

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ АЗОТНО-ФОСФОРНИХ РОЗЧИНІВ

Савенков А.С., Семенцова Т.Ю.

НТУ «Харківський Політехнічний Інститут», м. Харків

Актуальною проблемою для України є розробка ефективних рідинних азотно-фосфорних добрив з мінімальними капітальними затратами [1]. Виробництво азотно-фосфорних добрив в рідкому виді дозволить підняти врожайність рослин спростити механізм внесення добрив в ґрунт та зменшити витрати на персонал, обладнання, будівлі [2].

На кафедрі хімічної технології речовин, каталізу та екології створено експериментальну установку для нейтралізації фосфорно-кислотних розчинів аміачною водою і проведено експериментальне дослідження процесу нейтралізації. Під час проведення експерименту вивчалися такі технологічні умови: зміну концентрацій фосфорної кислоти та аміачної води, перемішування реагентів, температура і час взаємодії.

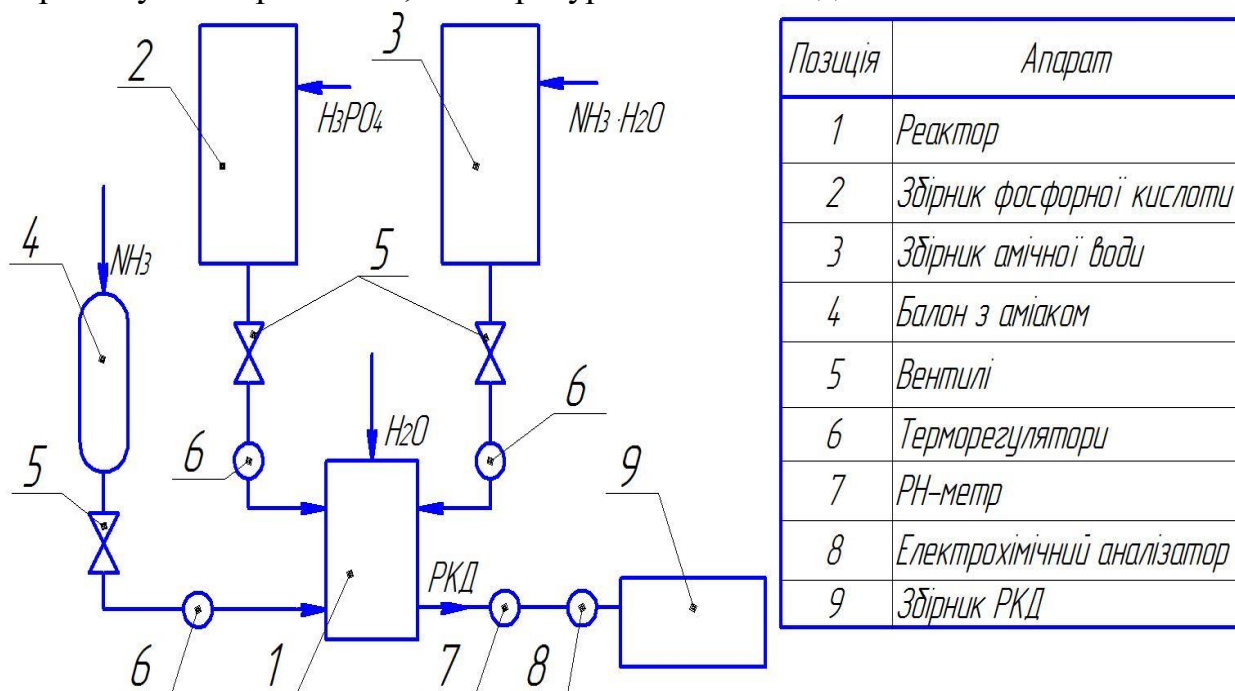


Рисунок 1 – Схема експериментальної установки

Параметри процесу: рН= 6,0-7,5; $T = 318-343$ К; $C(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 25\%$; $C(\text{H}_3\text{PO}_4) = 85\%$.

Експериментальними дослідженнями встановлені технологічні параметри взаємодії гідрату аміаку з фосфорною кислотою за температури процесу (343-373) К, мольне співвідношення (Н) $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ (0,5-5) : 1, час взаємодії 3-4 с, інтенсивність перемішування $\omega = 80-120$ об/хв. ($Re = 200-300$).

Фрагмент експериментальних даних наведено на рисунку 2.

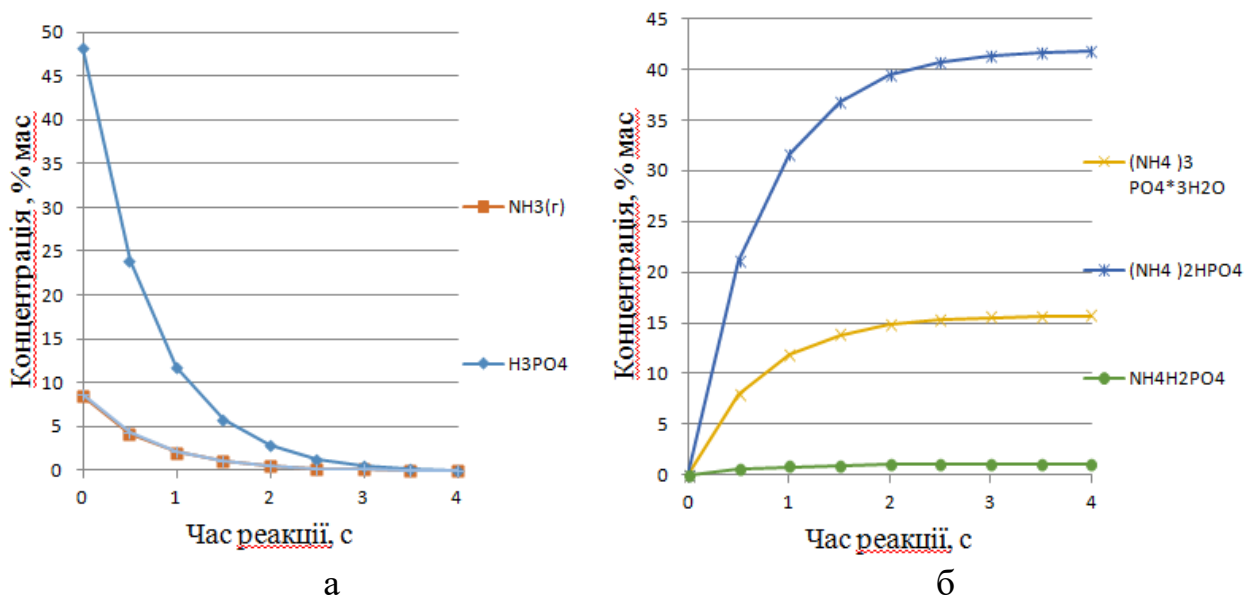
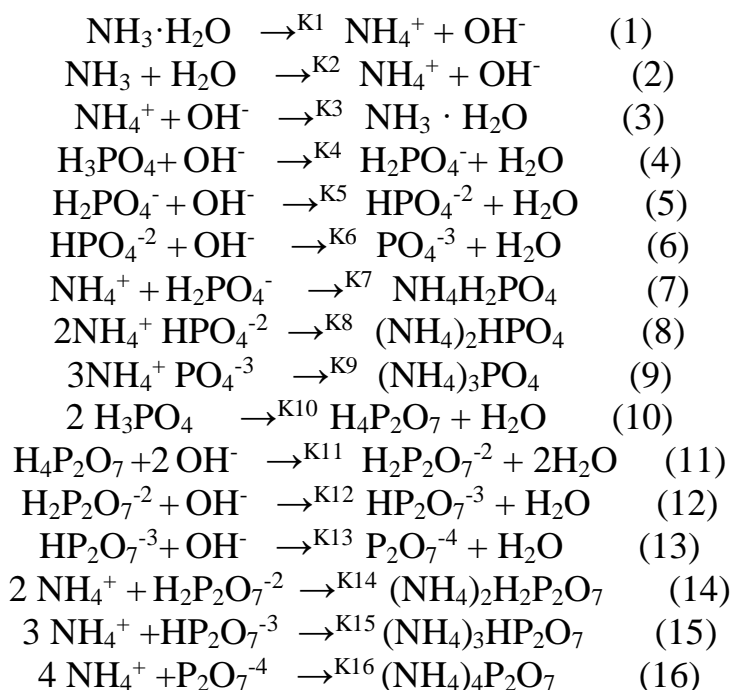


Рисунок 2 – Залежність зміни концентрації компонентів від часу реакції: а – початкових реагентів; б – утворення ортофосфатів амонію

Аналіз отриманих експериментальних даних дозволив запропонувати механізм процесу взаємодії в системі $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$:



Наведені хімічні рівняння (1-16) були використані для створення кінетичної моделі процесу нейтралізації. Використовуючи закон діючих мас для опису швидкості перебігу реакцій нейтралізації в системі та запропонований механізм і з урахуванням експериментальних даних було розроблено наступну систему кінетичних рівнянь (табл. 1):

Таблиця 1 – Система кінетичних рівнянь

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$x_1 \cdot x_2 \cdot K_2 - x_0 \cdot K_1$
NH_4^+	$x_0 \cdot K_1 - x_1 \cdot x_2 \cdot K_2 - x_1 \cdot x_5 \cdot K_6 - 2 \cdot x_1^2 \cdot x_6 \cdot K_7 -$ $3 \cdot x_1^3 \cdot x_4^3 \cdot x_7 \cdot K_8 - 2 \cdot x_1^2 \cdot x_{12} \cdot K_{13} - 3 \cdot x_1^3 \cdot x_{13} \cdot K_{14}$ $- 4 \cdot x_1^4 \cdot x_{14} \cdot K_{15} + x_4 \cdot x_{18} \cdot K_{16}$
OH^-	$x_0 \cdot K_1 - x_1 \cdot x_2 \cdot K_2 - x_2 \cdot x_3 \cdot K_3 - x_2 \cdot x_5 \cdot K_4$ $- x_2 \cdot x_6 \cdot K_5 - 2 \cdot x_2^2 \cdot x_{11} \cdot K_{10} - x_2 \cdot x_{12} \cdot K_{11} -$ $x_2 \cdot x_{13} \cdot K_{12} + x_4 \cdot x_{18} \cdot K_{16}$
H_3PO_4	$-2 \cdot x_3^2 \cdot K_9 - x_2 \cdot x_3 \cdot K_3$
H_2O	$x_3^2 \cdot K_9 + x_2 \cdot x_6 \cdot K_5 + x_2 \cdot x_3 \cdot K_3 + x_2 \cdot x_5 \cdot K_4 +$ $2 \cdot x_2^2 \cdot x_{11} \cdot K_{10} + x_2 \cdot x_{12} \cdot K_{11} + x_2 \cdot x_{13} \cdot K_{12} -$ $x_4 \cdot x_{18} \cdot K_{16} - 3 \cdot x_1^3 \cdot x_4^3 \cdot x_7 \cdot K_8$
H_2PO_4^-	$x_2 \cdot x_3 \cdot K_3 - x_1 \cdot x_5 \cdot K_6 - x_2 \cdot x_5 \cdot K_4$
HPO_4^{2-}	$x_2 \cdot x_5 \cdot K_4 - x_2 \cdot x_6 \cdot K_5 - x_1^2 \cdot x_6 \cdot K_7$
PO_4^{3-}	$x_2 \cdot x_6 \cdot K_5 - x_1^3 \cdot x_4^3 \cdot x_7 \cdot K_8$
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$x_1 \cdot x_5 \cdot K_6$
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$x_1^2 \cdot x_6 \cdot K_7$
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	$x_1^3 \cdot x_4^3 \cdot x_7 \cdot K_8$
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$x_3^2 \cdot K_9 - x_2^2 \cdot x_{11} \cdot K_{10}$
$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$	$x_2^2 \cdot x_{11} \cdot K_{10} - x_2 \cdot x_{12} \cdot K_{11} - x_1^2 \cdot x_{12} \cdot K_{13}$
$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$	$x_2 \cdot x_{12} \cdot K_{11} - x_2 \cdot x_{13} \cdot K_{12} - x_1^3 \cdot x_{13} \cdot K_{14}$
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$x_2 \cdot x_{13} \cdot K_{12} - x_1^4 \cdot x_{14} \cdot K_{15}$
$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$x_1^2 \cdot x_{12} \cdot K_{13}$
$(\text{NH}_4)_3\text{HP}_2\text{O}_7$	$x_1^3 \cdot x_{13} \cdot K_{14}$
$(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$	$x_1^4 \cdot x_{14} \cdot K_{15}$
NH_3	$-x_4 \cdot x_{18} \cdot K_{16}$

де $K_1 \dots K_{16}$ – константи швидкості процесу нейтралізації фосфорної кислоти для реакцій (1-16) відповідно.

$x_0 \dots x_{18}$ – кількість моль: x_0 – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, x_1 – NH_4^+ , x_2 – OH^- , x_3 – H_3PO_4 , x_4 – H_2O , x_5 – H_2PO_4^- , x_6 – HPO_4^{2-} , x_7 – PO_4^{3-} , x_8 – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, x_9 – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, x_{10} – $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, x_{11} – $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, x_{12} – $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, x_{13} – $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$, x_{14} – $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, x_{15} – $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, x_{16} – $(\text{NH}_4)_3\text{HP}_2\text{O}_7$, x_{17} – $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, x_{18} – NH_3 .

Систему кінетичних рівнянь вирішували чисельним методом пакета MathCad і визначались зміни концентрацій компонентів, ступені перетворення і константи швидкостей. Значення констант швидкостей наступні: $K_1=4,38$; $K_2=0,4$; $K_3=18,3$; $K_4=12,1$; $K_5=5,6$; $K_6=0,58$; $K_7=13,4$; $K_8=6,2$; $K_9=2,03$; $K_{10}=0,68$; $K_{11}=1,54$; $K_{12}=0,1$; $K_{13}=0,89$; $K_{14}=10,2$; $K_{15}=3,8$; $K_{16}=4,12$.

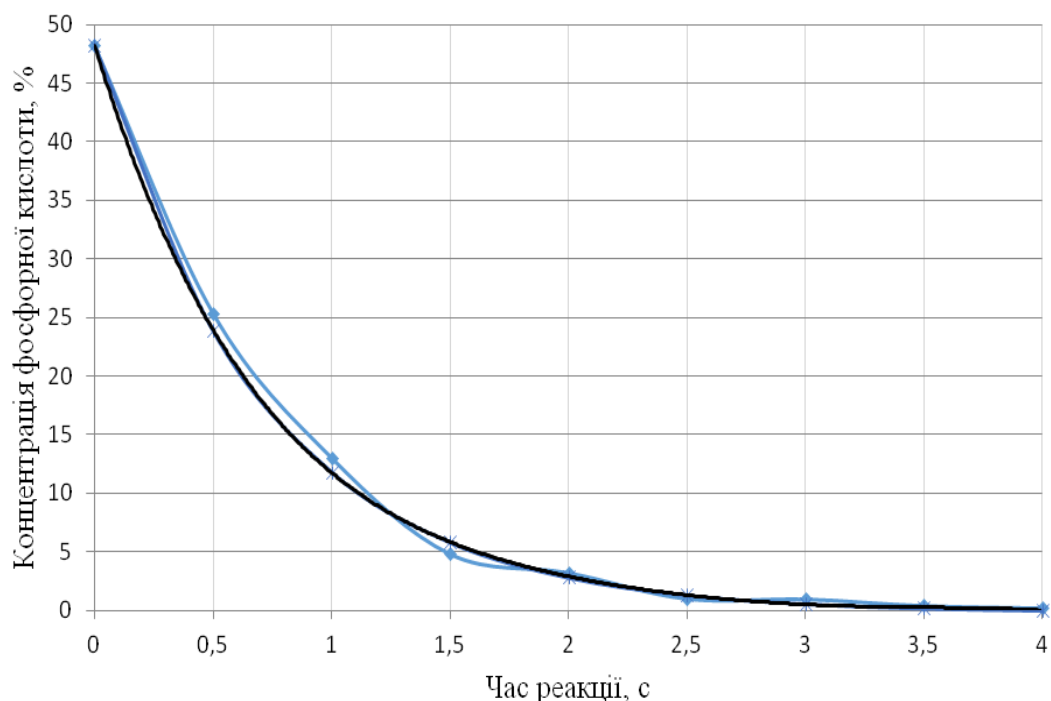


Рисунок 3 – Залежність зміни концентрації фосфорної кислоти від часу реакції. (Точки – експериментальні дані, лінія – розрахунок по моделі)

Адекватність запропонованої кінетичної моделі експериментальним даним наведена на рисунку 3. З графіку видно, що фосфорна кислота майже повністю нейтралізується амонійною водою за 3-4 с. Похибка розрахунків складає 1-2%. Створена кінетична модель дозволяє розрахувати технологічні параметри отримання рідких азотно-фосфорних добрив ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_3\text{HP}_2\text{O}_7$). Рідке добриво містить, % мас: N – (8-9) і P_2O_5 – (26-28).

[1] Астрелін І. М. Технологія фосфорних добрив, кислот і солей: підручник/ І.М. Астрелін, Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, О. Я. Лобойко та ін. – Харків: НТУ «ХПІ», 2011. – 288 с.

[2] А.С. Савенков, И.М. Рыщенко, И.С. Белогур. Исследование процесса нейтрализации азотно-кислотных растворов из низкосортных фосфоритов Хімічна промисловість України. Київ: "ДІА". – 2016. – №3/4. – С. 74-80.