і становить 20 одиниць.

У середовищі диметилкетону отримали добре помітний стрибок титрування, відповідний азотній кислоті. Однак, внаслідок зменшення дисоціації фосфорної кислоти важко ідентифікувати стрибок, відповідний I-му ступеню дисоціації фосфорної кислоти, вона дає менш виражений перехід рН. Для підвищення роздільної здатності визначення  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , застосований метод заміни розчинника, що полягає у введенні в аналізовану суміш після повного відтитрування азотної кислоти деякої кількості води. Цей прийом дозволяє підвищити точність визначення за рахунок більш різкого стрибка титрування.

При моделюванні азотнокислотної витяжки спостерігалися відмінності в результатах титрування, що пояснюється зміною характеру реакції нейтралізації зі зростанням значень рН в присутності солей кальцію. Збільшення рН середовища супроводжується зменшенням розчинності солей кальцію. У початковий момент титрування взаємодія  $\text{HNO}_3$  і  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .



За реакцією видно, що виділяється вільна азотна кислота, яку в свою чергу, відтитрують спільно з II-м ступенем фосфорної кислоти, що є причиною спотворення картини титру-

вання. Щоб уникнути цього явища, були зроблені спроби замаскувати іони кальцію. З цією метою в модельну суміш вводили комплексоутворювальну сполуку – сульфат натрію. Експериментальним методом підібраний дворазовий надлишок сульфату натрію по відношенню до нітрату кальцію, це дозволило отримати чітко виражені переходи рН на потенціограмі.

Оскільки розкладання апатитового концентрату можливо здійснювати сумішшю сірчаної та фосфорної кислот виникає необхідність їх визначення в суміші. Сірчана кислота є сильною мінеральною кислотою, в воді вона за I-м ступенем дисоціює без остачі, за II-м ступенем значення константи дисоціації дорівнює  $1,15 \cdot 10^{-2}$ , отже, в водному середовищі вона відтитровується в один стрибок. Константа дисоціації  $H_3PO_4$  за першим ступенем дорівнює  $7,1 \cdot 10^{-3}$ , отже при одночасній присутності цих кислот в суміші сірчана кислота за обома ступенями та фосфорна кислота за I-ми ступенем відтитровується в один стрибок, другий ступінь  $H_3PO_4$  відтитровується в другому стрибку, що підтверджується експериментально.

Дослідження кінетики розкладання апатитового концентрату іонометричним методом із використанням скляного електроду

Початковою стадією одержання складних NPK-добрив є розкладання фосфорвмісного мінералу сильною кислотою. Незважаючи на наявну велику промислову практику отримання подібних добрив і незліченну кількість робіт, присвячених вивченню цієї тематики, питання про основні закономірності реакцій, що протікають в процесі переробки апатитового концентрату вивчений в недостатній мірі.

У даній роботі було проведено дослідження кінетики азотнокислотного розкладання апатитового концентрату. Для підвищення надійності та відтворюваності експериментальних даних за допомогою ситового аналізу були виділені 10 монофракцій твердого реагенту. Вивчення кінетики розкладання апатиту азотною кислотою проводили в реакційному обсязі 100 мл, маса наважки твердого реагенту склала 0,5 г; досліджували процес кислотного розкладання для 7 вихідних концентрацій азотної кислоти в інтервалі температур 30-50°C.

Для топохімічних реакцій, до яких відноситься азотнокислотне розкладання апатиту найбільш характерною є зовнішньодифузійна область протікання реакції, швидкість якої визначається, в основному, дифузиею речовини з об'єму рідкого реагенту до поверхні часток. Оскільки зазначена область протікання реакції є найбільш повільною з усіх можливих, то усунення зовнішньодифузій-

ного гальмування необхідно як для інтенсифікації промислових процесів, так і для вивчення механізму взаємодії кислот з твердими реагентами. Бажаного результату можна досягти організацією в реакційному об'ємі такого гідродинамічного режиму (підвищення критерію Рейнольдса), який би забезпечив мінімальну різницю концентрацій на поверхні частки апатиту і в об'ємі, а також мінімальну товщину дифузійного шару. В силу вищесказаного, неодмінною умовою для виходу в кінетичну область було створення інтенсивного перемішування, що забезпечує рівномірне підведення-відведення речовин в реакційному об'ємі.

#### Дослідження залежності розчинності кальцій фосфатів від різних факторів

Одним з найпоширеніших джерел фосфору для виробництва комплексних NPK-добрив є апатит, що містить в своєму складі найбільшу кількість цільового компонента з усіх доступних фосфорвмісних мінералів. Однак, при цьому в його складі знаходиться близько 40% кальцію, який в разі невиведення його з системи, є баластом в одержуваному добриві. У процесах отримання добрив, що використовують технології виведення кальцію в вигляді його сполук, сумарний вміст поживних речовин (N, P, K) може перевищувати 50%, однак ціна таких добрив значна. Добрива, що містять баластовий кальцій, набагато дешевші, але сума поживних компонентів при цьому, не набагато більше 30%.

Одним з основних завдань при отриманні фосфорних добрив є переведення фосфатів з фосфорвмісної сировини в розчинну або цитратно-розчинну форму. Більшість сполук, що містять кальцієві та фосфатні іони малорозчинні або нерозчинні у воді. Добуток розчинності монокальційфосфату ( $Ca(H_2PO_4)_2$ ) дорівнює  $1 \cdot 10^{-3}$ , дикальційфосфату ( $CaHPO_4$ ) –  $2,7 \cdot 10^{-7}$ , трикальційфосфату ( $Ca_3(PO_4)_2$ ) –  $2,0 \cdot 10^{-29}$ .

Розчинність кальційфосфатів має оборотний характер і, як для більшості солей, що гідролізуються, залежить від кислотності середовища. Чим менше значення константи дисоціації або добуток розчинності солі, тим більшою мірою кислотність середовища позначається на розчинності солі.

Крім того, розчинність фосфатів кальцію залежить від співвідношення концентрацій фосфатних іонів і іонів кальцію. В трикальційфосфаті теоретичне еквівалентне співвідношення  $Ca^{2+}$  до  $PO_4^{3-}$  становить 1,5, а в апатиті – 1,67.

Таким чином, варіюючи кислотність середовища і концентрацією іонів кальцію в розчині можна регулювати частку розчинної частини фосфатів (табл. 3).

Залежність розчинності кальційфосфатів від концентрації іонів кальцію та кислотності середовища

рН	Значення коефіцієнта $\alpha$					
	1,67	1,5	1,0	0,75	0,5	0,25
3,5	$1,55 \cdot 10^{-2}$	$1,65 \cdot 10^{-2}$	$2,12 \cdot 10^{-2}$	$2,52 \cdot 10^{-2}$	$3,22 \cdot 10^{-2}$	$4,88 \cdot 10^{-2}$
4,0	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$4,16 \cdot 10^{-3}$	$5,33 \cdot 10^{-3}$	$6,34 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$
4,5	$9,78 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$2,03 \cdot 10^{-3}$	$3,08 \cdot 10^{-2}$
5,0	$2,45 \cdot 10^{-4}$	$2,04 \cdot 10^{-3}$	$3,36 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$7,73 \cdot 10^{-2}$

Розраховуючи розчинність трикальційфосфату для умов амонізації пульпи, отриманої азотно-кислотним розкладанням апатиту знаходимо, що випадання осаду солі спостерігається при рН = 3,5-3,8. При здійсненні реакції нейтралізації кислотність середовища оцінюють, як правило, за значенням рН 10%-вого розчину амонізованої пульпи, тобто істинна величина водневого показника в суміші на одиницю менше. Однією з основних вимог до добрив є їх кислотно-основна нейтральність, тобто значення рН пульпи після нейтралізації продуктів кислотного розкладання апатиту повинна бути близько семи, на жаль, ця умова неможлива через можливість протікання реакції ретроградації фосфорних сполук, яка описується рівнянням:



Утворення нерозчинних солей можливо в тому випадку, якщо вміст утвореного кальційфосфатів перевищує їх розчинність [5, с. 723].

Розв'язання цієї нерівності для стехіометричного співвідношення реагентів і концентрації вихідної мінеральної кислоти 1 моль/л дає значення ступеня розкладання більш 0,99, а при застосуванні надлишку кислоти або її більш високої концентрації, величина  $X$  прагне до одиниці. Отже, за відсутності зовнішньодифузійних труднощів розкладання апатитового концентрату концентрованими мінеральними кислотами, що не утворюють нерозчинних сполук, протікає практично без остачі в кінетичній області.

Основним напрямом, що дозволяє знизити кислотність готового продукту (підвищити рН середовища на стадії амонізації пульпи) є зменшення концентрації іонів кальцію в суспензії після розкладання апатиту. В виробництві нітрофоски для досягнення цієї мети іони кальцію зв'язують в  $\text{CaSO}_4$ , розчинність якого не залежить від кислотності середовища.

На практиці, для забезпечення рівномірного введення аміаку в азотнокислотну витяжку застосовують каскад реакторів, в яких відбувається

поступове збільшення рН середовища до заданого значення, що дорівнює 4,5.

**Висновки.** Розроблено метод диференційованого визначення сильних кислот в їх суміші, в т.ч. в присутності іонів кальцію, в середовищі неводного розчинника в поєднанні з оригінальним прийомом посилення ступеня дисоціації фосфорної кислоти – введенням в аналізовану пробу дистильованої води;

За допомогою розроблених потенціометричних методів визначена швидкість розкладання апатитового концентрату азотною кислотою в інтервалі температур від 30 до 50°C, концентрації розкладального агента від 0,01 до 1,0 М і середнього розміру часток твердого реагенту від 0,05 до 1,6 мм. Встановлено:

- в початковий момент часу – справжня швидкість реакції підпорядковується першому порядку, що пояснюється розкладанням мінеральних домішок в апатитовому концентраті;
- через 120с від початку досліду швидкість даної реакції підпорядковується нульовому порядку за протоном.

Вивчення характеру розчинності сполук, що утворюються в процесі протікання реакції між апатитовим концентратом і кислотами, співвідношення кальцію до фосфору, кількісного співвідношення між кальцієм і сульфат-іоном, що забезпечує зв'язування кальцію в залежності від марки одержуваного добрива показало можливість одержання комплексних мінеральних добрив без виведення з реакційної суміші баластного кальцію.

Досліджено можливість отримання комплексних НРК-добрив з амідним азотом. Показана доцільність введення в нейтралізовану пульпу 60%-вого розчину карбаміду. Показано, що використання карбаміду в якості

азотовмісного компонента підвищує агрохімічну ефективність і термостабільність зразків в порівнянні зі звичайною нітрофоскою, що необхідно в цілях пожежної безпеки при виробництві продукту.

## Список літератури:

1. Технология фосфорных и комплексных удобрений / М. В. Андреев, А. А. Бродский, Ю. А. Забелешинский [и др.]; под ред. С. Д. Эвенчика. М.: Химия, 1987. 496 с.
2. Позин М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). Ч. 2. / М. Е. Позин. Л.: Химия, 1974. 768 с.
3. Эвенчик С. Д., Бродский А. А. Технология фосфорных и комплексных удобрений: учеб. Пособие. М.: Химия, 1987. 464 с.
4. Кочетков В.Н. Фосфоросодержащие удобрения. Справочник / В.Н. Кочетков. М.: Химия, 1982. 400 с.
5. Постников Н. Н. Термическая фосфорна кислота, соли и удобрения на ее основе / Н. Н. Постников. Л.: Химия, 1970. 1555 с.

**Zolotarova O.V. POTENTIOMETRIC STUDIES OF THE DECOMPOSITION OF PHOSPHORUS-CONTAINING MATERIALS BY MINERAL ACIDS**

*Research methods have been developed in the scientific work, which have an express nature of determining the necessary substances, and ensure high accuracy and reproducibility of the results; the rate of decomposition of apatite concentrate by nitric acid was determined, depending on the concentration, temperature and time of its flow; determined kinetic and activation parameters of the process of nitric acid decomposition of apatite concentrate; the solubility of calcium phosphates was studied, possible methods of intensification of acid decomposition of apatite concentrate were determined; a universal scheme for the production of complex NPK-fertilizers with amide nitrogen was developed.*

*The development of the fertilizer industry is characterized not only by an increase in the quantity of released fertilizers, an expansion of their assortment, but also by qualitative transformations.*

*In the conditions of market relations, it is necessary to create a flexible technology for the production of complex NPK-fertilizers, which allows the production of various types of finished products with specified properties on existing equipment.*

*For this, at the initial stage, it is necessary to work out the technology of obtaining complex fertilizers with an adjustable composition, taking into account the existing equipment of workshops for the production of nitrophosphate. Then, with a favorable material base, it is important to turn to the creation of new industries taking into account the achievements of science and technology.*

*In order to implement this direction, it is necessary to know not only the macrokinetic patterns of the process, but also the determination of the reaction area, as well as establishing the truth of the kinetics.*

*For obtaining this information, it is necessary to develop research methods that have an express nature of determining the necessary substances and ensure high accuracy and reproducibility of the results. Then, it is crucial to study the rate of decomposition of apatite concentrate by nitric acid depending on the concentration, temperature and time of its flow; to determine the kinetic and activation parameters of the process of nitric acid decomposition of apatite concentrate; to study the solubility of calcium phosphates, to consider the issue of retrogradation of phosphorus and the dependence of the solubility of calcium phosphates on the acidity of the environment; to determine possible methods of intensification of acid decomposition of apatite concentrate; to develop a universal scheme for the production of complex NPK-fertilizers with an adjustable composition.*

*A method of differential determination of strong acids in their mixture was developed, including in the presence of calcium ions, in the medium of a non-aqueous solvent in combination with the original technique of increasing the degree of dissociation of phosphoric acid, i.e. the introduction of distilled water into the analyzed sample.*

*Using the developed potentiometric methods, the rate of decomposition of apatite concentrate by nitric acid was determined in the temperature range from 30 to 50°C, the concentration of the decomposing agent from 0.01 to 1.0 M, and the average particle size of the solid reagent from 0.05 to 1.6 mm. It is installed:*

- at the initial moment of time - the true reaction rate is subject to the first order, which is explained by the decomposition of mineral impurities in the apatite concentrate;
- after 120s from the beginning of the experiment, the rate of this reaction is subject to the zero order of the proton.

*A diagram of the solubility of calcium phosphates and the composition of the product depending on the acids used for decomposition, their combinations and ratio  $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$  was calculated and constructed.*

*The study of the nature of the solubility of compounds formed during the reaction between apatite concentrate and acids, the ratio of calcium to phosphorus, the quantitative ratio between calcium and sulfate ion, which ensures the binding of calcium depending on the brand of the received fertilizer; showed the possibility of obtaining complex mineral fertilizers without removal of ballast calcium from the reaction mixture.*

*The possibility of obtaining complex NRK-fertilizers with amide nitrogen was investigated. The expediency of introducing a 60% urea solution into the neutralized pulp was shown. It was shown that the use of urea*

*as nitrogen-containing component increases the agrochemical efficiency and thermal stability of the samples in comparison with the usual nitrophosphate, which is necessary for the purposes of fire safety during the production of the product.*

*On the basis of the conducted research, laboratory samples of complex fertilizer were obtained. Physico-chemical methods of analysis established that the content of phosphates in water- and citrate-soluble forms is in good agreement with the results of calculations, and the obtained fertilizer samples are not prone to the phenomenon of deflagration.*

**Key words:** *potentiometric studies, phosphorus-containing materials, mineral acids, intensification, thermal stability.*