

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

Вакал Сергій Васильович

Прим. № \_\_\_\_

УДК 502.13:504.5:631.4:661.632 (043.5)

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**НАУКОВО-ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ СТВОРЕННЯ НОВИХ ЕКОЛОГІЧНО**  
**БЕЗПЕЧНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ВИРОБНИЦТВ**  
**ФОСФОРОВМІСНИХ ДОБРИВ**

21.06.01 – екологічна безпека

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

---

Науковий консультант – Мальований Мирослав Степанович, доктор технічних наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України

Суми – 2018

## АНОТАЦІЯ

**Вакал С. В. Науково-теоретичні основи створення нових екологічно безпечних технологічних процесів виробництва фосфоровмісних добрив. –** Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.01 «Екологічна безпека». – Сумський державний університет Міністерства освіти і науки України, Суми, 2018.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню науково-прикладної проблеми розроблення та впровадженню технології виробництва екологічно безпечних добрив на основі низькоякісної фосфатної сировини вітчизняних та закордонних родовищ для збалансованого екологічно безпечного землеробства.

На основі системного аналізу розроблена стратегія нових екологічно безпечних технологій фосфоровмісних добрив, що забезпечують раціональне використання природних ресурсів, дотримання форматів запобігання шкідливому впливу на довкілля.

Проведено системні дослідження складу і властивостей вітчизняної та закордонної фосфатної сировини і фізико-хімічних методів її перероблення; за результатами токсиколого-гігієнічних і екологічних досліджень зразків закордонних фосфоритів обґрунтовані критичні показники їх безпечності в Україні: кадмію, свинцю, арсену та ефективної питомої активності природних радіонуклідів.

Процеси кислотного розкладання фосфатної сировини адаптовано для одержання екологічно безпечних фосфоровмісних NP- та NPK-добрив із закордонних фосфоритів; опрацьована технологія одержання екологічно безпечного суперфосфату амонізованого з добавкою гумату натрію.

Досліджено одержання складних добрив безкислотним методом шляхом агломерації українських зернистих фосфоритів напівсухим способом; вивчено високий вміст  $P_2O_5$  засв у фосфоритному борошні, що дозволяє використовувати його

як самостійне добриво. Для об'єктивного оцінювання якості використаної теплової енергії технічною системою у виробництві амонізованого суперфосфату кислотним методом та РК-добрива безкислотним методом був складений ексергетичний баланс виробництва і оцінена ефективність кожної стадії; обґрунтована ефективність безкислотного методу.

Розроблено гнучку технологічну схему одержання фосфоровмісних складних добрив; доведено економічну та екологічну ефективність запропонованих технологій.

За результатами агрохімічних та екологічних досліджень фосфоровмісних добрив із вітчизняної та закордонної сировини визначено їх вплив на агрохімічні показники родючості ґрунту, якість сільськогосподарської продукції та оцінено вміст важких металів у ґрунтах та рослинницькій продукції.

Практична значущість роботи підтверджена результатами промислових випробувань розроблених екологічно безпечних технологій перероблення закордонних і вітчизняних фосфоритів в амонізований суперфосфат і у складні мінеральні добрива кислотним і безкислотним способами; трьома деклараційними патентами України, трьома патентами на корисну модель і актами впровадження у виробничий і навчальний процеси.

**Ключові слова:** екологічна безпека, фосфати, гумати, ексергетичний аналіз, добрива, еколого-економічна ефективність.

## SUMMARY

***Vakal S. Scientific and theoretical basis for the creation of new environmentally safe technological processes of production of phosphorus fertilizers. – Qualification scientific work on the rights of the manuscript.***

Thesis for the academic degree of the Doctor of Engineering Science. Specialty – 21.06.01 – Ecological safety.– Sumy State University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Sumy, 2018.

Dissertation is devoted to solving the scientific-applied problem of the development and introduction of the environmentally sound fertilizers production technologies based on low-quality phosphate raw materials of domestic and foreign deposits for balanced safe agriculture.

On the basis of a system analysis of a strategy of new environmentally safe technologies of phosphate fertilizers ensuring the rational use of natural resources, the observance of formats to prevent harmful effects on the environment was developed.

A systematic research of composition and properties of domestic and foreign raw phosphates and physico-chemical methods of its processing was carried out; their critical safety indicators in Ukraine: cadmium, plumbum, arsenic and effective specific activity of natural radionuclides were justified by the results of toxicological and hygienic and environmental studies of samples of foreign phosphorite.

Acid decomposition of phosphate raw materials processes was adapted to produce environmentally safe phosphorus NP- and NPK-fertilizers from foreign phosphate; the technology for production of ecologically safe ammoniated superphosphate with addition of sodium humate was worked out.

The obtaining of compound fertilizer by acid-free method by Ukrainian grainy phosphates semi-dry agglomeration was explored; the high content of  $P_2O_5$  assim in phosphate flour was studied, that can be used as an independent fertilizer. In order to objectively assess the quality of the used thermal energy by technical system in the production of ammoniated superphosphate by acid method and PK-fertilizer by acid-free method the exergy balance of production was compiled and the effectiveness of each stage was evaluated; the effectiveness of acid-free method was proved.

A flexible technological scheme of the phosphorus compound fertilizer was developed; economic and ecological efficiency of the proposed technologies was proved.

According to the results of agrochemical and environmental studies of phosphate fertilizers with domestic and foreign raw materials their impact on the agro-chemical soil

fertility indicators, the quality of agricultural products was defined and the content of heavy metals in soils and crop production was evaluated.

The practical significance of the work was confirmed by the results of industrial tests of developed environmentally sound technologies for processing of foreign and domestic phosphates in ammoniated superphosphate and compound fertilizers by acidic and acid-free methods, three declarative patents of Ukraine, three patents for utility model and introduction acts in the manufacturing and training processes.

**Keywords:** ecological safety, phosphate, humates, exergy analysis, fertilizer, ecological and economic efficiency.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

**Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:**

### Розділи в монографіях

1. Оптимальные конструкции полочных аппаратов. Расчёт полочного пневмокласификатора для разделения фосфоритов / Н. П. Юхименко, С. В. Вакал, Н. П. Кононенко [и др.] // Аппараты взвешенного слоя : монографія. – Суми : Собор, 2003. – 175 с.

2. Вакал С. В. Виробництво фосфоровмісних добрив підприємствами України та їх використання в сільському господарстві / В. Г. Заречений, Е. О. Карпович, С. В. Вакал [та ін.] : монографія. – Суми : Університетська книга, 2004. – 189 с.

3. Ассортимент фосфатно-тукової продукції України та шляхи його розширення. Органо-мінеральні добрива / С. В. Вакал, І. М. Астрелін, М. О. Трофименко [та ін.] // Сучасний стан фосфатно-тукової промисловості України : монографія. – Суми : Собор, 2005. – 80 с.

**Статті у фахових наукових виданнях з переліку МОН України**

4. Воробьёва И. П. Перспектива развития фосфорных удобрений в Украине / И. П. Воробьёва, В. Г. Зареченный, С. В. Вакал // Хімічна промисловість України. – 2001. – № 2. – С. 3–5.
5. Сравнительный анализ фосфорсодержащих минеральных удобрений, производимых на химических предприятиях Украины и Белоруссии / В. Г. Заречений, С. В. Вакал, Т. В. Карпенко [та ін.] // Вісник Сумського державного університету. Серія: Технічні науки. – 2002. – № 9. – С. 140–144.
6. Пляцук Л. Д. Екологічне обґрунтування вибору сировини для вітчизняного виробництва мінеральних добрив / Л. Д. Пляцук, С. В. Вакал, І. О. Трунова // Вісник Сумського державного університету. Серія: Технічні науки. – 2003. – № 3. – С. 136–138.
7. Трунова І. О. Екологічні аспекти використання північно-африканських фосфоритів / І. О. Трунова, С. В. Вакал // Вісник Сумського національного аграрного університету. Серія: Механізація та автоматизація виробничих процесів. – 2003. – Вип. 10. – С. 259–263.
8. Заречений В. Г. Кадмій у фосфорвмісних мінеральних добривах / В. Г. Заречений, С. В. Вакал // Хімічна промисловість України. – 2003. – № 6. – С. 18–20.
9. Сирийские фосфориты. Особенности переработки на удобрения / Э. А. Карпович, А. Н. Кий, С. В. Вакал [и др.] // Хімічна промисловість України. – 2004. – № 2. – С. 35–39.
10. Хариков А. М. Физико-химические свойства и кинетические исследования алжирских фосфоритов в качестве альтернативного источника сырья для производства аммонизированного суперфосфата / А. М. Хариков, Н. Н. Нишпоренко, С. В. Вакал // Вісник Черкаського Державного технологічного університету. – 2004. – № 4 – С. 109–115.
11. Вакал С. В. Розробка екологічно доцільних добрив на основі вітчизняних фосфоритів / С. В. Вакал // Вісник Сумського національного аграрного

університету. Серія: Механізація та автоматизація виробничих процесів. – 2004. – Вип. 11. – С. 112–115.

12. Вакал С. В. Современное состояние промышленности минеральных удобрений / С. В. Вакал, Е. В. Скрыльник // Вісник Сумського національного аграрного університету. Серія: Механізація та автоматизація виробничих процесів. – 2005. – Вип. 11. – С. 45–54.

13. Пляцук Л. Д. Методы переработки природных фосфатов / Л.Д. Пляцук, С. В. Вакал, Н. И. Андриенко // Вісник Сумського державного університету. Серія Технічні науки. – 2006. – № 5. – С. 108–115.

14. До питання про використання осадів стічних вод, як сировини для отримання органо-мінерального добрива / В. І. Тошинський, С. В. Вакал, Н. В. Ракша, Т. І. Печенко // Вісник НТУ «Харківський політехнічний інститут» : збірник наукових праць. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків : НТУ «ХПІ», 2006. – № 43. – С. 59–65.

15. Апатитовый концентрат из руды Кропивненского титано-апатитового месторождения. Перспектива использования в отрасли минеральных удобрений / Э. А. Карпович, А. Е. Золотарёв, С. В. Вакал [и др.] // Хімічна промисловість України. – 2007. – № 4. – С. 30–34.

16. Вакал С. В. Еколого-економічні аспекти застосування органо-мінеральних добрив / С. В. Вакал // Хімічна промисловість України. – 2008. – № 1. – С. 46–48.

17. Юхименко Н. П. Аммонизированный суперфосфат. Основные направления энергосбережения при классификации и охлаждении / Н. П. Юхименко, С. В. Вакал // Хімічна промисловість України. – 2009. – № 6. – С. 50–52.

18. Вакал С. В. Визначення теплових ефектів реакцій процесу кислотного розкладання алжирських фосфоритів / С. В. Вакал // Вісник Сумського національного аграрного університету. Серія: Механізація та автоматизація виробничих процесів. – 2010. – Вип. 1. – С. 95–99.

19. Будьонний О. П. Дослідження і розробка технології одержання амофосу із алжирських фосфоритів / О. П. Будьонний, С. В. Вакал // Вісник Сумського державного університету. Серія: Технічні науки. – 2010. – № 3. – Т. 1. – С. 163–166.

20. Юхименко Н. П. Пути и методы рациональной переработки зарубежных фосфоритов / Н. П. Юхименко, С. В. Вакал // Екологічна безпека. – 2011. – № 2 (12). – С. 59 – 62.

21. Юхименко Н. П. Производство сульфата алюминия. Эксергетические аспекты снижения энергозатрат / Н. П. Юхименко, С. В. Вакал // Хімічна промисловість України. – 2011. – № 4. – С. 45–49.

22. Производство аммонизированного суперфосфата. Эксергетические аспекты снижения энергозатрат / Н. П. Юхименко, Э. А. Карпович, С. В. Вакал [и др.] // Хімічна промисловість України. – 2012. – № 5. – С. 55–63.

23. Вакал В. С. Фосфоромісні мінеральні добрива. Вітчизняна фосфатна сировина для їх виробництва / В. С. Вакал, С. В. Вакал // Хімічна промисловість України. – 2013. – № 1. – С. 36–39.

24. Проблема тяжелых металлов при производстве и использовании фосфоромісных минеральных удобрений (на примере кадмия, свинца, арсена) / Т. О. Яструб, В. В. Кірсенко, С. В. Вакал [та ін.] // Медицина праці. – 2013. – № 3 – С. 8–11.

25. Вакал С. В. Концепція створення екобезпечних мінерально-органічних добрив із використанням як сировини відходів виробництва та місцевих природних ресурсів / С. В. Вакал, М. С. Мальований // Науковий вісник НЛТУ України. – 2016. – Вип. 26.3. – С. 269–273.

**Статті у наукових періодичних виданнях інших держав та виданнях, які  
індексуються наукометричною базою даних Scopus**

26. Вакал С. В. Исследование процесса концентрирования фосфорной кислоты, полученной из фосфоритов Каратау / С. В. Вакал, Э. А. Карпович, Х. Х. Тургумбаева // Химический журнал Казахстана. – 2013. – № 1. – С. 104–109.

27. Формирование местной сырьевой базы на основе техногенных отходов Жамбылского региона / Х. Х. Тургумбаева, Т. И. Бейсекова, С. В. Вакал [и др.] // Химический журнал Казахстана. – Алматы, 2013. – № 2. – С. 151–157.



28. Вакал С. В. Исследование минералогического и химического состава и физико-химических свойств фосфатного сырья Ближнего Востока и Северной Африки / С. В. Вакал // Научно-технический журнал «Мир серы N, P и K». – Москва : ОАО «НИУИФ», 2013. – № 2. – С. 25–28.

29. Тургумбаева Х. Х. Исследование и разработка технологии получения сложных фосфорсодержащих удобрений на основе алжирских фосфоритов / Х. Х. Тургумбаева, С. В. Вакал // Химический журнал Казахстана. – Алматы, 2014. – № 1. – С. 156–166.

30. Qualitative indexes of apatite concentrate of ukrainiantitanium-apatite deposits / S. Vakal, J. Adamenko, B. Chivanov [et al.] // Buletin științific al universității de nord din baia mare, SERIA D, Exploatări Miniere Prepararea Substanțelor Minerale Utile Metalurgie Neferoasă Geologie și Ingineria Mediului. – Indexat ProQuest, EBSCO, 2013. – Vol. XXVII, No. 1. – P. 109–116.

31. Development of ammophos production technology from algerian phosphorites / S. Vakal, E. Karpovych, M. Malyovannyi [et al.] // Chemistry & chemical technology. – 2014. – Vol. 8. – Issue 1. Chemical Technology. – P. 89–92.

32. Yukhimenko N. The exergy analysis of energy efficiency of the technology of granulated phosphorus-potassium fertilizers / N. Yukhimenko, S. Vakal // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2016. – № 5/6 (83). – С. 4–10.

### **Статті в інших наукових виданнях**

33. Перспективы развития фосфорных удобрений в Украине / И. П. Воробьева, В. Г. Зареченный, С. В. Вакал [и др.] // Техничко-экономический анализ производства фосфорсодержащих удобрений, кормовых фосфатов, серной кислоты, технических солей и неорганических пигментов за 2000 год : сборник. – Сумы : АОЗТ «Арсенал-Пресс», 2001. – С. 56–58.

34. Вакал С. В. Физико-химические показатели минеральных удобрений, разработанных Сумским ГОСНИИ МИНДИП / С. В. Вакал, Т. В. Карпенко, Н. А. Король // Техничко-экономический анализ производства фосфорсодержащих

удобрений, кормовых фосфатов, серной кислоты, технических солей и неорганических пигментов за 2002 год. – Сумы : Арсенал-Пресс, 2004. – С. 43–67.

35. Юхименко Н. П. Пути и методы рациональной переработки зарубежных фосфоритов / Н. П. Юхименко, С. В. Вакал // Техничко-економический анализ производства фосфорсодержащих удобрений, кормовых фосфатов, серной кислоты, технических солей и неорганических пигментов за 2003 год : сборник. – Сумы : АОЗТ «Арсенал-Пресс», 2004. – С. 40–46.

### **Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:**

36. Зареченный В. Г. Разработка гибких технологий производства фосфорсодержащих удобрений / В. Г. Зареченный, С. В. Вакал // Вдосконалення процесів та апаратів хімічних та харчових виробництв (ІССЕ-99) : тези доповідей Х Міжнародної конференції. – Львів, 1999. – С. 119–120.

37. Юхименко Н. П. Уменьшение пылегазовых выбросов в производстве гранулированных минеральных удобрений / Н. П. Юхименко, С. В. Вакал // Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов : материалы научно-технической конференции. – Харьков, 1999. – С. 166–167.

38. Трохименко М. О. Розробка технологій одержання екологічно доцільних добрив для підприємств галузі / М. О. Трохименко, С. В. Вакал // Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин: збірка наукових праць міжнародної науково-практичної конференції. – Черкаси : Вертикаль, 2004. – С. 9–10.

39. Карпович Э. А. Промышленные испытания одного варианта безотходного производства комплексных удобрений / Э. А. Карпович, С. В. Вакал, А. В. Силич // Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов, Казантип 2005 : сборник научных статей XIII Международной научно-практической конференции. – Харьков : ГП УкрНТИЦ «Энергосталь», 2005. – т. II. – С. 252–253.

40. Вакал С. В. Получение минеральных удобрений с гуматом натрия / С. В. Вакал, Е. В. Скрыльник // Гуминовые кислоты и фитогормоны в растениеводстве : материалы международной конференции, Київ, 12 – 16 июня 2007 г. – К., 2007. – С. 105–106.

41. Вакал С. В. Еколого-економічна ефективність застосування органо-мінеральних добрив / С. В. Вакал // Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення : збірник наукових статей III Міжнародної науково-практичної конференції. – Алушта, 2007. – Т. 2. – С. 281–284.

42. Вакал С. В. Современное состояние промышленности фосфорсодержащих удобрений / С. В. Вакал // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин : збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету. – Дніпродзержинськ, 2008. – Вип. 2(10). – С. 33–36.

43. Vakal S. The study of the processes of concentration of phosphoric acid derived from Karatauphosphorite / S. Vakal / International Conferenece «Modern Challenges and Decisions of Globalization», 15, July 2013. – New York, 2013. – P. 196–198.

44. Вакал С. В. Екологічна безпека виробництва та застосування добрив на основі вітчизняної фосфатної сировини / С. В. Вакал, М. С. Мальований // Екогеофорум-2017. Актуальні проблеми і іновачії : матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, 22 – 25 березня 2017 р. – Івано-Франківськ, 2017. – С. 119.

#### **Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:**

45. Спосіб одержання комплексного добрива : деклараційний патент України № 48573 А / І. П. Воробйова, В. Г. Заречений, С. В. Вакал [та ін.]; № 2001106994; заявл. 15.10.2001 ; опубл. 15.08.2002, Бюл. № 8.

46. Спосіб одержання складних добрив 5:11:11 : деклараційний патент України № 51441 А / Е. О. Карпович, І. П. Воробйова, С. В. Вакал [та ін.] ; № 2002042588 ; заявл. 02.04.2002 ; опубл. 15.11.2002, Бюл. 11.

47. Спосіб одержання складного добрива : деклараційний патент України № 62255 А / Е. О. Карпович, В. Г. Заречений, В. С. Вакал [та ін.] ; № 2003021314 ;

заявл. 13.02.2003 ; опубл. 15.12.2003, Бюл. 12.

48. Спосіб одержання комплексного органо-мінерального добрива : корисна модель № 57307 / С. В. Вакал, О. Є. Золотарьов, Е. О. Карпович, [та ін.] ; № u201007730 ; заявл. 21.06.2010 ; опубл. 25.02.2011, Бюл. 4.

49. Спосіб одержання гранульованого сульфату амонію : корисна модель № 88126 / А. В. Савчук, Є. А. Філонов, С. В. Вакал [та ін.] ; № a200903412 ; заявл. 09.04.2009 ; опубл. 25.04.2014, Бюл.14.

50. Спосіб одержання гранульованого хлористого калію : корисна модель № 104504 / А. В. Савчук, Є. А. Філонов, С. В. Вакал [та ін.] ; № u201505604 ; заявл. 08.06.2015 ; опубл. 10.02.2016, Бюл. 3.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ ВИМІРЮВАНЬ, СКОРОЧЕНЬ.....	19
ВСТУП.....	25
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ. ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВИРОБНИЦТВА ТА ВИКОРИСТАННЯ ФОСФОРОВМІСНИХ ДОБРІВ В УКРАЇНІ.....	34
1.1 Сучасний стан екологічної безпеки ґрунтів країни.....	34
1.1.1 Моніторинг забезпечення фосфором та фосфатними добривами сільського господарства України .....	35
1.1.2 Екологічні аспекти застосування добрив .....	39
1.2 Способи переробки фосфатів.....	45
1.2.1 Пряма переробка «бідних» фосфоритів.....	47
1.2.2 Безкислотна переробка.....	47
1.2.3 Кислотний розклад .....	48
1.2.4 Нетрадиційні методи залучення до переробки та застосування «бідних» фосфатів.....	50
1.3 Стан промисловості фосфорних добрив в Україні.....	52
1.4 Технологічні аспекти виробництва мінеральних добрив .....	54
1.5 Асортимент фосфатно-тукової продукції України та проблеми його розширення .....	56
1.5.1 Фосфоровмісні мінеральні добрива .....	59
1.5.2 Органічні добрива.....	61
1.5.3 Характеристика органічної сировини.....	63
1.5.3.1 Торф.....	65
1.5.3.2 Буре вугілля .....	67
1.5.3.3 Лігніти .....	67
1.5.3.4 Лігнін.....	68
1.5.4 Хімічна характеристика гумінових кислот .....	68

	14
1.5.5 Екстракція ГК.....	72
1.5.6 Механізм взаємодії гумінових речовин та мінеральних компонентів ґрунту.....	72
1.5.7 Органо-мінеральні добрива .....	74
1.6 Постановка задач дослідження .....	79
<b>РОЗДІЛ 2 ОБ’ЄКТИ ТА МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕНЬ. ЕКОЛОГО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ АНАЛІЗ ПЕРСПЕКТИВНОЇ ФОСФАТНОЇ СИРОВИНИ .....</b>	<b>81</b>
2.1 Стратегія нових екологічно безпечних технологій фосфоровмісних добрив, що забезпечують раціональне використання природних ресурсів, дотримання форматів запобігання шкідливого впливу на довкілля та життєдіяльності людини.....	81
2.2 Оцінка мінералогічного і хімічного складу, фізико-хімічних властивостей та споживчих властивостей фосфатної сировини України.....	84
2.2.1 Апатит-ільменітові родовища.....	85
2.2.2 Рідкометально-апатитове родовище .....	86
2.2.3 Титан-апатитові родовища.....	87
2.2.4 Фосфоритна сировина .....	98
2.3 Дослідження мінералогічного складу та фізико-хімічних властивостей фосфатної сировини Близького Сходу та Північної Африки.....	110
2.4 Характеристика вихідної сировини для одержання гумінових кислот...	123
2.5 Еколого-технологічні проблеми виробництва мінеральних добрив .....	124
2.6 Методики експериментальних досліджень. Методи аналізу, адаптовані до умов досліджень .....	126
2.6.1 Методика проведення кінетичних експериментів.....	126
2.6.2 Експериментальні дослідження процесу одержання суспензії гумату натрію .....	131
2.6.3 Методика проведення експериментальних досліджень процесу одержання екологічно безпечних добрив.....	132
Висновки та узагальнення до розділу 2 .....	134

РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ПРОЦЕСІВ РОЗКЛАДАННЯ АЛЖИРСЬКИХ ФОСФОРИТІВ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ АМОНІЗОВАНОГО СУПЕРФОСФАТУ ПОТОКОВИМ МЕТОДОМ .....	136
3.1 Розрахунок теплових ефектів процесу розкладання алжирських фосфоритів .....	138
3.2 Експериментальні дослідження і обговорення їх результатів .....	143
3.2.1 Дослідження процесу розкладання фосфориту за температури ~ 325 К.....	144
3.2.2 Дослідження процесу розкладання фосфориту за температури ~ 348 К.....	147
3.2.3 Дослідження процесу розкладання фосфориту за температури ~ 370 К.....	149
3.3 Визначення енергії активації найповільнішої реакції процесу розкладання.....	157
Висновки та узагальнення до розділу 3 .....	160
РОЗДІЛ 4 РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ СКЛАДНИХ ФОСФОРОВМІСНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРІВ.....	161
4.1 Дослідження і розробка екологічно безпечної технології одержання амофосу із алжирських фосфоритів .....	161
4.2 Дослідження і розробка екологічно безпечної технології одержання NPK-добрива марки 14:14:14 із алжирських фосфоритів .....	171
4.3 Дослідження і розробка екологічно безпечної технології одержання NPK-добрива марки 15:15:15 із алжирських фосфоритів .....	181
4.4 Розробка гнучкої екологічно безпечної технологічної схеми одержання гранульованого NPK- добрива.....	196
4.5. Одержання екологічно безпечних гуміфікованих орґано-мінеральних добрив.....	197
4.5.1 Експериментальні дослідження процесу одержання суспензії гумату натрію .....	199

4.5.2 Розробка екологічно безпечної технології одержання органо-мінерального добрива з добавкою гумату натрію.....	202
Висновки та узагальнення до розділу 4 .....	204
<b>РОЗДІЛ 5 РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ФОСФОРОВМІСНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРІВ БЕЗКИССЛОТНИМ МЕТОДОМ.....</b>	<b>206</b>
5.1. Розробка технології одержання екологічно доцільних NP-добрив безкислотним методом .....	206
5.2 Розробка технології одержання екологічно доцільних РК-добрив безкислотним методом .....	212
5.3 Розробка технології одержання екологічно доцільних NPK-добрив бескислотним методом .....	215
5.4 Енергетичні аспекти енерговитрат у виробництві фосфоровмісних добрив.....	218
5.4.1 Ексергетична оцінка енергоефективності технології одержання амонізованого суперфосфату.....	218
5.4.2 Ексергетична оцінка енергоефективності технології одержання гранульованих фосфорно-калійних добрив. ....	229
5.4.3 Зіставлення енергетичних витрат виробництва фосфорно-калійних добрив і амонізованого суперфосфату. ....	235
Висновки та узагальнення до розділу 5 .....	237
<b>РОЗДІЛ 6 ДОСЛІДЖЕННЯ АГРОЕКОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЕКОЛОГІЧНО ДОЦІЛЬНИХ ДОБРІВ.....</b>	<b>239</b>
6.1 Агрохімічна ефективність фосфорного добрива «суперфосфат гранульований амонізований» .....	239
6.1.1 Вплив суперфосфату амонізованого на агроекологічні показники родючості ґрунту.....	240
6.1.2 Вплив суперфосфату амонізованого на формування врожайності сільськогосподарських культур.....	240



6.1.3	Вплив суперфосфату амонізованого на якість сільськогосподарської продукції.....	242
6.1.4	Вплив суперфосфату амонізованого на нагромадження мікроелементів і важких металів в ґрунтах і рослинній продукції. ..	244
6.1.5	Економічна ефективність використання суперфосфату амонізованого .....	245
6.2	Агроекологічна ефективність фосфорного добрива «Агрофоска».....	247
6.3	Агроекологічна ефективність фосфатних добрив, які модифіковані гуматами натрію .....	252
6.3.1	Агроекологічна ефективність органо-мінерального добрива «Гуміагрофос».....	252
6.3.2	Агроекологічна ефективність мінеральних добрив з гумітами	255
6.4	Агроекологічна ефективність комбінованих мінеральних добрив «Мозаїк марки NPK» .....	258
6.4.1	Ефективність комбінованих мінеральних добрив «Мозаїк NPK марки А» на різних типах ґрунтів .....	260
6.4.2.	Агроекологічна ефективність комбінованих мінеральних добрив «Мозаїк NPK марки Б» на різних типах ґрунтів.....	263
6.4.3	Агроекологічна ефективність комбінованих мінеральних добрив «Мозаїк NPK марки В» на різних типах ґрунтів .....	266
6.4.4	Біологічна активність ґрунту за внесення нових видів добрив	267
	Висновки та узагальнення до розділу 6 .....	269
<b>РОЗДІЛ 7 ПРОМИСЛОВІ ВИПРОБУВАННЯ ОДЕРЖАННЯ ЕКОЛОГІЧНО ДОЦІЛЬНИХ ФОСФОРОВМІСНИХ ДОБРИВ.....</b>		<b>271</b>
7.1	Проведення промислових випробувань переробки алжирського фосфориту на суперфосфат амонізований .....	271
7.1.1	Проведення промислових випробувань технології переробки алжирського фосфориту марки «В».....	272
7.1.2	Проведення промислових випробувань технології переробки алжирського фосфориту марки «Д».....	278

7.1.3 Промислові випробування технології NPK добрива марки 6:11:11 .....	279
7.1.4 Дослідно-промислові випробування технології гумосуперфосфату .....	281
7.2 Проведення промислових випробувань з одержання амофосу.....	284
7.3 Впровадження технології NPK - добрива марки 14:14:14 з використанням устаткування виробництва амофосу .....	287
7.4 Впровадження технології NPK - добрива марки 15:15:15.....	295
7.5 Проведення промислових випробувань з впровадження технології NP – добрива марки «Гранфос – СА» напівсухим способом .....	300
7.6 Проведення промислових випробувань з впровадження технології РК добрива марки 17:6 напівсухим способом .....	306
7.7 Визначення еколого-енерго-економічного ефекту запропонованих технічних рішень при виробництві екологічно безпечних добрив.....	312
Висновки та узагальнення до розділу 7 .....	319
ВИСНОВКИ.....	321
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	325
ДОДАТКИ.....	352

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ ВИМІРЮВАНЬ, СКОРОЧЕНЬ

### Умовні позначення, символи

N-добрива – азотні добрива;

NP-добрива – азотно-фосфорні добрива;

PK-добрива – фосфорно-калійні добрива;

NK-добрива – азотно-калійні добрива;

NPK-добрива – азотно-фосфорно-калійні добрива;

$N_{60}P_{60}K_{60}$  – дози внесення в ґрунт діючої речовини (60 кг азоту, 60 кг фосфору у перерахунку на  $P_2O_5$  та 60 кг калію у перерахунку на  $K_2O$ );

R – хімічний елемент;

Bq – одиниця виміру активності радіоактивного джерела (Бк);

G – стехіометрична потреба в сульфатній кислоті, кг у перерахунку на 100%  $H_2SO_4$ /т фосфориту;

C – концентрація, %;

$dC/dt$  – швидкість реакції;

K – константа швидкості реакції, не залежить від  $\tau$ ;

$\tau$  – час, с;

$\Delta_i$  – реальна приведена концентрація водорозчинної  $P_2O_5$  повільної реакції, %;

$\tau_{\infty} \approx \infty$ , %;

k – константа швидкості повільної реакції на відрізок часу від  $\tau_n$  до  $\tau_i$ ;

$\Delta_n$  – концентрація водорозчинної  $P_2O_5$  на початку прояву повільної реакції, %;

M – маса, кг;

$K_{засв.}$  – частка засвоюваної форми  $P_2O_5$ , %;

$K_{в.р.}$  – частка водорозчинної форми  $P_2O_5$ , %;

k – константа швидкості реакції,  $год^{-1}$ ;

T – абсолютна температура, K;

R = 8,314 - універсальна газова постійна, Дж/(моль·K);

$E$  – енергія активації, постійна для даної реакції, Дж/моль;

$C$  – постійна інтегрування;

$E_{\text{пульп}}$  – ексергія основних потоків, Дж;

$m$  – кількість компонента (поток), кг;

$c$  – питома теплоємність компонента, Дж/(кг·К);

$e$  – питома ексергія компонента, Дж/кг;

$i$  – ентальпія речовини в кінці фазового переходу;

$s$  – питома ентропія речовин в кінці фазового переходу;

$i_0$  – ентальпія речовини в умовному стані відліку (на початку процесу, перед спрямуванням в апарат, наприклад, пара перед подачею в реактор);

$s_0$  – питома ентропія речовини в умовному стані відліку (на початку процесу, перед спрямуванням в апарат, наприклад, пара перед подачею в реактор);

$i_{ж}$  – ентальпія конденсату пари (якщо це газ (повітря), ентальпія на вході в апарат), Дж/кг;

$i_n$  – ентальпія вихідної пари (якщо це газ (повітря), ентальпія на виході з апарату), Дж/кг;

$Q$  – кількість тепловтрат, Дж;

$W$  – водяний еквівалент технологічного потоку, Дж;

$G_2$  – кількість гарячого потоку, кг;

$G_x$  – кількість холодного потоку, кг;

$c_2$  – теплоємність гарячого потоку, Дж/(кг·К);

$c_x$  – теплоємність холодного потоку, Дж/(кг·К);

$P_{вх}$  – тиск, Па;

$\eta_e$  – ексергетичний ККД;

$E_{np}$  – прихід ексергії з технологічними потоками в апарат, Дж;

$E_{pac}$  – витрата ексергії з технологічними потоками з апарату, Дж;

$E_{nom}$  – втрати ексергії, Дж.

## Скорочення

- а. ф. – алжирський фосфорит;
- БГС – барабанний гранулятор-сушарка;
- в. р. – водорозчинний;
- в. ч. – вагова частина;
- ВДПСМД – Вінницьке державне підприємство складних мінеральних добрив;
- вільн – вільний;
- ВМ – важкі метали;
- ГДВ – гранично допустимий викид;
- ГДК – гранично допустима концентрація.
- ГК – гумусові кислоти;
- ГР – гумінові речовини;
- Д. р. – діюча речовина;
- ДАФ – діамоній фосфат;
- ДУ «ІГ та МЕ ім. О. М. Марзєєва АМН України – Державна установа «Інститут гігієни та медичної екології ім. О. М. Марзєєва Академії медичних наук України»;
- ЕФК – екстракційна ортофосфатна кислота;
- заг – загальний;
- засв – засвоюваний;
- ЛК<sub>50</sub> – середньосмертельна концентрація в повітрі, що викликає загибель 50 % піддослідних тварин при інгаляційній дії токсичної речовини при певній експозиції (стандартна 2-4 години) та визначеному терміні подальшого спостереження;
- м. ч. – масова частина;
- НІР – найменша істотна різниця, яка характеризує достовірність досліду;
- НІУІФ – Науково-дослідний інститут добрив та фунгіцидів ім. проф. Самойлова;
- НІЦ – науково-інженерний центр;
- ННЦ ІГА ім. О. Н. Соколовського – Національний науковий центр «Інститут ґрунтознавства та агрохімії» ім. О. Н. Соколовського;
- ОМД – органо-мінеральні добрива;

РКД – рідкі комплексні добрива;  
СБГ – сушильні барабанні гранулятори;  
СГБ – сушильний грануляційний барабан;  
СФК – суперфосфорна кислота;  
т. ф. – туніський фосфорит;  
УААН – Українська академія аграрних наук;  
Ф. в. – фізична вага;

### Формули та назви хімічних сполук

Mg – Магній;  
Cl – Хлор;  
Cu – Купрум;  
Zn – Цинк;  
Sr – Стронцій;  
F – Флуор;  
As – Арсен;  
Cd – Кадмій;  
Pb – Плюмбум;  
Co – Кобальт;  
S – Сульфур;  
Mn – Манган;  
P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – фосфор (V) оксид;  
SiO<sub>2</sub> – силіцій (IV) оксид;  
SO<sub>3</sub> – сульфур (VI) оксид;  
CO<sub>2</sub> – карбон (IV) оксид (вуглекислий газ);  
H<sub>2</sub>O – гідроген оксид (вода);  
Na<sub>2</sub>O – натрій оксид (натр);  
K<sub>2</sub>O – калій оксид;  
MgO – магній оксид;

CaO – кальцій оксид (негашене вапно);  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ферум (III) оксид;  
FeO – ферум (II) оксид;  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – алюміній оксид;  
CrO<sub>2</sub> – хром (IV) оксид;  
TiO<sub>2</sub> – титан (IV) оксид;  
MnO – манган (II) оксид;  
HCl – хлоридна кислота;  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – сульфатна кислота;  
HF – флуоридна кислота (плавикова);  
H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – ортофосфатна кислота;  
H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> – гексафлуоросилікатна кислота;  
NaOH – натрій гідроксид;  
KHSO<sub>4</sub> – калій гідрогенсульфат;  
K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> – калій гексафлуоросилікат;  
Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> – натрій гексафлуоросилікат;  
NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> – амоній гідрогенкарбонат;  
(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – амоній карбонат;  
NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – амоній дигідрогенортофосфат;  
NH<sub>3</sub> – амоніак;  
(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – амоній гідрогенортофосфат;  
Суміш: NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> і (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – амофос;  
NH<sub>4</sub>Cl – амоній хлорид;  
CaCO<sub>3</sub> – кальцій карбонат;  
Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – кальцій дигідрогенортофосфат;  
Ca<sub>5</sub>F(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> – кальцій флуорид ортофосфат (мінерал фторапатит);  
Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> – кальцій флуорид ортофосфат (димер) (мінерал фторапатит);  
Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F(OH) – кальцій гідроксофлуорид ортофосфат  
CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> або CaCO<sub>3</sub>·MgCO<sub>3</sub> – кальцій магній карбонат (доломіт);  
CaF<sub>2</sub> – кальцій флуорид (флюорит або плавиковий шпат)

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – кальцій сульфат дигідрат (гіпс);

$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  – кальцій сульфат напівгідрат (випалений гіпс);

$\text{Ca}_{10}\text{P}_{5,2}\text{C}_{0,8}\text{O}_{23,2}\text{F}_{1,8}\text{OH}$  – франколіт;

$\text{Ca}_{10}\text{P}_{4,8}\text{C}_{1,2}\text{O}_{22,8}\text{F}_2(\text{OH})_{1,2}$  – курскіт;

$(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – нефелін;

$(\text{R}_2\text{O} + \text{RO}) \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – глауконіт;

$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  – ферум (II) ортофосфат октагідрат;

$\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  – магній дигідрогенортофосфат;

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_8\text{N}$  – торф'яно-болотяні ГР;

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  – карбоніл діамід (карбамід);

$\text{NH}_2\text{COONH}_4$  – амоній карбамат;

$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$  – 2-імідодикарбоніл діамід (біурет).



## ВСТУП

**Актуальність роботи.** Однією з найважливіших проблем національної безпеки і сталого розвитку кожної держави, в тому числі й України, є підвищення рівня її екологічної безпеки. Обов'язковою умовою екологізації сільського господарства є еволюційний перехід до прогресивної системи біосферозахисного землекористування, адаптованого до умов навколишнього середовища. На території України впродовж багатьох років діють потужні чинники забруднення довкілля, що зумовлено багатьма причинами і насамперед тим, що на населення України, яке становить усього 1 % населення Землі, припадає близько 5 % загальносвітового видобутку і переробки мінеральних ресурсів [1]. Низький рівень екологічності та досконалості технологій переробки мінеральної сировини, зокрема виробництва добрив, і неефективне їх застосування призводить до стрімкого зростання техногенного навантаження на довкілля, що характеризується, насамперед, забрудненням природних компонентів середовища та посиленням процесів деградації ґрунтів.

Водночас, у зв'язку з неможливістю поставок на вітчизняні підприємства з виробництва мінеральних добрив екологічно безпечної закордонної фосфатної сировини з умістом  $P_2O_5$  – 39 %, постала нагальна потреба залучення сировини з інших родовищ та визначення меж їх екологічно безпечного застосування. Хоча за останні десятиліття на світовому ринку з'явилося багато видів фосфатної сировини, в основному країн Північної Африки та Близького Сходу з умістом  $P_2O_5$  24 % – 32 %, але питання їх екологічної безпеки при переробці та визначення рівня токсичності добрив на їх основі для умов України ще остаточно не вирішені [2].

Перспективність використання фосфоритових концентратів у технологічних процесах одержання мінеральних добрив зумовлена їх доступністю в кількісному і якісному плані, вмістом у їх складі значної кількості засвоюваного  $P_2O_5$  і домішок, які можна розглядати як модифікуючі оліго- та мікроелементи добрив. Водночас, дослідна переробка фосфоритових концентратів на підприємствах галузі з виробництва мінеральних добрив показала значне підвищення енергоспоживання та

рівня пилового забруднення робочих зон і газових викидів виробництва, потребувала зміни режимів розкладання фосфоритів і витратних норм та визначила втрати дисперсної сировини при транспортуванні. Тому постала нагальна потреба розроблення сучасних екологічно безпечних технологій і апаратурного обладнання перероблення фосфатної сировини в екологічно безпечні добрива.

Зважаючи на зміну якісних показників фосфатної сировини і зниження  $P_2O_5$  заг при відтворенні відомих марок добрив, потрібне встановлення допустимого вмісту важких металів у туках. Перспективним напрямком мінімізації екологічної небезпеки від їх забруднення важкими металами, арсеном і радіонуклідами необхідно вважати модифікування добрив органічними добавками, що дозволить мінімізувати екологічну небезпеку від забруднення довкілля токсикантами за рахунок їх зв'язування у нерозчинні комплекси. З цією метою передбачається залучення в якості органічної складової добрив невисокої вартості (бурого вугілля, торфу, сапропелю тощо). Ця сировина має досить високий вміст гумінових речовин, що дозволяє за умови її незначного внесення до складу добрив істотно покращити поживні властивості туків, зменшити дози їх внесення і поліпшити екологічну складову агротехнологій.

Водночас, ефективне впровадження у виробництво фосфоритів вітчизняних родовищ, Північної Африки і Близького Сходу потребує створення сучасного, екологічно безпечного підходу, який забезпечить сталий розвиток галузі за екологічно безпечними технологіями та проведення повного циклу державних випробувань із визначенням екологічно безпечних параметрів токсиколого-гігієнічних показників сировини й добрив і ґрунтового вивчення агрохімічних характеристик добрив.

На основі вищенаведеного можна стверджувати, що дослідження, спрямовані на створення екологобезпечної, матеріало- та енергоощадної технології виробництва і застосування мінеральних та орґано-мінеральних добрив (далі – ОМД) на основі фосфатної та гумусової сировини є актуальними і дають можливість вирішення важливої народногосподарської проблеми – створення засад збалансованого екологічно безпечного продокористування, що дозволить мінімізувати рівень

техногенного навантаження на довкілля за рахунок зниження забруднення атмосфери, літосфери та гідросфери токсичними елементами.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Тематика дисертаційної роботи відповідає пріоритетним напрямкам розвитку науки і техніки в Україні на період до 2020 р. з розділу «Раціональне природокористування» і стратегічним пріоритетним напрямом інноваційної діяльності в Україні на 2011–2021 рр. «Широке застосування технологій більш чистого виробництва та охорони навколишнього природного середовища» і науковому напрямку кафедри прикладної екології Сумського державного університету, пов'язаною з державною тематикою «Зниження техногенного навантаження на навколишнє середовище підприємств хімічної та машинобудівної промисловості» № держреєстрації 0109U008929 (2009–2012 рр.), «Розробка шляхів поліпшення екологічної ситуації міст і промислових зон» № держреєстрації 0111U006335 (2011–2016 рр.), «Зниження техногенного навантаження на навколишнє середовище підприємств хімічної, машинобудівної промисловості та теплоенергетики» № держреєстрації 0116U006606 (2016–2020 рр.), у яких здобувач був виконавцем окремих етапів, та тематичних робіт ДП «Сумський науково-дослідний інститут мінеральних добрив і пігментів», у яких здобувач був керівником.

**Мета і задачі досліджень.** Метою роботи є розроблення науково-методологічних основ екологічно безпечних енергоефективних технологій виробництва та застосування мінеральних і органо-мінеральних фосфоровмісних добрив на основі фосфатної та гумусової сировини.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

– провести оцінювання екологічної небезпеки забруднення довкілля важкими металами, арсеном та радіонуклідами, визначити перспективу й умови застосування вітчизняної і закордонної фосфатної сировини у виробництві мінеральних добрив та проаналізувати існуючі теоретичні моделі розкладання фосфатів сульфатною кислотою;

– визначити наукові й технологічні засади раціонального екологічно безпечного перероблення закордонних і вітчизняних фосфатів з обґрунтуванням

умов виробництва екстракційної фосфатної кислоти (далі – ЕФК), простих фосфоровмісних та NPK-добрив різного складу;

– розробити теоретичні засади моделювання екологічно безпечних процесів розкладання фосфоритів сульфатною кислотою і запропонувати математичну модель процесу розкладання для визначення лімітуючої стадії процесу;

– дослідити аспекти використання екологічно безпечного розкладання фосфоритів у промислових умовах для одержання простих і складних мінеральних добрив і запропонувати принципові технологічні схеми процесу;

– провести порівняльний ексергетичний аналіз кислотних та безкислотних технологій одержання фосфоровмісних добрив для мінімізації екологічної небезпеки й кількості викидів і аналізу використання тепла процесу при виробництві добрив;

– обґрунтувати ефективність екологічно безпечної технології одержання гумату натрію з подальшим її застосуванням у виробництві ОМД;

– виконати агроекологічні й екологічні дослідження для розроблення нормативно-технічної документації та проведення державної реєстрації нових видів добрив в Україні;

– визначити еколого-енерго-економічний ефект від одержання і застосування нових видів добрив.

**Об'єкт дослідження** – вплив технологічних процесів виробництва фосфоровмісних добрив на стан довкілля.

**Предмет дослідження** – екологобезпечні процеси перероблення фосфатної сировини українських та закордонних родовищ з одержанням нових видів екологічно безпечних мінеральних та органо-мінеральних добрив.

**Методи дослідження** базуються на системному аналізі теоретичних досліджень, фізичному і математичному моделюванні та прогнозуванні. Проведені системні дослідження нових екологічно безпечних технологій виробництва і застосування фосфоровмісних добрив, експериментальні рентгеноскопічні, електронно-мікроскопічні і фізико-хімічні дослідження вихідної фосфатної та гумусової сировини і готової продукції, лабораторні дослідження визначених

рецептур складу фосфоровмісних добрив і технологій їх одержання, напівпромислові та промислові випробування розроблених технологій, що забезпечують раціональне використання природних ресурсів, а також дотримання форматів запобігання шкідливому впливу на довкілля. У роботі використано методи постановки і планування експерименту, статистичного оброблення та математичного моделювання експериментальних даних із використанням прикладних комп'ютерних програм (Excel, Statistica 7.0, Origin 8.0).

### **Наукова новизна одержаних результатів:**

– уперше розроблено науково-теоретичні основи створення нових екологічно безпечних технологічних процесів виробництва фосфоровмісних добрив, що дозволило запропонувати комплекс організаційно-технологічних енергоефективних заходів щодо забезпечення екологічної безпеки виробництва та застосування нових типів фосфоровмісних добрив;

– уперше розроблено наукові та технологічні засади раціональної екологічно безпечної переробки закордонних і вітчизняних фосфатів з обґрунтуванням умов виробництва ЕФК, простих фосфоровмісних, азотно-фосфорних, фосфорно-калійних та азотно-фосфорно-калійних добрив різного складу, що дозволило забезпечити екологічну безпеку промислових технологій та агротехнологій;

– уперше визначено, що безпечність фосфатної сировини для перероблення на вітчизняних підприємствах визначається за вмістом кадмію, плюмбуму, арсену, ефективною питомою активністю природних радіонуклідів та граничними нормами їх застосування, що дозволило забезпечити науково обґрунтований рівень екологічної безпеки при застосуванні вироблених із неї добрив;

– удосконалено науковий підхід до процесів модифікування фосфоровмісних добрив гуматів лужних металів на основі вітчизняної сировини та встановлено оптимальні умови реалізації цього процесу, що дозволило вивчити та обґрунтувати екологічні умови функціонування агросистем із завданням збереження здоров'я людини;

– удосконалено теоретичні засади моделювання процесів розкладання фосфоритів сульфатною кислотою та запропонована математична модель процесу

розкладання для визначення лімітуючої стадії процесу, що дозволило забезпечити оптимальну форму управління екологічною безпекою при виробництві нових видів добрив;

– дістали подальшого розвитку способи модифікування мінеральних добрив органічними добавками, що відповідає вимогам забезпечення сталого соціально-економічного розвитку та потенціалу держави.

### **Практичне значення одержаних результатів:**

1. Теоретичні обґрунтування результатів експериментальних досліджень стали науковою основою створення нових екологічно безпечних технологічних процесів, що забезпечують раціональне використання природних ресурсів, додержання нормативів шкідливих впливів на довкілля. Експериментально досліджені та визначені екологічно безпечні вітчизняні родовища фосфатів, фосфоритів Близького Сходу та Північної Африки, які за своїми властивостями дозволені для перероблення в Україні на екологічно безпечні добрива [3]–[5]. Аналіз даних експериментальних та дослідно-промислових випробувань дозволив розробити і впровадити у виробництво на ПАТ «Суміхімпром» нові технології отримання амонізованого суперфосфату, адаптовані до вихідної сировини на основі закордонних фосфоритів, та одержання складних азотно-фосфорно-калійних добрив [6] – [11], які базуються на екстракційній фосфатній кислоті, одержаній із закордонних фосфоритів, що підтверджено відповідними актами (акти впровадження від 10.11.2006 р, 03.10.2014 р., 17.12.2014 р., 02.07.2015 р., 06.02.2017 р.,) та в ТОВ «Компанія Неоком» (акт впровадження від 12.12.2016 р.). Фактичний економічний ефект від упровадження у виробництво нової технології екологічно безпечних добрив на основі закордонних фосфоритів становить 43,74 млн грн, що підтверджується відповідним документом (акт за 2002-2008 рр.).

2. Розроблена і запропонована до впровадження у виробництво екологічно безпечна технологія одержання нових видів гранульованих орґано-мінеральних добрив шляхом модифікації фосфатного борошна гуматами лужних металів [12].

3. Проведене зіставлення ексерґетичних витрат виробництв амонізованого суперфосфату потоковим методом та фосфорно-калійних добрив безкислотним

методом показало, що теплове забруднення довкілля у виробництві РК-добрив зменшуються на 70 % у порівнянні з виробництвом амонізованого суперфосфату, а зменшення викидів парникового газу становить  $2,85 \cdot 10^3$  м<sup>3</sup> у перерахунку на 1 тону добрива, що може сприяти обґрунтуванню ступеня відповідності наявних, або прогнозованих екологічних умов довкілля з метою збереження і відновлення [13, 14].

4. Агрохімічними дослідженнями зразків амонізованого суперфосфату, амофосу та складних NPK-добрив на дослідних полях Інституту ґрунтознавства та агрохімії ім. О. Н. Соколовського УААН встановлено, що застосування нових видів добрив підвищує врожайність сільськогосподарських культур на 30 % – 65 % та одночасно покращує їх якість [15].

5. Визначення біоенергетичної ефективності застосування розроблених добрив у вирощуванні технічних культур із завданням збереження здоров'я людини за рахунок зменшення техногенного впливу на довкілля під час виробництва добрив в Україні показало істотне зменшення витрат у повному господарському циклі, що дозволяє одержати очікуваний економічний ефект 4,45 млрд грн за 1 рік порівняно з традиційними агрохімічними технологіями [16].

6. Проведений комплекс робіт із державних випробувань нових видів добрив на основі фосфатної сировини закордонних родовищ дозволив організувати удосконалення наявних та створити нове виробництво екологічно безпечних добрив за екологічно безпечними технологіями, що забезпечують оптимальні форми управління екологічною безпекою виробництва [17].

7. Практична реалізація одержаних результатів у дисертаційній роботі полягає у використанні їх у тематичних розробках ДП «Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив і пігментів» та в навчальному процесі Сумського державного університету при викладанні дисциплін «Техноекологія» та «Промислова екологія» (акт впровадження від 05.09.2016 р.).

**Особистий внесок здобувача** полягає в аналізі стану проблеми, формуванні й розробленні ідеї і теми дисертації, а також наукових положень концепції виробництва і застосування в сільському господарстві екологічно безпечних добрив,

формулюванні мети роботи, розробленні математичних моделей, установленні теоретичних залежностей, створенні лабораторних стендів для проведення досліджень процесу розкладання фосфатної сировини сульфатною кислотою, кінетики процесу одержання амофосу й інших складних мінеральних і органо-мінеральних добрив, участі у постановці та проведенні експериментальних досліджень і промислових випробувань, в аналізі та узагальненні результатів, формулюванні новизни, висновків та основних положень роботи, які виносяться на захист [18] – [34].

Обговорення, аналіз та узагальнення результатів досліджень, розроблення концепцій виробництва і застосування в сільському господарстві екологічно безпечних добрив проведено спільно з науковим консультантом – заслуженим діячем науки і техніки України, доктором технічних наук, проф. М. С. Мальованим.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення дисертації доповідались на: X міжнародній конференції «Вдосконалення процесів та апаратів хімічних та харчових виробництв» ІССЕ-99, м. Львів, 1999; Дев'ятій науковій конференції «Львівські хімічні читання 2003», м. Львів, 2003; VIII Міжнародній науково-практичній конференції «Проблеми управління якістю підготовки фахівців-екологів у світлі інтеграції освіти України в європейський простір та перспективні природоохоронні технології», м. Львів, 2003; XI міжнародній науково-технічній конференції «Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов», м. Бердянськ, 2003; Науково-технічній конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів інженерного факультету Сумського державного університету, м. Суми, 2003; Міжнародній науково-практичній конференції «Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин», м. Черкаси, 2004; XIII Міжнародній науково-технічній конференції «Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов», м. Харків, 2005; Міжнародній науково-практичній конференції «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення», м. Алушта, 2006; III Українській науково-технічній конференції з технології неорганічних речовин «Сучасні проблеми технології



неорганічних речовин», м. Дніпропетровськ, 2006; Міжнародній конференції «Гуминовые кислоты и фитогормоны в растениеводстве», м. Київ, 2007; III Міжнародній науково-практичній конференції «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення», м. Алушта, 2007; 5 Міжнародній конференції – Green 5 «Construction for a sustainable environment», Vilnius, Lithuania; IV Українській науково-технічній конференції з технології неорганічних речовин «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин», м. Дніпродзержинськ, 2008; Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій», м. Харків, 2010; Міжнародній науково-практичній конференції «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення», м. Алушта, 2011; IV Міжнародній науково-практичній конференції «Актуальные проблемы экологии и охраны труда», м. Курськ, 2012; Міжнародній конференції “Modern Challenges and Decisions of Globalization”, New York, USA, 2013.

**Публікації.** За результатами дисертаційної роботи було опубліковано 50 наукових праць, з яких: 3 монографії – у співавторстві; 22 статті – у наукових фахових виданнях з переліку МОН України, 7 статей – у виданнях, що індексуються наукометричними базами даних, та періодичних наукових виданнях інших держав, 3 статті – в інших виданнях, 9 тез доповідей у збірниках праць конференцій, 3 деклараційні патенти України; 3 патенти на корисні моделі.

**Структура дисертації.** Дисертація складається із вступу, семи розділів, висновків, списку джерел літератури, який містить 262 найменування на 27 сторінках та 14 додатків на 70 сторінках.

Повний обсяг дисертації становить 422 сторінки, робота містить 52 рисунка та 97 таблиць.

## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ. ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВИРОБНИЦТВА ТА ВИКОРИСТАННЯ ФОСФОРОВМІСНИХ ДОБРИВ В УКРАЇНІ

Погіршення екологічної ситуації в Україні, посилення процесів деградації ґрунтів, проблеми з виробництвом безпечних для здоров'я населення продуктів харчування, зумовлюють необхідність зміни сучасної стратегії землеробства. Шлях подальшої інтенсифікації землеробства на умовах, що домінують зараз, економічно та екологічно небезпечний. Водночас, набула нагальності потреба в екологізації та біологізації землеробства [35].

#### 1.1 Сучасний стан екологічної безпеки ґрунтів країни

На теперішній час земельний фонд України становить 60,35 млн га. Найбільш цінними землями в Україні є сільськогосподарські угіддя, які займають досить велику частку загальної площі країни. Наша держава має один із найвищих у світі показників забезпеченості сільськогосподарськими угіддями і ріллею на душу населення, що складає 61 га на 100 чоловік. У складі земельних угідь України станом на 01.01.2016 р. сільськогосподарські угіддя становлять 42,7 млн га (70,8 %) усієї площі, з них орні землі займають 53,9 %. Такий розподіл земельних угідь характеризує високу розораність і сільськогосподарську освоєність території України. Водночас, інтенсифікація землеробства, збільшення техногенного навантаження на земельні ресурси, неконтрольоване застосування засобів хімізації в умовах низької технологічної культури й інші впливи призводять до погіршення якості ґрунтів та зниження їх родючості. Сучасна система землеробства ще не повною мірою відповідає новим екологічно-технологічним вимогам, оскільки вона не відповідає потребам рослин у співвідношенні елементів живлення мінеральних добрив, так як вносяться переважно азотні добрива [36]. Хоча для більшості сільськогосподарських культур співвідношення N:P:K повинно бути на рівні 1:1:1 але не нижче 1:0,5:0,7 (рекомендації) і повинно регулюватись у відповідності до

закону повернення речовин у ґрунт, відкритий у 1840 році Ю. Лібіхом: у ґрунт треба повертати в повних обсягах поживні речовини, винесені з урожаєм або втрачені в результаті інших причин. Із законом повернення тісно пов'язаний закон мінімуму, оптимуму і максимуму, або закон повернення обмежувальних факторів, - продуктивність рослин залежить від того фактора або елемента живлення, який знаходиться в мінімумі [37]. Оскільки з урожаєм основних сільськогосподарських культур, таких як соняшник, рапс, соя, ячмінь, пшениця щорічно з українських ґрунтів виноситься більше 2 млн тонн (азоту, фосфору, калію) поживних речовин [38], то застосування мінеральних добрив тільки у сбалансованих співвідношеннях є одним із найбільш діючих факторів підвищення врожаїв сільськогосподарських культур та родючості ґрунтів і не збільшить екологічну небезпеку від надмірного нагромадження нітратів азотних добрив в сільськогосподарській продукції.

### **1.1.1 Моніторинг забезпечення фосфором та фосфатними добривами сільського господарства України**

Фосфор є одним з основних елементів живлення рослин і важливим показником родючості ґрунту. Забезпеченість рослин достатньою кількістю фосфатів знаходиться в значній залежності від їх запасів у ґрунті, ступеня рухомості і низки інших умов, які впливають на засвоєння фосфатів із ґрунтів та добрив рослинами. В більшості областей Поліської та Лісостепової зон України площі ґрунтів із низьким умістом рухомого фосфору займають від 30 до 50 відсотків [39]. А в останні роки, у зв'язку із внесенням дуже низьких доз фосфатних добрив, ця ситуація ще більше ускладнюється і вміст рухомого фосфору в ґрунтах знижується.

В умовах різнотипних ґрунтів Західної України Фосфор є дефіцитним макроелементом. Здебільшого дерново-підзолисті легкого гранулометричного складу ґрунти Полісся України є низькопродуктивними. Такі ґрунти характеризуються невеликою інтенсивністю катіонного обміну і низькою насиченістю основами, незначним умістом гумусу та рухомих форм поживних речовин.

На сьогодні найбільш суттєвим чинником, який обумовлює стан фосфатного режиму ґрунтів, є антропогенний. Тому зміна і регулювання фосфатного режиму ґрунтів шляхом використання агрохімікатів є загально визначеним фактором.

Вітчизняний і зарубіжний досвід показує, що фосфатні добрива відіграють вирішальну роль у підвищенні родючості ґрунту [40]. Нестача фосфору і низькі норми внесення добрив є перешкодою підвищення врожайності сільськогосподарських культур, що спричиняє також зниження ефективності НК-добрив [2]. Відомості про стан забезпечення рослинництва країни фосфоровмісними добривами наведені на рисунку 1.1.

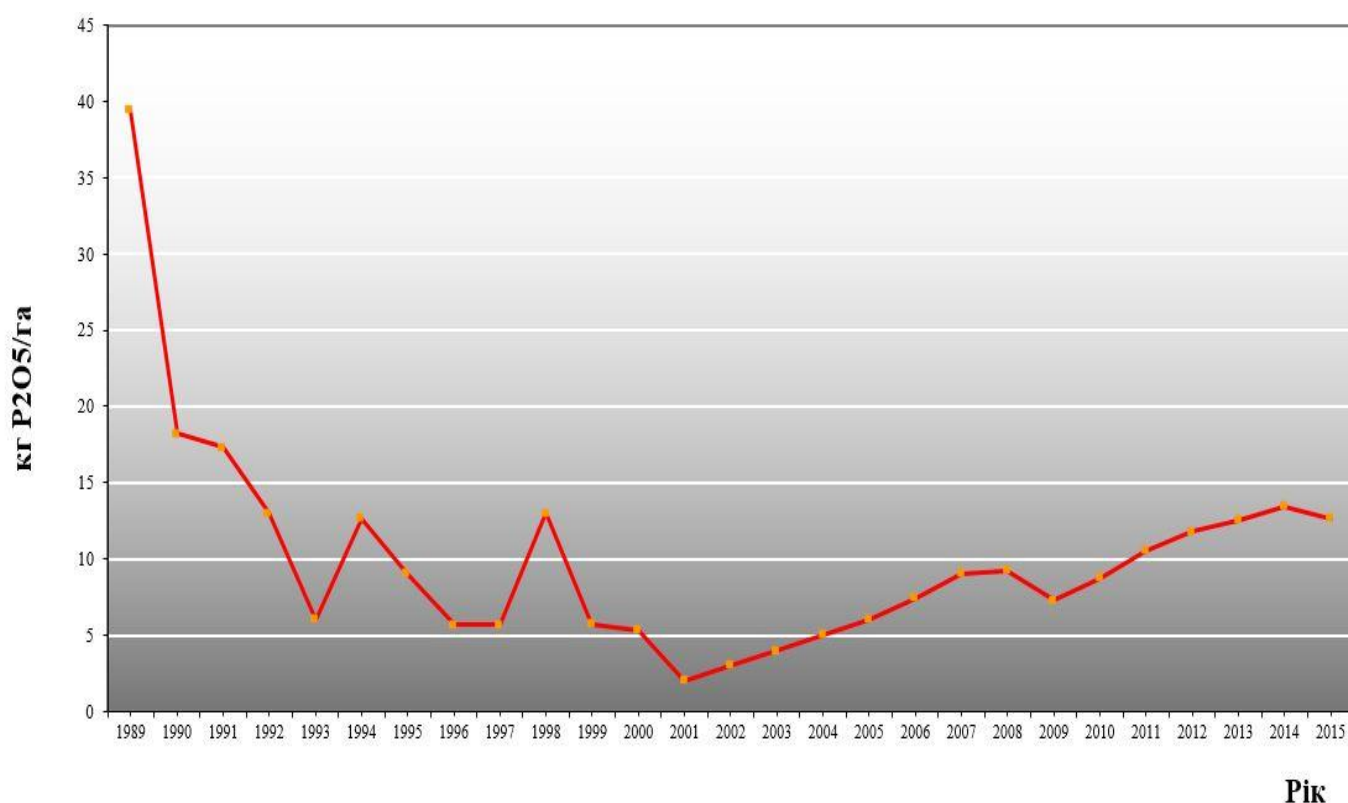


Рисунок 1.1 – Забезпечення рослинництва країни фосфоровмісними добривами

Зростаючий дефіцит внесення таких добрив надалі може привести у аграрному секторі до поступового (за 2 – 3 роки) виносу рухомого фосфору з орного шару і різкого зниження врожаїв. Для відновлення запасу рухомого P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> у ґрунті, навіть за умови надмірного внесення добрив, потрібно буде 5 – 8 років [41].

Аналіз рівнів внесення  $P_2O_5$  на 1 га орної землі в Україні показав, що до 1987 р. середній рівень не перевищував 40 кг  $P_2O_5$  на 1 га, у той час, як середня урожайність зернових і зернобобових залишилась низькою (23,5 – 25,5 ц/га). Лише в 1988 р., коли середній рівень внесення  $P_2O_5$  з фосфоровмісними добривами став більшим за 40 кг/га, середня врожайність зернових перевищила 30 ц/га. Тобто протягом 1987 – 1988 рр. на формування 1 ц урожаю витрачалося на 30 %  $P_2O_5$  менше від нормативів, визначених УААН, які забезпечують врожайність зернових 40 ц/га [2]. Розрахунки свідчать, що для компенсації винесених із врожаєм поживних елементів і підвищення родючості ґрунтів необхідно мати позитивний баланс за фосфором 180 – 200 %. Для цього потрібно вносити з мінеральними добривами в середньому на гектар орної землі щорічно 65 кг  $P_2O_5$ . За цих умов рівень вмісту рухомого фосфору за 6 – 7 років може підвищитися до 12 – 13 мг/100 г ґрунту і буде оптимальним для зернових та кормових культур. У технічних культур цей рівень складе 14 – 16 мг/100 г ґрунту, який планувалося досягти не раніше 2015 року [2]. Проте, за даними фахівців Національного наукового центру «Інститут ґрунтознавства та агрохімії (ННЦ ІГА) ім. О. Н. Соколовського», в 2015 році в Україні внесено тільки 12,6 кг 100 %  $P_2O_5$ /га. Для одержання такої врожайності потрібно вносити на кожний центнер продукції 1,8 кг  $P_2O_5$  (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Нормативи витрат мінеральних добрив на формування 1 ц сільськогосподарської продукції (у кг поживних речовин)\*

Культури	N	$P_2O_5$	$K_2O$	Всього
1	2	3	4	5
Озима пшениця	1,9	1,8	1,3	5,0
Озиме жито	2,2	2,2	2,1	6,5
Озимий ячмінь	2,1	1,7	1,4	5,2
Яровий ячмінь	2,0	2,1	1,6	5,7
Яровий овес	3,2	2,6	2,6	8,3
Кукурудза на зерно	1,7	1,6	1,4	4,7

Кінець таблиці 1.1

1	2	3	4	5
Просо	1,9	1,5	1,4	4,8
Гречка	3,4	4,1	3,4	10,9
Зернобобові	1,6	2,3	2,3	6,2
Горох	1,6	2,3	2,3	6,2
Цукрові буряки (фабричні)	0,49	0,50	0,53	1,52
Льон-довгунець	7,5	13,4	15,3	36,2
Соняшник	3,2	4,9	2,7	10,8
Ріпак	6,5	4,9	4,1	15,5
Картопля	0,6	0,5	0,7	1,8
Овочеві	0,4	0,4	0,3	1,1
Баштанні	0,4	0,5	0,3	1,2

\* Використано дані Інституту ґрунтознавства та агрохімії ім. О. Н. Соколовського УААН та обласних станцій хімізації сільськогосподарського об'єднання «Укragрохім».

Загальний вміст фосфатів у ґрунтах варіюється в межах 0,05 % – 0,2 % і фосфор тут знаходиться у вигляді органічних і мінеральних сполук. Як правило, мінеральні фосфати переважають над органічними, але в торфових і багатих на перегній ґрунтах вміст органічних фосфатів може бути досить значним. Засвоєння рослинами органічних фосфатів незначне. Мінеральний фосфор у ґрунті представлений різними сполуками, здебільшого, ортофосфатної кислоти.

Водорозчинні солі ортофосфатної кислоти присутні в ґрунтах в незначних кількостях. Це пояснюється тим, що легкорозчинні фосфати піддаються процесам вторинного хімічного поглинання, з утворенням малорозчинних сполук фосфору з кальцієм, магнієм, ферумом та алюмінієм. У лужних ґрунтах ортофосфатна кислота зв'язується переважно у відповідні кальцієві і магнієві солі, а в кислих ґрунтах – у солі феруму та алюмінію. На сильно кислих ґрунтах рослини відчують нестачу кальцію і магнію [2].

У геохімії фосфатів явище поліморфізму пов'язане з конкурентними реакціями лігандного заміщення з участю фосфатних та інших аніонів ґрунтів, що є характерним для координаційних сполук металів і наслідком яких є подальша зміна форм існування металів. Сприятливим кінцевим підсумком дії фосфатів, що вносяться, є утворення кислотоінертних органофосфатних структур комплексів важких металів (далі – ВМ). Окрім того, на інтенсивність солюбілізації і міграції важкорозчинних фосфатів металів у збагачених фосфатами ґрунтах значний регулюючий вплив мають кореневі виділення рослин, які є сильними конкурентоздатними лігандами, що сприяють перенесенню металів до нижніх горизонтів ґрунту і зменшенню засвоєння ВМ рослинами. Кінцевими формами перетворень важких металів стають стійкі продукти, тобто з арсеналу адаптивних можливостей екосистем в природі створені відповідні механізми для акумулювання навіть надлишкових кількостей техногенних речовин у вигляді міграційно та біогенно інертних, нерозчинних форм. Таким чином, фосфатним добривам властива значна здатність до детоксикації ґрунтів [42].

### **1.1.2 Екологічні аспекти застосування добрив**

Антропогенне забруднення біосфери є причиною багатьох деградаційних процесів у природних екосистемах. З усіх геофізичних середовищ особливе місце в біосфері займає ґрунт, який забезпечує її біологічну продуктивність і зазнає найбільшого антропогенного впливу, бо є однією з ланок циркуляції забруднювальних речовин [43, 44]. ВМ є одним із найбільш токсичних забруднювачів антропогенного походження. Небезпека надходження у довкілля ВМ визначається тим, що на відміну від органічних забруднювачів, вони не руйнуються, а переходять з однієї форми у іншу, зокрема включаються у склад солей, оксидів, металоорганічних сполук [1].

Розподіл ВМ у ґрунтах значною мірою визначений джерелами забруднення. У техногенному відношенні розглядають два типи розсіювання: 1 - техногенний; 2 - агрогенний, внаслідок використання добрив. До техногенного типу слід віднести відходи металообробної промисловості, виробничі викиди в атмосферне повітря підприємств важкої промисловості, продукти згоряння палива та автомобільні

вихлопні гази. До другого типу розсіювання належить зрошення землеробських угідь стічними водами і внесення їх осадів у ґрунт в якості добрив та використання мінеральних і органічних добрив [1]. Стан забруднення ґрунтів України представлений на рисунку 1.2.

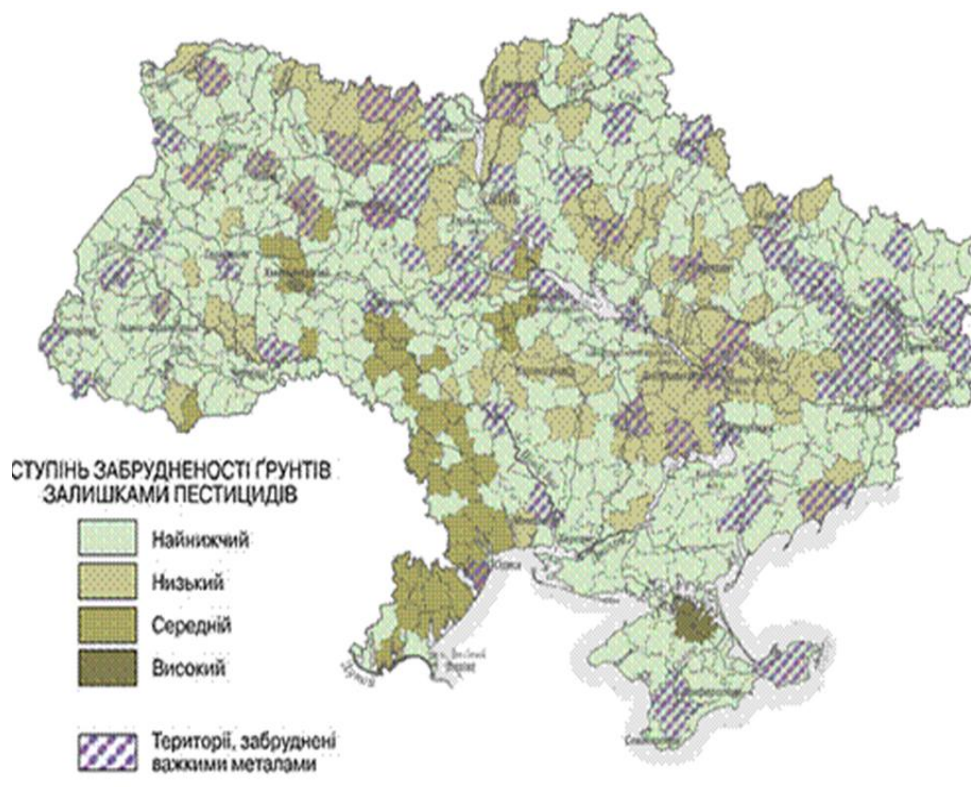


Рисунок 1.2 – Карта забруднення ґрунтів України [53]

Отже джерелом надходження ВМ до навколишнього середовища є відходи практично всіх галузей народного господарства. Найбільш токсичними є іони металів – Cu, Cd, Pb, Cr, Mn, Hg, Fe, Se, Sn. [1]. ВМ, що потрапляють у ґрунт у вигляді різних хімічних сполук, у малих концентраціях як мікроелементи необхідні для нормальної життєдіяльності організмів. За літературними даними 2003 року фоновий вміст кларків хімічних елементів для ґрунтів степової зони України становив: Zn – 62 мг/кг з межами від 33 мг/кг до 100мг/кг; Mn – 670 мг/кг (200 – 600) мг/кг; Cu – 27 мг/кг (10 – 64) мг/кг; Fe – 19974 мг/кг ( $12 \cdot 10^3$  –  $40 \cdot 10^3$ ) мг/кг; Pb – 13 мг/кг (10 – 15) мг/кг; та Ni – 25 мг/кг (19 – 40) мг/кг; для Cd регіональний кларк не встановлено [45]. Разом з тим агрохімічними дослідженнями встановлено, що при внесенні агрохімічно обґрунтованої кількості NPK-добрив перевищення ГДК у



ґрунті за вмістом валових форм ВМ не спостерігалось, але кількість плюмбуму у 1,4 – 1,9 рази, кадмію – 3,6 – 4,4 рази перевищувала фон, установлений для ґрунтів України [46].

У високих концентраціях ВМ негативно впливають на структуру і функції природних екосистем, змінюють ґрунтовий біоценоз, функціонування якого підтримує родючість ґрунту. Період їх напіввидалення складає тривалий час: для Zn від 70 років до 510 років, для Cd – від 13 років до 110 років, для Cu від 310 років до 1500 років, для Pb – від 740 років до 5900 років [47]. Під впливом ВМ відбуваються порушення в структурі комплексу ґрунтових мікроорганізмів, пригнічення їх біохімічної діяльності, інгібування активності цілого ряду ферментів – фосфатаз, протеаз, дегідрогеназ, інвертаз тощо [47]. Слід зазначити, що вміст рухомих форм ВМ у ґрунтах техногенно забруднених територій підвищується у порівнянні з ґрунтами «умовно чистих» територій, що є одним із критеріїв визначення зон екологічного ризику [48].

У розвинених країнах світу цілеспрямовано вивчаються питання, що пов'язані з ВМ у добривах та інших речовинах, які вносяться в ґрунт, включаючи тверді осадки стічних вод, макроелементи (NPK), промислові відходи, компости, матеріали для підлуження ґрунту та мікроелементні джерела, які мають призначення для «органічного» сільськогосподарського виробництва. Аналіз результатів розподілу речовин, які вносяться в ґрунт і можуть бути небезпечними для здоров'я людини й оточуючого середовища, по класах небезпечності, показав, що більшість речовин мають невелику небезпеку з точки зору навантаження на ґрунт ВМ. Природні фосфати, біологічні тверді відходи, деякі відходи тваринництва, головним чином – послід домашньої птиці з великомасштабних бройлерних господарств і мікроелементні добрива є найбільш вірогідним і вагомим джерелом токсичних речовин – ВМ, які вносяться в ґрунт. Тому більшість цих джерел заборонено для використання в органічному сільськогосподарському виробництві, в той час як природні фосфати, відходи тваринництва і мікроелементи використовуються у традиційному сільськогосподарському виробництві та вони можуть бути забруднені кадмієм, плюмбумом, арсеном та ін. [5]. Вашкулат М. П. [49] звертає увагу на

необхідність контролю якості органічних добрив, які зараз доволі часто виготовляються в напіввиробничих та індивідуальних умовах. Адже при застосуванні органо-мінеральної системи удобрення у ґрунт з органічними добривами може надходити до 86 % токсичних елементів від їх загальної кількості. Співвідношення між надходженнями кадмію з фосфатними і органічними добривами становить близько 1:2 [50].

Розглядаючи шляхи надходження кадмію та інших токсикантів в ґрунти сільськогосподарських угідь, автори відмічають, що від 30 % до 60 % вмісту кадмію в посіви надходить безпосередньо з атмосфери та 40 % – 70 % з ґрунту, при цьому більше 76 % надходжень кадмію в ґрунт дає кольорова металургія [51].

Об'єднана комісія ФАО та ВООЗ включила в харчовий кодекс 8 хімічних елементів (Ртуть, Кадмій, Плюмбум, Арсен, Купрум, Стронцій, Цинк, Ферум), вміст яких контролюється при міжнародній торгівлі продуктами харчування [50]. ГОСТ 17.4.02 – 83 визначає ті хімічні елементи, які характеризуються високою токсичністю для біологічних об'єктів: Арсен, Кадмій, Ртуть, Плюмбум, Цинк, Флуор, Селен [52], а ряд дослідників для оцінки негативного впливу ВМ звужують їх кількість до Цинку, Плюмбуму, Кадмію та Хрому [53]. І практично всі віддають «перевагу» одному з найтоксичніших – Кадмію [54, 55], оскільки даний елемент належить до першого класу екологічної небезпеки [48]. Кадмій у природі в чистому вигляді зустрічається дуже рідко. У невеликій кількості зустрічається у вулканічних породах, пісках, вапняках фосфоритах [3]. Природний вміст Кадмію в ґрунтах коливається в значних межах – від 0,01 мг/кг до 15 мг/кг. Глобальне надходження Кадмію з природних джерел складає біля  $8,4 \cdot 10^5$  кг/рік. Допустима концентрація Кадмію в питній воді 1 мкг/л, в річній – 10 мкг/л, у ґрунті – 1 мг/кг [51]. У кожній європейській державі встановлено свої норми вмісту Кадмію в фосфатних добривах, які діють тільки для цих держав [2]:

- Бельгія – 90 мг Cd/(1 кг P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>);
- Німеччина – 90 мг Cd/(1 кг P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>);
- Данія – 66 мг Cd/(1 кг P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>);
- Норвегія – 44 мг Cd/(1 кг P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>);

- Швейцарія – 44 мг Cd/(1 кг P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

У Північній Америці обґрунтування вмісту ВМ у ґрунті базується на таких підходах:

- адаптація стандартів, розроблених Агенцією по охороні оточуючого середовища США для твердих відходів стічних вод для мінеральних добрив;
- оцінювання ризику ВМ для здоров'я людини та оточуючого середовища;
- кумулятивне навантаження ґрунту ВМ.

Використовуючи аналіз ризику, група Інституту добрив ВООЗ та Агенції по охороні оточуючого середовища США зробили висновок про те, що майже в усіх випадках вміст ВМ у добривах є значно нижчим, ніж це впливає з аналізу ризику. Їх скринінгові рівні базуються на експозиції за рахунок поглинання, введення з їжею, або абсорбції крізь шкіру; найбільші ризики у цьому відношенні створюються для сільськогосподарських працівників та їх сімей. Розрахунки показали, що значна доля ВМ зменшується за рахунок вилужування, поглинання рослинами, ерозій ґрунту і т. ін.; відсутня суттєва прибавка у навантаженні на ґрунт у порівнянні з фоновими рівнями ВМ за період близько 100 років.

У РФ оцінюють вміст ВМ у добриві показником гранично допустимої концентрації (ГДК<sub>ґрунт</sub>) певного металу у ґрунті і порівнянні її з максимальною кількістю металу, привнесеною у ґрунт за нормою витрат добрива на одиницю маси ґрунту (кг). Результатом такого оцінювання є співвідношення ГДК<sub>ґрунт</sub> та щорічного навантаження на ґрунт певного ВМ; критерієм щорічного навантаження є термін часу, за який досягається ГДК<sub>ґрунт</sub> [5].

Вітчизняні норми щодо вмісту кадмію у фосфатних добривах відповідають вимогам EFNA (Європейська асоціація виробників мінеральних добрив), яка запропонувала Європейській Комісії обмежити на рівні 60 мг Cd/1 кг у перерахунку на 100 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Вміст кадмію в мінеральних добривах залежить від виду кислоти, яка використовується при розкладі фосфатів. Так, наприклад, при застосуванні нітратної кислоти утворюється нітрат кадмію Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, який розчинний у воді, тобто

при таких умовах розкладу фосфоритів весь кадмій переходить у розчин і у відходах він відсутній [2].

Навпаки, при розкладі фосфоритів сульфатною кислотою частина кадмію переходить в гіпс, причому кількість кадмію залежить від розчинності сполук, які кадмій утворює з фосфором. В основному ця кількість, за результатами власних досліджень, складає близько 50 % від загального вмісту кадмію, що знаходився у фосфоритах.

Стан кадмію в ґрунті визначається здатністю до утворення важкорозчинних і комплексних солей. У водних розчинах добре розчинні хлориди, нітрати й сульфати кадмію. В той же час сполуки його з карбонатами, фосфатами й сульфідами відзначаються низькою розчинністю. Отже, у випадку застосування фосфатних добрив можна очікувати зниження рухомості кадмію, що є позитивною ознакою для живлення рослин. В дослідях Інституту ґрунтів УААН при внесенні в ґрунт із фосфатними добривами 1 мг кадмію на 1 кг ґрунту не спостерігалось зниження приросту маси зернових культур, навіть на початкових фазах розвитку, коли рослини дуже чутливі до підвищених концентрацій токсичних елементів. У складі амофосу кадмій знаходиться у вигляді фосфатів кадмію і масова частка водорозчинних форм не перевищує 25 % – 30 % від загального вмісту кадмію в добриві, в суперфосфаті – 50 % [56].

Для природного середовища актуальним питанням токсичних металів є їх властивість акумуляції [57]. У ґрунті, де проходить хімічна деградація, відбувається поступове накопичення ВМ. Їх підвищена концентрація у порівнянні з природним вмістом є для живого організму ризиковою. Перевищення концентрації того чи іншого ВМ веде до підвищеного вмісту його в рослинному середовищі, і тим самим є небезпечним для здоров'я.

На інтеграцію ВМ із ґрунту впливає ряд факторів, із них важливу роль відіграє рН, вміст органічних сполук, глинистих матеріалів, водний, повітряний і тепловий режими. Так авторами [51, 58] зроблено висновок, що поєднання загального вмісту органічної речовини ґрунту з доволі високим значенням рН ( $> 7$ ) сприяє сорбції Cd

і запобігає його вимиванню в нижні шари ґрунту. А мінімальне надходження ВМ у рослини відбувається при  $pH = 6,5$ .

## 1.2 Способи переробки фосфатів

У світі традиційно переробка природних фосфатів здійснюється чотирма основними способами (рис. 1.3) [59].

**Перший** спосіб – одержання фосфоритного борошна шляхом тонкодисперсного подрібнення вихідної фосфатної сировини. Спосіб характеризується низькими витратами енергії.

**Другий** спосіб – електротермічне відновлення фосфатів Карбоном у присутності кремній (IV) оксиду з вилученням елементного Фосфору з подальшою його переробкою у ЕФК і її солі. Цей спосіб дозволяє переробляти менш якісну сировину і одержувати добрива кращої якості, ніж в процесах кислотної переробки. Способу притаманні значні газові викиди.

**Третій** спосіб – кислотний розклад фосфатів – найпоширеніший і найбільш вивчений спосіб. В якості кислоти для розкладу може бути використана: сульфатна, ортофосфатна, нітратна кислоти та їх суміші. Для кислотного розкладу придатні природні фосфати, які не містять значних домішок карбонату кальцію, карбонату і силікатів магнію, сполук феруму і алюмінію. Ці домішки ускладнюють переробку фосфатів і погіршують якість одержуваних добрив. У кислотного способу в порівнянні з електротермічним є дві переваги: невелика кількість шкідливих газоподібних викидів в ході переробки фосфатів і вищий ступінь вилучення фосфору в товарний продукт.

**Четвертий** спосіб – термічна обробка фосфатів, наприклад: лужний розклад в умовах сплаву та спікання з солями лужних і лужноземельних металів, гідротермічна переробка у присутності водяної пари.

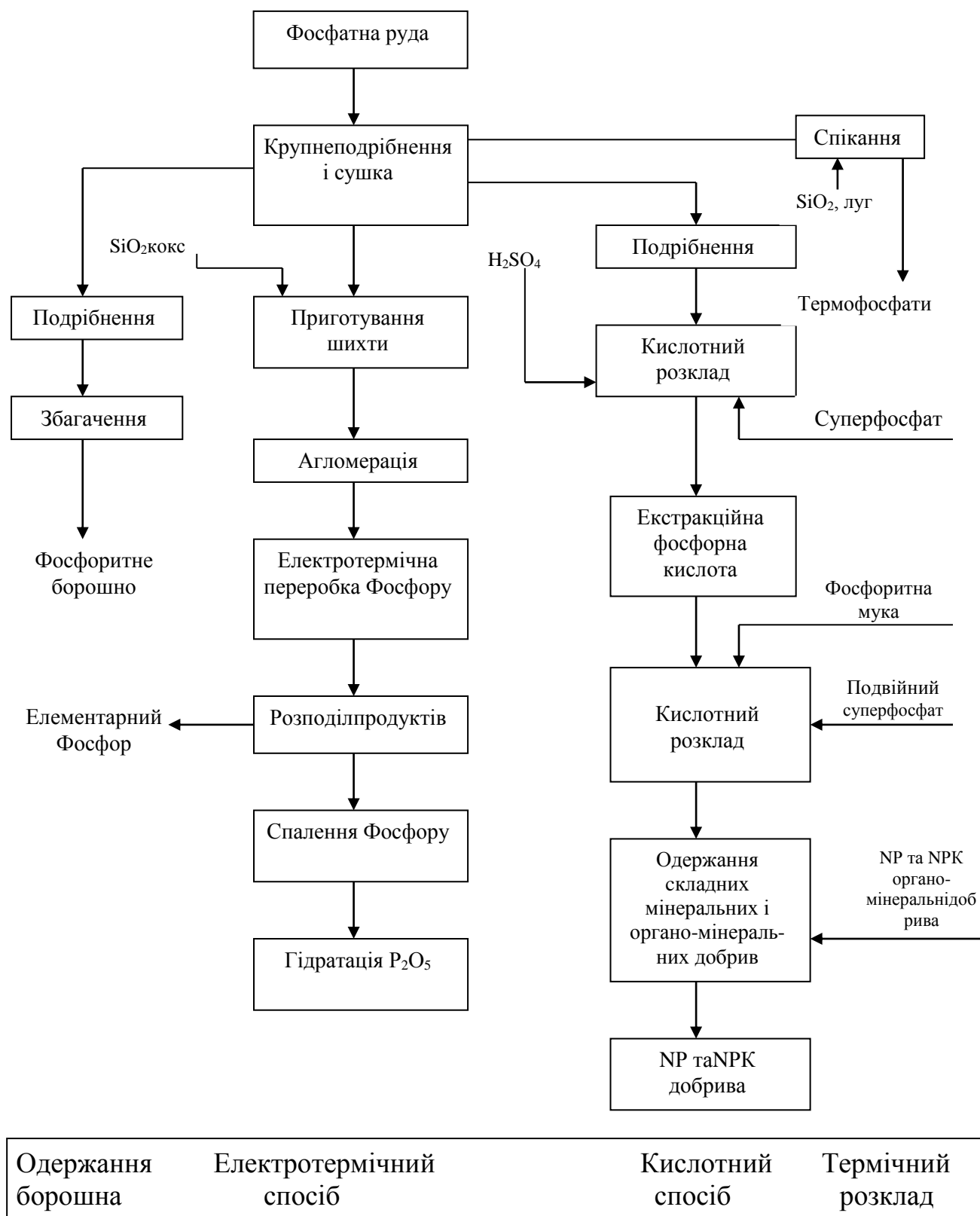


Рисунок 1.3 – Способи переробки фосфатів

В промисловому масштабі четвертий спосіб не знайшов широкого застосування через дефіцит соди для лужного розкладу фосфатів, а також через відносно низьку якість одержуваного добрива в ході гідротермічної переробки.

### **1.2.1 Пряма переробка «бідних» фосфоритів**

Одним із простих методів підвищення економічної ефективності застосування фосфоритів є їх тонкодисперсне подрібнювання. Так, у свій час у НДР вироблявся продукт «Рюнафос», а у ФРН - «Гиперфос», відмінною рисою яких є високий ступінь розмелу – (70 – 90) % менше 0,063 мм. При цьому тонкий розмел веде до збільшення питомої поверхні, що дозволяє збільшити розчинність і підняти ефективність добрива [60].

Російські дослідження уточнюють [61], що можуть бути використані лише ті фосфатні руди, де частка фосфату, який розчинний в 2 %-ній лимонній кислоті, становить не менше 30 %  $P_2O_5$ . Фосфоритне борошно після такого розмелу можна вносити в кислі ґрунти, або з метою підвищення споживчих властивостей проводити попередню грануляцію з азотовмісним в'язучим. Таке добриво за розробленою нами технологією під торговою маркою «Гранфос» випускається на ПАТ «Сумхімпром» [19].

### **1.2.2 Безкислотна переробка**

Збільшити ефективність тонкоподрібнених фосфоритів можна також шляхом трибомеханічної їх активації, що за рахунок деформації кристалу підвищує вміст лимонно- і цитраторозчинної форми  $P_2O_5$  такого борошна [60, 61]. Проведеними дослідженнями [60] показано, що вміст у фосфатах різних родовищ лимонно-розчинної форми значно різниться – від декількох до 30 – 35 % відносно загального вмісту фосфату в руді. Після механічної активації вміст лимонно-розчинної форми фосфату збільшується до 90 %, і окрім того, до (50 – 70) % фосфату стане цитратнорозчинним, що дозволяє застосовувати механічно активовані фосфатні руди на ґрунтах всіх типів.

Проводяться також дослідження з механохімічної активації фосфатів в присутності різних органічних та неорганічних твердих, рідких і газоподібних

добавок – активаторів, диспергаторів, каталізаторів (сечовина, нітрат сечовини, октадіол, кальцій оксид, амоніак, оксиди сульфуру (IV і VI) та інші) [62].

Для бідних зернистих фосфоритів України розроблена єдина технологічна схема збагачення концентратів. В основу її покладена одна з унікальних властивостей – високий вміст засвоюваного фосфору в мінералах – носіях, що примушує якнайменше втрачати його з відходами. Одержується три продукти: концентрат, хвости електромагнітної сепарації, шлами гравітації [63].

Залежно від глибини залягання руди можна мати два типи концентратів: первинного збагачення та глибокого збагачення, тобто кінцевий концентрат. Перший одержують під час знешламлювання руди і характеризується він досить низьким вмістом фосфору (4,9 – 10,5) %  $P_2O_5$  та високим (93 – 96 %) його вилученням із руди. Первинні концентрати значною мірою успадковують мінеральний склад вихідних руд. Під час знешламлювання виводяться, головним чином, дисперсний кальцій та глинисті частки, хоча одночасно з ними до шламу потрапляють дисперсні фосфати і кварц. У кінцевому концентраті фосфор міститься на рівні (15,3 – 17,5) %  $P_2O_5$ , але вилучення знижується до (64 – 78) %. Концентрати цієї стадії збагачення різко відрізняються від вихідних руд через зростання вмісту фосфориту та глауконіту, тобто, основних фосфоровміщуючих породомінеральних компонентів. Їхня частка в концентратах складає (77 – 100) % [63].

Для жовнових фосфоритів Незвиського родовища і зернистих фосфоритів у зв'язку з великим вмістом  $R_2O_3$  найбільш раціональним методом їх застосування було б гравітаційне концентрування і приготування на основі фосфоритного борошна комплексних гранульованих добрив місцевого використання з уведенням до їх складу, торфу, біогумусу, калієвмісних і азотовмісних компонентів [19].

### **1.2.3 Кислотний розклад**

За складом породоутворюючої мінеральної маси вітчизняну фосфатну сировину можна розділити на карбонатну, глинисту і силікатну [64]. Для українських родовищ жовнових фосфоритів характерний високий вміст кремнеземистої складової. Це обумовлює доцільність кислотної обробки концентратів з подальшим виділенням нерозчинного  $SiO_2$ . Найбільш прийнятною



така технологія була б для фосфоритів Ратнівського родовища. Для фосфоритів Осиківського родовища доцільною була б попередня декарбонізація і відшлямування СаО. Дослідженнями механізму та кінетики розкладу фосфатної сировини встановлено значний вплив на перебіг процесів утворюваних у результаті взаємодії вихідних складових нових фаз (твердої та газоподібної). У газову фазу, ролі якої не приділялось належної уваги, у процесі розкладу фосфатної сировини виділяються сполуки флуору та вуглекислий газ. Газові продукти (бульбашки), які зароджуються, ростуть та відриваються від поверхні взаємодії, безпосередньо впливають на граничний дифузійний шар рідини. У випадку малих розмірів частинок фосфатної сировини ( $< 50$  мкм) розміри бульбашок газової фази пропорційні розмірам самих частинок, роль їх зводиться до екранування поверхні взаємодії від доступу реагенту. Для цього випадку одержано залежності для визначення коефіцієнтів масовіддачі за умов нітратнокіслотного і сульфатнокіслотного розкладів фосфатів, розроблено математичні моделі розкладу полідисперсних сумішей фосфатів [65].

Зважаючи на те, що фосфорити більшості родовищ України мають до 50 % цитратнорозчинної форми  $P_2O_5$ , авторами [65] ведуться дослідження щодо використання фосфатної сировини для гідросульфатної переробки з одержанням складних мінеральних добрив із збільшенням концентрації поживних речовин та вмісту  $P_2O_5$  цитратної розчинності. Для розкладу фосфоритів пропонується використання гідросульфатів лужних металів – калію та натрію. У процесі гідросульфатної переробки фосфоритів з 12 %  $P_2O_5$  з використанням  $KHSO_4$  можна одержати мінеральне добриво з умістом (% мас.): 10,87  $P_2O_5$ , 7,2  $K_2O$ , 2,14 N і 4,9 сульфур. Загальний вміст поживних речовин складає 25,11 % з цитратною розчинністю  $P_2O_5$  до 80 % та співвідношенням  $N : P_2O_5 : K_2O : S = 1 : 5 : 3 : 2$ .

Гідросульфатний розклад фосфатної сировини, як і сульфатнокіслотна переробка, є екзотермічним процесом і може відбуватися без підведення тепла, тобто ця технологія є енергоощадною [65].

### 1.2.4 Нетрадиційні методи залучення до переробки та застосування «бідних» фосфатів

На теперішній час виконано ряд досліджень із застосування низькотемпературної плазми як джерела тепла для переробки фосфоритів. За результатами досліджень встановлено, що основними напрямками плазмохімічної переробки фосфатів є їх дисоціація з метою одержання пентаоксиду фосфору (а потім ЕФК) та процеси із одержання цільових продуктів (знефторених фосфатів, поліфосфатів кальцію тощо) [66]. Суть плазмохімічного способу переробки фосфатів зводиться до короткочасного (0,015 с) нагрівання дисперсної фосфатної сировини в низькотемпературній плазмі (інтервал середньомасової температури 3000 К – 5000 К). Процес є одностадійним.

Найбільший інтерес представляє комбінація кислотної і термічної дії в процесі гідротермічної переробки фосфориту, коли до фосфориту додають невелику кількість ОФК. Процес термічної переробки фосфатів інтенсифікується, концентрація корисного компонента в готовому продукті значно підвищується і підвищується енергоефективність процесу, що дуже важливо у випадку переробки низькоякісних фосфоритів. Так, наприклад, встановлено, що знефторення фосфоритів з добавкою ОФК за співвідношення в суміші  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  (R) в діапазоні 2,0 – 3,0, температурі 1173 – 1473 К і часі обробки 60 – 3600 с збільшення добавки ОФК до фосфориту з  $R = 3,0$  до  $R = 2,8 - 2,6$  різко зменшує вміст флуору в готовому продукті за всіх досліджених значень температури та часу нагріву [66].

Вивчення нітратнокислотного розкладу фосфатної сировини під дією ультразвукових коливань показало, що розповсюдження інтенсивних ультразвукових коливань у середовищі за рахунок кавітаційного ефекту спричиняє активну місцеву турбулізацію потоків, яка призводить до інтенсифікації процесу розкладу фосфатів, особливо у випадку застосування фракції до 10 мм [66].

Одним із шляхів мобілізації поживних речовин для підтримки і відновлення родючості ґрунту є використання мікрофлори та мікрофауни ґрунту. Важливу роль у процесах переводу поживних речовин у засвоювану рослинами форму належить мікроорганізмам, які в певних умовах здатні переводити нерозчинні сполуки в

розчинні [67]. Можливим варіантом переводу фосфорного ангідриду в засвоювану рослинами форму є змішування фосфориту з спеціально підібраними мікроорганізмами [68]. Дослідження, проведені фахівцями НДІ хлопкоробства Сурхандар'їнського філіалу, показали, що місцеві (гуліобські) фосфорити мають «нежорстку» структуру і тому легко розкладаються. Окрім того, в них міститься біля 1 % сульфуру, яка під впливом вологи, повітря тощо, перетворюється в кислоту, що також допомагає розкладу фосфоритів. Розвитком аналогічних ідей є дані роботи [69], в якій запропоновано одержувати гранульований продукт з порошку фосфориту та сульфуру. Фосфорит та сульфур беруться в стехіометричному відношенні 5 : 1, що відповідає технологічному співвідношенню фосфориту і сульфуру (останній – у складі і в пропорції сульфатної кислоти, яка застосовується у виробництві суперфосфату). За результатами агрохімічних досліджень такий продукт не поступався дії суперфосфату.

Дослідженнями Інституту сільськогосподарської мікробіології та агропромислового виробництва НААН України [67] встановлено, що саме мікроорганізми та їх метаболіти можуть суттєво вплинути на вміст рухомих сполук фосфору в орному шарі ґрунту. Підсилити ступінь розчинності важкодоступних сполук фосфору у ґрунтах дозволяють такі агроприйоми, які сприяють збільшенню об'ємів ризосфери сільськогосподарських культур і можуть вплинути на загальну чисельність фосфороіммобілізівних мікроорганізмів (адже відомо, що кількість бактерій у ризосфері в 10 – 100 разів вища, ніж в основній масі ґрунту).

На підставі досліджень Науково-інженерного центру «АКСО» НАН України автор [70] доводить, що ефективність фосфоритового борошна із сировини вітчизняних родовищ можна значно підвищити введенням деяких домішок: лігносульфонату натрію; гумату натрію; відходів виробництва адипінової кислоти; азото- та сірковмісних компонентів; амоній сульфату або елементарного Сульфуру і сечовини. Значно підвищити вміст рухомого фосфору у фосфоритному борошні можна шляхом компостування з попереднім введенням до його складу одного з компонентів: лігносульфонату натрію; відходів виробництва адипінової кислоти й амоній сульфату або сечовини. Такі компостовані добрива значно перевищують

фосфоритне борошно як за впливом на урожайність, так і за виносом урожаєм основних елементів живлення [71].

### 1.3 Стан промисловості фосфорних добрив в Україні

Існуючі в Україні в кінці 80-х років минулого століття потужності були здатні постачати щороку приблизно 1,4 млн т 100 %  $P_2O_5$  з мінеральними фосфоровмісними добривами, що забезпечило би внесення 44 кг  $P_2O_5$  на гектар орної землі. За умови забезпечення їх достатньою кількістю фосфатної сировини на цих потужностях можна було б виробляти біля 700 тис т 100 %  $P_2O_5$  в амофосі та діамофосі ( $\approx 50$  % від всіх фосфоровмісних добрив), 300 тис т – в суперфосфаті (22 %), приблизно 300 тис т в рідких комплексних добривах (далі – РКД) (22 %) і 150 тис т в нітроамофосці та нітрофосі. Такі потужності дозволяли забезпечити середній вміст поживних речовин у розрахунку на всі добрива  $N + P_2O_5 + K_2O = 47,1$  %, а питому долю  $P_2O_5$  – у 36,6 %. До створення в 1992 році виробництва нітроамофоски та нітрофосу співвідношення долі  $P_2O_5$  в асортименті добрив складало у відношенні амофос : суперфосфат : РКД = 38 : 32 : 30. Тобто основними фосфоровмісними добривами були амофос, суперфосфат та РКД. Але після зупинки виробництва РКД, внаслідок припинення поставок імпортованої суперфосфатної кислоти (далі – СФК), і створення виробництв амофосу та нітрофосу на Придніпровському хімічному заводі, існуюча структура асортименту фосфоровмісних добрив значно погіршилась. Так, частка амофосу зросла з 34,8 % в 1990 р. до 68,4 % в 1994 р., а частка нітроамофоски та нітрофосу – з 8,8 % до 13,2 %, що привело до збільшення питомих витрат електроенергії на 1 тону  $P_2O_5$  в добривах з 609 кВт·год в 1987 р. до 1173 кВт·год в 1994 р., тобто в 1,93 раз. Значному збільшенню енергоємності виробництва фосфоровмісних добрив сприяло припинення виробництва РКД із СФК, в якому питомі витрати електроенергії у 8 разів менші, ніж у виробництві амофосу, і у 8,7 разів – ніж у виробництві нітроамофоски та нітрофоски [72].

Характеристика і географічне розміщення існуючих виробничих потужностей наведені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Характеристика існуючих (за станом на 01.01.1996 р.)\* потужностей з виробництва фосфоровмісних добрив в Україні (тис т 100 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на рік)

Назва підприємства	Сировина	Потужність, тис т
Амофос		
Кримське ДВО «Титан»	Апатит	103
ВАТ «Сумхімпром»	Апатит	217
ВАТ «Рівнеазот»	Апатит	204
Придніпровський хімзавод	Апатит	166
Всього амофосу		690
Нітроамофоска та нітрофос		
Роздільське ВО «Сірка»	Апатит	107
Придніпровський хімзавод	Апатит	45
Всього нітроамофоски та нітрофосу		152
Рідкі комплексні добрива		
ВАТ «Черкасиазот»	СФК	97,2
ВАТ «Рівнеазот»	СФК	97,2
ВАТ «Сумхімпром»	СФК	97,2
Всього рідких комплексних добрив		291,6
Простий суперфосфат		
Вінницький хімзавод	Апатит	100
ВАТ «Сумхімпром»	Апатит	160
Всього простого суперфосфату		260
Складні змішані добрива		
ВАТ «Рівнеазот»	Апатит	3,6
Вінницький хімзавод	Апатит	8
Всього складних змішаних добрив		11,6
Разом		1425,2

\* На цей час вже було припинене виробництво фосфоровмісних добрив на Одеському суперфосфатному заводі (теперішнє ВАТ «Олімп-Круг») та Костянтинівському хімічному заводі.

Після припинення імпорту СФК та апатиту альтернативним і єдиним на теперішній час джерелом забезпечення вітчизняних підприємств фосфатною сировиною залишилися фосфорити Північної Африки і Близького Сходу. Переорієнтація виробництв, які виробляли фосфоровмісні добрива, з апатиту на фосфорити закордонного походження зумовила ряд проблем. Серед них виділялася перш за все екологічна, що пов'язана з досить значним вмістом у фосфоритах

домішок важких металів, таких, як кадмій, плумбум, арсен, що можуть негативно вплинути на здоров'я населення та довкілля, та технологічна, у зв'язку з тим, що існуюче обладнання непристосоване для переробки фосфоритів. Проведений комплекс токсиколого-гігієнічних та екологічних досліджень з попереднього визначення безпечності нового виду сировини та науково-дослідних робіт щодо умов і можливості переробки на вітчизняних підприємствах фосфоритів Північної Африки та Близького Сходу дозволив відновити виробництво фосфатних добрив в Україні. Та нагальними залишилися проблеми з ідентифікації найбільш токсичних елементів у сировині, доопрацювання технологій розкладу фосфоритів сульфатною кислотою та проведення реконструкцій діючих виробництв у зв'язку зі зміною фізико-механічних властивостей сировини. Більш низький вміст  $P_2O_5$  в фосфоритах зумовив їх переробку тільки в дигідратному режимі, наявність домішок магнію в ОФК ускладнило технологічну операцію її упарки та змінило технологічні параметри одержання складних добрив. Водночас, проведені дослідно-промислові випробування переробки фосфатної сировини Північної Африки і Близького Сходу показали можливість заміни апатиту у виробництві фосфоровмісних добрив [73].

#### **1.4 Технологічні аспекти виробництва мінеральних добрив**

Підприємства мінеральних добрив у своїй основі побудовані на принципі багатотоннажної переробки вихідної сировини при визначених умовах. Хімічні технології реалізуються з залученням значної кількості спеціального обладнання, машин і апаратів, які використовують електричну і теплову енергію, стиснене повітря та пар. Для забезпечення більш глибокої переробки сировини і прискорення часу реакції застосовуються підвищені температура і тиск. Зважаючи на значний знос основних фондів, який у ряді випадків складає 60 % і більше, зростаючі енерговитрати і матеріалоємність, ці виробництва становлять певну екологічну небезпеку через значну кількість викидів шкідливих речовин у довкілля [74].

Другим чинником екологічної небезпеки хімічних виробництв є значне енергоспоживання галузі. На теперішній час хімічна галузь займає третє місце після

електроенергетики і металургії в загальному споживанні енергії. Енергоємність вітчизняних хімічних підприємств складає 0,32 кг у.п./грн, що значно більше ніж в розвинутих країнах. Частка продукції середнього та низького технологічного переділу у структурі виробництва становить 72 % [74]. Екстенсивний розвиток, перехід на світові ціни на енергоносії, реформування економічних відносин докорінно змінили ситуацію в енергоспоживанні хімічної промисловості. При цьому змінюється режим роботи газоочисного обладнання, що може збільшити викид шкідливих речовин в атмосферу.

Третім чинником екологічної небезпеки хімічних виробництв є наявність і необхідність утилізації відходів. Відомо, що у процесі одержання ЕФК методом сірчаноокислотного розкладання фосфатної сировини утворюється значна кількість фосфогіпсу, який є багатоннажним відходом виробництва і складає до 5 тонн на 1 тону ЕФК [75]. Глибока переробка сировини та мінімізація витрат на утворення, зберігання і переробку відходів і пилогазових викидів потребує розроблення сучасних екологічно безпечних технологій одержання екологічно безпечних добрив, що підвищить рівень екологічної безпеки хімічних виробництв уцілому.

Ефективність роботи кожного виробництва можна охарактеризувати в загальному вигляді коефіцієнтом екологічності  $K_e$  [76], який визначається як різниця між вартістю сировини, яку можна прийняти за 1, і вартістю відходів (В), що утворилися при переробці сировини:

$$K_e = (1 - B) \quad (1.1)$$

Коливання значення  $K_e$  в межах від 0,9 до 1 вказує на високу екологічну ефективність виробництва і низький рівень забруднення довкілля.

Зважаючи на важливість розвитку екологобезпечних виробництв для потреби агропромислового комплексу в умовах сталого розвитку України, розширення сировинної бази повинно спиратися на поетапне технологічне й апаратурне оновлення базових виробництв за рахунок зниження енерговитрат, стабільного

завантаження виробничих потужностей та комплексного підходу до створення і переробки відходів.

### **1.5 Асортимент фосфатно-тукової продукції України та проблеми його розширення**

Особливістю секторального розвитку промисловості мінеральних добрив в Україні є те, що вперше за останні роки, одночасно зі збереженням традиційно високого рівня експорتابельності продукції галузі, відбулася відчутна асортиментна диверсифікація товарного виробництва мінеральних добрив під потреби внутрішніх поставок і внутрішнього товарного ринку [68, 77]. Такий висновок підтверджується даними таблиць 1.3 та 1.4.

З наведених у таблиці 1.4 даних видно, що азотні добрива мають тенденцію до скорочення обсягів виробництва, так обсяг їх випуску в 2015 році склав 1638,6 тис т (в 100 % N), що становить 91,59 % до попереднього року [77].

Внаслідок перебоїв у постачанні фосфатної сировини і природного газу виробництво фосфоровмісних добрив в 90-х роках минулого століття суттєво зменшилось. Прийняті після цього на державному рівні рішення дозволили подолати негативні тенденції у виробництві фосфоровмісних добрив і останніми роками не тільки стабілізувати, а й наростити в останні 5 років обсяги їх виробництва.

Виробництво калійних добрив в Україні в 2011 році склало в перерахунку на 100 %  $K_2O$  4,46 тис т (майже на 251 % більш порівняно з попереднім роком).



Таблиця 1.3 – Баланс та структура виробництва і внутрішнього споживання мінеральних добрив в Україні 2015 – 2016 рр. (на основі даних Держкомстату України, Мінпромполітики України та підприємств-виробників), тис. тонн (упорядковано ДП «Черкаський НДІТЕХІМ»)

№ п/п	Найменування продукції (товарної групи)	Обсяг виробництва*, тис т	Експорт, тис т	Частка експорту у виробництві, %	Імпорт, тис т	Внутрішнє споживання (сільсько-господарське та промислове), тис т	Структура внутрішнього споживання, %	
							Продукція вітчизняного виробництва, %	Продукція імпортного виробництва, %
1	Азотні добрива (100 % N)							
	2016 (9 місяців)	1330,0	570,3	44,0	281,9	1041,6	73,0	27,0
	2015 р.	1638,6	879,4	54,0	317,7	1076,9	70,0	30,0
2	Фосфорні добрива** (100% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )							
	2016 р (9 місяців)	0,0	0,0	0,0	2,7	2,7	-	-
	2015 р.	2,1	0,0	0,0	2,8	4,9	43,0	57,0
3	Калійні добрива** (100 % K <sub>2</sub> O)							
	2016 р. (9 місяців)	1,5	0,7	46,7	62,2	63,0	99,0	1,0
	2015 р.	4,46	2,28	51,0	81,3	83,48	97,0	3,0
4	Комплексні та змішані добрива (ф.в.)							
	2016 р. (9 місяців)	240,0***	17,0	7,0	1441,7	1664,7	13,0	87,0
	2015 р.	250,0***	25,4	10,2	1200,9	1425,5	15,8	84,2
5	Рідкі комплексні добрива (ф.в.)							
	2016 р. (9 місяців)	29,0	0,0		4,8	33,8	86,0	14,0
	2015 р.	21,1	0,0		3,7	24,8	85,0	15,0

\* У перерахунку на 100%;

\*\* Лише гомогенні (моно) добрива;

\*\*\* Включені тукоsumіші

Таблиця 1.4 – Динаміка виробництва мінеральних добрив в Україні в 2009 - 2015 рр. (на основі даних Держкомстату України, Мінпромполітики України та підприємств-виробників), тис тонн (упорядковано ДП «Черкаський НДІТЕХІМ»)

Найменування продукту	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Азотні добрива (100 %**** N), тис т, в т.ч.	2183,0* *	2286,0* *	2996,8* *	2933,8	2417,1	1789,0	1638,6
амонійна селітра, (ф. в.)	1651,6* *	1885,9* *	2410,7* *	2568,6	2238,5	1543,2	1042,0
карбамід (ф. в.)	3420,6* *	3030,4* *	3782,5* *	3887,2	2928,7	2152,7	2127,5
амоній сульфат (ф. в.)	299,5**	404,6**	279,5**	355,2	312,4	220,2	178,0
КАС (ф. в.)	71,9**	223,7**	188,0**	265,9	322,5	306,7	254,0
ВАС (ф. в.)	150,6	353,5	419,2	323,2	274,2	344,8	332,0
Амоніачна вода (ф. в.)	-	206,6	197,1	151,8	114,7	117,7	120,3
Фосфатні добрива*, (100 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	2,8**	1,04**	-	1,12	1,7	1,12	2,1
Суперфосфат (ф. в.)	15,5**	5,6**	-	8,8	10,0	6,6	10,9
Калійні добрива* (100 % K <sub>2</sub> O)	3,4**	1,3**	3,8**	4,75**	1,53**	1,78	4,46
Калій сульфат, (ф. в.)	6,4**	1,8**	5,2**	5,5	1,06	3,56	5,8
Комплексні та змішані добрива, (ф. в.), в т. ч.***	205,7**	416,6**	601,3** *	435,0** *	242,0** *	316,0** *	250,0** *
Амофос	30,5**	120,4**	124,3**	77,5	46,6	53,8	35,4
Нітроамофоска	77,1**	129,4**	376,8**	343,2	181,2	245,5	186,4
Рідкі комплексні добрива, (ф. в.)	-	-	-	1,5	4,4	7,8	21,1

\* Лише гомогенні (моно) добрива;

\*\* Включені перехідні товарні залишки на складі;

\*\*\* Включені тукоsumіші;

\*\*\*\* У перерахунку на 100 %.

Випуск вітчизняних калієвмісних складних добрив, незважаючи на їх приріст у 2015 році, залишається поки що за фізичними обсягами власного виробництва й асортиментним складом чи не катастрофічно обмеженим. Значні потужності виробництва займають комплексні та змішані добрива у порівнянні з гомогенними. При цьому виробництво і споживання саме NPK-добрив більш значними темпами. Позитивним моментом також є те, що відновлено виробництво РКД.

### **1.5.1 Фосфоровмісні мінеральні добрива**

Після дослідно-промислових випробувань переробки фосфоритів Близького Сходу та Північної Африки на вітчизняних підприємствах виробництво простих фосфатних добрив хоча й почало поступово зростати, порівняно з попередніми роками, але залишалося незначним за обсягами і було припинене в 2011 році. Хоча останніми роками виробництво відновлено для внутрішнього споживання в Україні. Отже, поки що виробництво і реалізація амонізованого суперфосфату в Україні залишається незначними. Головним із обмежувальних чинників для цього виробництва є зниження попиту на цей вид продукції. Як і передбачалося, останнім часом воно було перепрофільоване на випуск складних мінеральних добрив.

Основний випуск споживчого фосфору в Україні здійснювався, починаючи з 2011 року через виробництво комплексних добрив. Так, виробництво комплексного NPK-добрива «Суперагро» з різним співвідношенням поживних елементів виробляється ПАТ «Суміхімпром» на обладнанні реконструйованих цехів амофосу та амонізованого суперфосфату.

Основним двокомпонентним комплексним добривом, випуск якого здійснюється в Україні, є амофос. Обсяги його виробництва тільки на ПрАТ «Кримський Титан» в 2015 році становили майже 35,4 тис т. В 2003 році розпочато випуск нітроамофоски на ПрАТ «Дніпровський завод мінеральних добрив». А вже в 2012 році підприємство відвантажило сільськогосподарським товаровиробникам більше 75 тис т цього мінерального добрива. У 2015 році суттєво виросло внутрішнє споживання амофосу, за підсумками року на внутрішньому товарному ринку було спожито 153,7 тис т даного виду мінеральних добрив, що на 20 % більше, ніж у попередньому році [72].

На теперішній час виробничі потужності підприємств-виробників фосфоровмісних добрив задіяні лише на трьох підприємствах, а виробництво добрив в 2011 р. було чи не найбільшим за останні 7 років (табл. 1.5).

Таблиця 1.5 – Виробничі потужності підприємств-виробників фосфоровмісних добрив\*

№ п/п	Підприємство	Рік введення	Проектна потужність, тис т 100% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Валовий випуск у 2011 році, тис т	Примітка
1	ПАТ «Сумхімпром»	1973 – 1978	250,0	368,7	-
2	ПрАТ «Кримський ТИТАН»	1971	107,0	79,1	не контролюється Україною
3	ПрАТ «Дніпровський завод мінеральних добрив» (разом з виробництвом амофосу)	(1973) 2003	24,0	75,2	-
4	ПрАТ «Рівнеазот»	1975	220,0	-	не працює
5	ВАТ «Новороздільський завод складних мінеральних добрив»	1985	113,0	-	не працює
6	ВДПСМД м. Вінниця	1968 – 1970	17,0	-	не працює
	<b>ВСЬОГО:</b>			<b>523,0</b>	

У 2007 році активізувався випуск в Україні за різними технологіями і складом змішаних фосфоровмісних мінеральних добрив. Так, зокрема, ТОВ «Укртехнофос» (м. Рівне) і ЗАТ «УкрАгроНПК» (м. Київ) нарощувало виробництво тукоsumішей на основі української та російської сировини (фосфоритів). Водночас, протягом 2010 –

2015 років в Україні зменшилось споживання тукосумішей і гомогенних фосфатних добрив [72].

На ПАТ «Рівнеазот» випуск фосфоровмісних добрив вважається економічно недоцільним; ВАТ «Новороздільський завод складних мінеральних добрив» знаходиться в стадії санації; ВДПСМД м. Вінниця перебуває в стадії банкрутства.

В цілому, випуск комплексних багатокomпонентних мінеральних добрив і тукосумішей в Україні склав у 2015 році 250,0 тис т (ф. в.), що складає 79 % від 2015 року, і тільки 41,6 % від 2011 р., що свідчить про падіння вітчизняного виробництва добрив і збільшення імпорту.

### **1.5.2 Органічні добрива**

В Україні широко використовуються такі органічні добрива як підстилковий гній, гноївка, компости на основі гною, пташиний послід, попіл рослинного походження, вторинна продукція рослинництва, сидерати, осади стічних вод та ін. До нетрадиційних слід віднести ті види органічних добрив, які з'явилися у зв'язку з впровадженням нових технологій в агропромисловому комплексі. Це власне безпідстилковий гній великої рогатої худоби і свиней та різні їх модифікації, зумовлені розведенням водою і розподілом на фракції: рідкий гній, рідка фракція і тверда фракція рідкого гною, продукти біологічної переробки тваринницьких стоків – біологічно очищені стоки, надлишковий активний мул, осади вертикальних відстійників, органічні відходи промисловості (відходи боєнь, упарена барда спиртових заводів, ОМД промислового виробництва) та ін. Окрему групу становлять органічні добрива природного походження. З них – давно відомі: торф низинних боліт і мул ставків, порівняно нові для споживача озерні сапропелі та зовсім нові орґано-мінеральні суміші на їх основі [78, 79].

Використання органічних добрив антропогенного походження зумовлено декількома факторами: по-перше, вони є значним резервом для збалансованого ведення землеробства за вмістом поживних речовин у ґрунті; по-друге, підвищують родючість ґрунту і урожаї сільськогосподарських культур; по-третє, їх використання сприяє охороні довкілля від хімічного і біологічного забруднення; якщо вони у великій кількості і безсистемно нагромаджуються на певній території, що

призводить до порушення екологічної рівноваги [79]. Оскільки ВМ здатні до утворення складних комплексних сполук з органічною речовиною ґрунту, то в ґрунтах з високим вмістом гумусу іони менш доступні рослинам і живим організмам. А надлишок вологи сприяє появі ВМ в більш розчинних формах [47].

Підстилковий гній – найбільш відоме органічне добриво. Якість підстилкового гною безпосередньо залежить від способів його зберігання. У добре приготовленому напівперепрілому підстилковому гноєві великої рогатої худоби середній вміст азоту становить 0,5 – 0,6, фосфору – 0,2 – 0,3, калію – 0,5 – 0,6, кальцію 0,4 (в % до фізичної маси гною), однак ці показники значно змінюються залежно від природних зон [78]. За умови зберігання гною в гноєсховищах і в гноївкозбірниках збирається гноївка та сеча тварин. Гноївка містить (% мас): води – 98, органічної речовини – 0,6, азоту – 0,2 – 0,3, фосфору – 0,01, калію – 0,46 . У сечі великої рогатої худоби міститься – азоту – 0,6 %, фосфору – 0,1 %, калію – 0,5 % [78].

Пташиний послід є найбільш концентрованим органічним добривом, яке містить необхідний для рослин набір макро- та мікроелементів, швидко- і сильнодіючим, основні поживні речовини в ньому містяться у легкорозчинній формі. В залежності від способу утримання птиці пташиний послід містить від 0,2 до 3 % азоту (в тому числі, 0,07 % – 0,41 % амонійного азоту), від 0,07 % до 3,5 %  $P_2O_5$ , від 0,16 % до 1,6 %  $K_2O$ , від 4 % до 21 % золи [78].

Продуктом переробки підстилкового гною, соломи, інших органічних решток та осадів стічних вод є вермикомпости, або біогумус [80]. За хімічним складом вермикомпости мають досить значний вміст поживних речовин. Основною позитивною якістю вермикомпостів є їх кращі в порівнянні із звичайними компостами фізичні властивості. Вони більш гомогенні, мають високу водоутримуючу здатність [81].

Американська фірма «Біоферм» розробила технологію одержання органічних добрив на основі регульованої біоферментації відходів тваринницької та рослинницької галузей (фермвей). Виробництво фермвею здійснюється шляхом змішування гною чи пташиного посліду з подрібненими органічними відходами (рештками рослин) і торфом для одержання вологості суміші не більше 60 – 65 % за

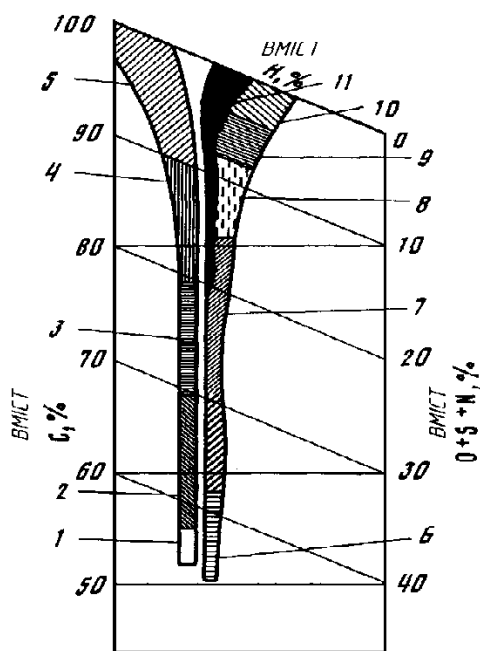
співвідношення азоту до карбону 1 : 25 і тривалості аеробного процесу компостування не менше 7 – 8 днів [78].

В утворенні екологічно збалансованого сільськогосподарського виробництва мікробіологічні препарати відіграють дедалі зростаючу роль. Основна їх функція – регуляція ґрунтової мікрофлори завдяки різкому збільшенню числа корисних, відселекційованих форм мікроорганізмів і оптимізації їх взаємодії з рослинами в окремих агрофітоценозах. Найперспективнішими у цьому напрямі є застосування біопрепаратів з азот-фіксуєчими і фосфор-мобілізуєчими мікроорганізмами [78, 82].

### **1.5.3 Характеристика органічної сировини**

У процесі формування ґрунтів і ґрунтової родючості саме гумінові речовини виконують багато важливих функцій. Їхній вміст і склад обумовлюють агрономічну цінність структури ґрунту, їх водно-повітряний режим, здатність до прогрівання [71, 83, 84]. ГР відносяться до фізіологічно активних і підтримують екологічні умови, які необхідні для існування принаймні тих видів організмів і співтовариств, що склались до теперішнього часу на суші. Санітарна роль гумініфікації, у результаті якої швидко розкладаються величезні маси рослинних і тваринних залишків, загальновідома [84]. Наявність гуматів в ґрунті підвищує стійкість рослин до радіації [85], до знижених і підвищених температур, до дії підвищених доз мінеральних добрив, зменшує надходження в рослини важких металів і пестицидів, активізує ріст і прискорює дозрівання рослин [86]. Якщо у відповідності до поглядів В. І. Вернадського прийняти [87], що немає різкої грані між живою й неживою речовиною, то неважко надати роль і функції зв'язуючої ланки між ними саме ГР. Сучасний рівень знань не дозволяє вважати ГР тільки продуктом трансформації органічних речовин відмерлих організмів, тільки відходом життєдіяльності. Значно більш імовірна гіпотеза про одночасну і спільну еволюцію живого й неживого в біосфері, внаслідок чого формувалося природне середовище. У ній ГР виконували й виконують необхідні посередницькі функції між живими організмами, і, за В. В. Докучаєвим, і мінеральними комплексами [88]. Минулі геологічні епохи на Землі сприяли нагромадженню ГР в опадах і утворенню горючих корисних копалин

(каустобіолітів). Горючі корисні копалини утворюють два ряди - вугільний і нафтовий. У кожному з них вміст кисню поступово зменшується, а карбону - зростає. У середині розташований торф, сполуки якого найбільш близькі до сполук рослинних залишків. У кінцях рядів знаходяться антрацит і нафта, які майже однаково бідні киснем і відрізняються один від одного вмістом водню: у нафті його багато, а в антрациті дуже мало [89, 90].



1 – деревина; 2 – торфи; 3 – буре вугілля; 4 – кам'яне вугілля; 5 – антрацити; 6 – сапропелі; 7 – сланці; 8 – сапропеліти; 9 – асфальти; 10 – нафта; 11 – асфальтени

Рисунок 1.4 – Класифікаційна діаграма горючих копалин за Добрянським А.Ф.

На рисунку 1.4 показана класифікаційна діаграма горючих копалин за Добрянським А. Ф., яка представлена у вигляді трикутної діаграми, де на осях відкладені Карбон, Гідроген і Кисень. В основу загальної класифікації каустобіолітів покладено їх елементний склад. Складові горючої маси – хімічні елементи, як правило, сингенетичного генезису, які успадковані горючими копалинами від вихідної речовини. Горючі копалини розташовані у вигляді двох смуг, що мають на значному протязі лінійний характер: одна з них відповідає генезису гумусових вугіль із переходом від деревини до антрациту, інша – генезису горючих бітумного ряду від сапропелітів до нафти [89].

Як визначено на діаграмі (рис. 1.4), перетворення вихідного рослинного матеріалу відбувається в початковій торф'яній стадії за участю мікроорганізмів і води, а в наступних стадіях – в умовах тиску навколишніх порід і порівняно високої температури.



Процес вуглефікації перебігає після утворення гумінових кислот (далі – ГК) – однієї з основної складової органічної маси торфу і неодмінного компонента бурого вугілля. У кам'яних вугіллях ГК переходять у нерозчинні в лугах гуміни [89]. У початковій сапропелевій стадії відбувається перетворення вихідних рослин і тваринних організмів. У сапропелі значно більше мінеральних домішок, ніж у торфі та вугіллі, і вони суттєво різноманітніші за хімічним складом. Тому потрібні більш складні технології їх переробки [91].

### 1.5.3.1 Торф

Торф є органогенною породою, що складається з рослинних залишків і містить у перерахуванні на суху речовину не більше 50 % мінеральних речовин. Торф у природному стані являє собою більш-менш однорідну за складом і кольором масу чорного або коричневого кольорів різних відтінків із природною вологістю 86 - 95 %. [92]. Органогенні залишки в торфі – це не повністю розкладені продукти тканин рослин у вигляді втраченої клітинної структуру темної аморфної речовини (гумусу) [89]. Органічна речовина торфу складається з бітумів, ГР, вуглеводнів, важкогідролізуємих речовин (або целюлози) і залишку, який не гідролізується (лігніну). У складі ГР розрізняють, головним чином, ГК й фульвокислоти. Природні ГР є сполуками кислотної природи, що містять ароматичні комплекси та білковоподібні компоненти, які відщепляють при гідролізі амінокислоти [93]. До найважливіших характеристик торфу відноситься елементний склад органічної речовини торфу (Карбон, Оксиген, Гідроген, Нітроген і Сульфур). Цей показник відображає характер зміни органічної частини торфу в процесі його утворення. В процесі біохімічного розкладання рослин-торфоутворювачів вміст карбону збільшується в середньому від 50 % до 64 %, оксигену – знижується з 50 % до 27 %, гідрогену-трохи зростає від 5,7 % до 6,2 % [93].

Торфові поклади розподіляють на три основні групи – низинні, перехідні та поверхові. Переважна більшість торфовищ України – низинні торфовища (більше 90 %), решта поширені в Поліссі і лісостепу у невеликих кількостях. Низинні торфи поділяються на кислі, нейтральні, карбонатні, вівіанітові (з вмістом  $P_2O_5$  до 0,8 % – 8 %). Вміст органічної речовини в них коливається в межах 20 % – 70 %, загального

N – 2,3 % – 3,3 %, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,07 % – 0,5 % за зовсім незначної кількості K<sub>2</sub>O – в межах сотих часточок відсотка. Основна кількість азоту в торфі зосереджена в гумінових речовинах. Дуже важливим є вміст у торфі доступних для рослин форм азоту: аміачного, нітратного, що легко гідролізуються, а також амідного і амінного, які при кислотних виділеннях рослин частково можуть ними засвоюватися. Фосфор у торфі знаходиться у незначній кількості. Водорозчинної форми фосфору міститься близько 1 % від загального вмісту; до 60 % його входить до складу органічних речовин. Інша ж кількість перебуває в малорухомих мінеральних (фосфати алюмінію, феруму й кальцію) і орґано-мінеральних комплексних сполуках. У зазолених низинних видах торфу зустрічаються прошарки вивіаніту вторинного походження - фосфатнокисла сіль феруму [Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O]. У чистому виді у вивіаніті міститься 28 – 29 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, у вивіанітному торфі (дрібні осередкові вкраплення вивіаніту в торф'яному покладі) – до 8 %. Калію в торфі ще менше, ніж Фосфору. У високозольних видах торфу деяка кількість калію знаходиться в рухомій формі, в інших він малорухомий. Взаємозв'язок між вмістом калію й фосфору в торфі не виявлений [18].

Важливою властивістю торфу є кислотність. Звичайно торф має кислу реакцію, що залежить від його хімічної природи – вмісту органічних кислот і присутності рухомого алюмінію. У низинному торфі ці кислоти в значній мірі нейтралізовані кальцієм та іншими катіонами, тому він має більш низьку кислотність; у верховому рН змінюється в межах 2,6 – 3,1, у перехідному – 3,2 – 4,6, низинному 4,6 – 5,8 [93].

Сільськогосподарська цінність торфу багато в чому, а іноді й в основному, визначається його органічною частиною. У складі ГР розрізняють, в основному, гумінові та фульвокислоти. Незважаючи на велику кількість досліджень, структура гумінової кислоти та природа її утворення ще далеко не вивчені.

Екологічна цінність торфу полягає в зв'язуванні ВМ органічною речовиною і переводу їх в малодоступні для рослин комплекси. Особливо висока комплексоутворююча здатність гумусових речовин по відношенню до Си (85 % в

забрудненому ґрунті і 56 % в незабрудненому); потім Cd – 29 %, Pb і Co – 15%, Ni – 11 %, Zn – 6 % [58].

Другим значним за запасами органічним добривом є сапропель. Це типові органогенні утворення прісноводних водоймищ гумідної зони, що містять не менше 15 % органічної речовини, утвореної в процесі її саморозкладення на дні застійних водоймищ, переважно озер льодовикового і карстового походження. Геологічні запаси сапропелів в Україні оцінюються в 0,8 млрд метрів кубічних [91]. За хімічним складом озерні сапропелі досить неоднорідні. За середніми показниками сапропелі містять від 20 –30 до 90 – 95 % органічних речовин, 2 % N, 0,5 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,2–0,4 % K<sub>2</sub>O, а також мікроелементи – Купрум, Бор, Манган, Кобальт та ін. [77, 91].

### **1.5.3.2 Буре вугілля**

Якщо за сприятливих умов метровий шар рослинних залишків дає в середньому близько 0,9 м торф'яного шару за 40 – 50 років, то для перетворення торфу у вугілля необхідне виконання таких вимог: повне перекриття торф'яного покладу повітрянепроникним шаром гірської породи, підвищення температури в шарі до 473 К – 523 К, виникнення динамічних тисків до 300 МПа, що можливо лише за активного руху земної кори, наприклад, у ході вулканічних процесів [89]. Буре вугілля (викопне гумусове вугілля) підрозділяється на землисте вугілля (лігніт) та щільне вугілля. Буре вугілля – це пухка, трохи ущільнена маса чорно – бурого кольору, яка за хімічним складом має 70 % карбону, 6 %г, 15 – 23 % кисню. Буре вугілля відрізняється від торфу більш високим вмістом азоту, ГР та вологістю (від 30 до 60 %), внаслідок підвищеної гігроскопічності його органічної частини. [89]. Зольність бурого вугілля коливається в широких межах – від 7 % до 45 % залежно від умов залягання. Густина органічної маси 1,2 г/см<sup>3</sup> – 1,5 г/см<sup>3</sup>. Основна ознака бурого вугілля - розчинність у різних розчинниках (наприклад, у спиртобензольній суміші) його органічної частини з фарбуванням розчинника в бурі кольори [89].

### **1.5.3.3 Лігніти**

Лігніт є горючою корисною копалиною, слабообвугленою деревиною в шарах бурого вугілля, що зберегла будову тканин. У США та деяких європейських

країнах - це слабковуглефіковане буре вугілля. Лігніт Александрійського родовища в Україні має зольність 3,0 % та вміст ГК 50,4 % [93].

#### **1.5.3.4 Лігнін**

Лігнін є відходом гідролізно-дріжджового і целюлозно-паперового виробництва [94]. Він є природним полімером і містить у перерахунку на суху речовину, в %: азоту – 0,11 – 0,4, фосфору – 0,03 – 0,11, калію – 0,06 – 0,1; вологість – 64–67 %, зольність – 1,9–8 %. Лігнін містить також 64 % вуглецю, має високу кислотність (рН = 2,6 – 3,5) [95]. Гідролізний лігнін має ряд позитивних властивостей – він універсальний сорбент, поліпшує повітропроникливість, пористість, структуру та інші фізико – механічні і фізико-хімічні характеристики ґрунту. Органічна речовина лігніну є енергетичним матеріалом для ґрунтової мікрофлори [68]. Водночас до використання лігніну як компоненту добрив необхідно підходити з обережністю, тому що, залежно від міри очищення на різних підприємствах, в ньому можуть бути домішки важких металів та інших небажаних включень. Використання лігніну сприяє охороні довкілля та дозволяє організувати безвідходну технологію гідролізно – дріжджового та целюлозно – паперового виробництва [90].

#### **1.5.4 Хімічна характеристика гумінових кислот**

ГК в природі утворюються за бактеріальним розкладанням відмерлих рослин і тваринних організмів. Це суміш темнофарбованих органічних високомолекулярних аморфних кислот, які об'єднані загальним типом будови, але залежно від походження і способу одержання мають деякі відмінності. Вміст у ГК ароматичних фрагментів, полієнових структур, що містять гідроксидні, карбоксильні аміногрупи й несучі парамагнітні центри з неподіленими  $\pi$ -електронами, обумовлює здатність гумінових кислот до іонного обміну, утворенню комплексів і участі в окиснювально-відновних реакціях [96]. За лігніновою теорією, материнською речовиною ГК є лігнін. ГК утворюються в процесі окиснення молекули лігніну; проходить збільшення кількості карбоксильних груп і відбувається втрата гідрогену за рахунок дегідратації. Присутність азоту в природних ГК пояснюється присутністю ГК, що утворилися в процесі конденсації цукрів з амінокислотами,

можливо, за реакцією Майяра [97]. Ці теоретичні припущення слугували підставою до проведення дослідів з одержання лігнінопротеїнових комплексів і до твердження, що подібні комплекси або їхні змінені форми становлять більшу частину гумусу в ґрунтах, торфах і компостах.

Припускаючи генетичний зв'язок ГК з лігніном, були побудовані структурні формули ґрунтових і торф'яних ГК [98] – [100]. В основу були покладені міркування про те, що молекули ГК – гетерополіконденсатаналого; якщо вивчаючи полімергомологи можна говорити тільки про середню молекулярну масу, то у випадку ГК доводиться говорити ще й про середню елементну сполуку й середній вміст функціональних груп.

Загальним для структурних формул ГК буде доцільна будова молекул, подоба вхідних у ланцюг мономерів; присутність дво- або триатомних фенолів. Звичайно, будуть мати місце також істотні відмінності. ГК містять карбоксильні групи; азот, що заміщає в циклі оксиген; окиснені до хінонів феноли; тут присутні також карбони й амінокислоти, що відщепляються при гідролізі [93]. На даний час встановлено, що в утворенні ГК, крім лігніну, беруть участь й інші речовини рослинного й мікробіологічного походження. Наприклад, таніни й флавоноїди, що є компонентами багатьох рослинних організмів [57].

Узагальнюючи основні положення сучасних теорій походження біокостних ГК, можна відмітити: материнською речовиною біокостних ГК можуть бути: 1) лігнін, підданий біохімічному перетворенню; 2) флавоноїди, таніни та деякі інші компоненти вищих рослин; 3) пофарбовані пігменти нижчих грибів і бактерій після біохімічного на них впливу; 4) інші виділення мікроорганізмів, зокрема антибіотики, доцільно піддані ферментативному конденсуванню; 5) вуглеводи і білки як продукти харчування мікроорганізмів [97]. Запропоновані різними авторами будови молекул ГК [88] мають гіпотетичний, вірогідносний характер і відображають переважно тільки певні властивості ГР. Одна з перших робіт в Україні належить проф. Драгунову С. С. [101], який запропонував будову молекули ГК, представлену на рисунку 1.5.

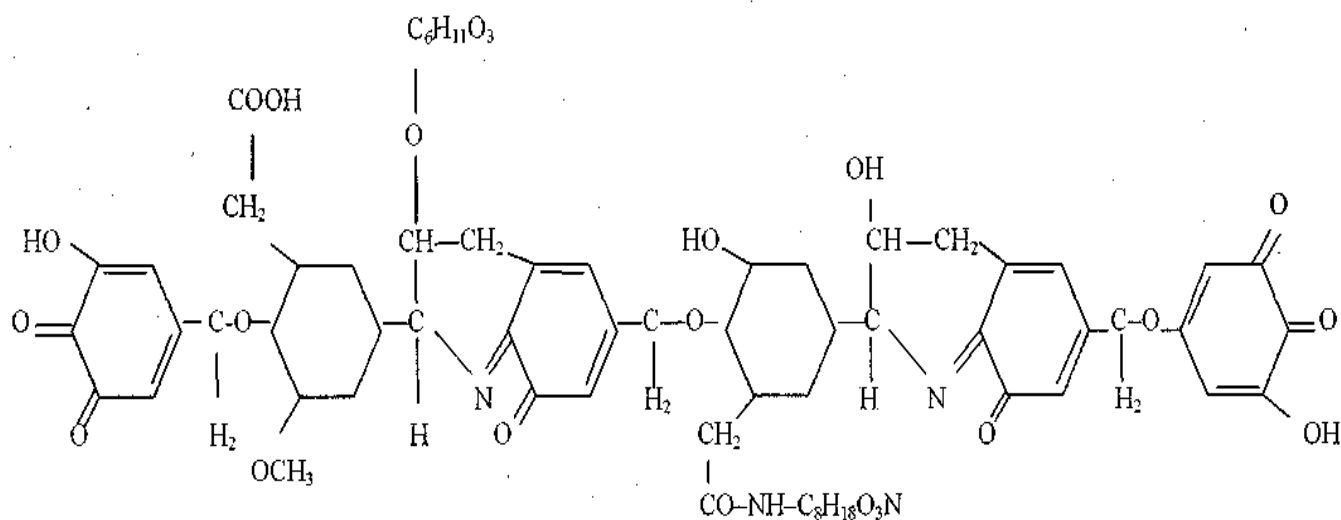


Рисунок 1.5 – Будова молекули ГК

Ця пропозиція ґрунтується на гіпотезі, що ароматичні ядра розташовані лінійно.

Структурна гіпотетична блок-схема (рис. 1.6), яка запропонована авторами [100], представляє молекулу ГК розгалужено, основні складові якої розташовані та пов'язані із центральним ядром, що дозволяє виявити потенційну реакційну здатність речовини [88].

Формули мають статистичне походження. Поєднання структурних фрагментів ГК є гіпотетичними і не підтверджені прямими структурними дослідженнями. Формули передбачають двочленність ГК, до складу яких входять макромолекули ГР, що складаються з двох частин: периферійної, що «гідролізується», і каркасної, що «не гідролізується» [102]. Особливість їх полягає у насиченості функціональними групами.

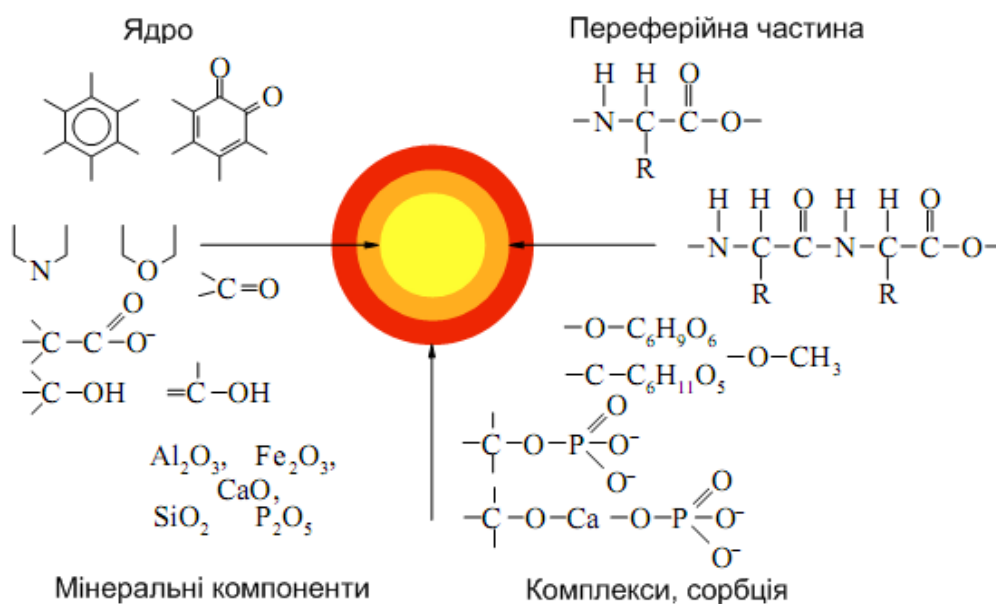


Рисунок 1.6 – Блок-схема ГК за Містерьски та Логіновим [100]

На думку автора [99], найбільш реально та повно відображають властивості ГК формули Комісарова Т. Д. [103] та Орлова Д. С. [104] (рис. 1.7), які наближають розуміння їх хімічної активності ГК.

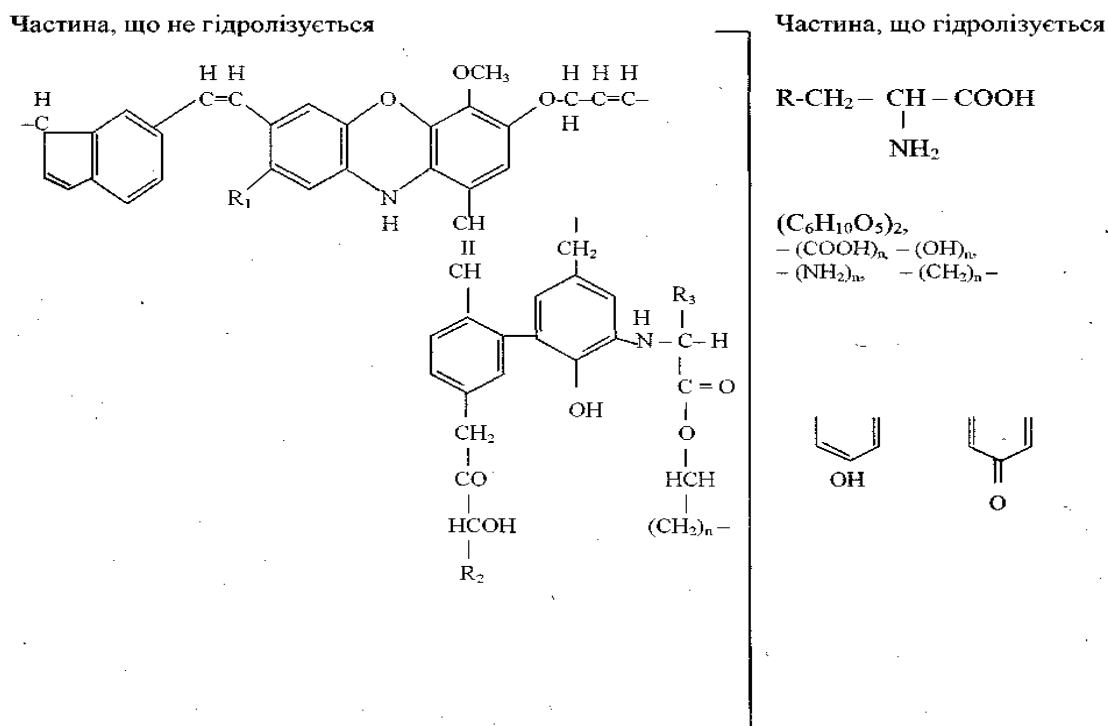


Рисунок 1.7 – Будова молекули ГК розгалужена

Взагалі, структуру і склад ГК складно описати простими хімічними формулами [99, 102]. Чи не єдине, що достовірно встановлено: ГК містять Н - (37-42) %, С - (33-40) %, О - (16-22) %, N - (2,2-3) %. Окрім того, загальноприйнято найпростіші формули ГК представляти у розрахунку на 1 атом Азоту, округляючи до цілочисельних значень кількість атомів С,Н,О. Зокрема [96], торф'яно-болотяні ГК мають умовну формулу  $C_{20}H_{21}O_8N$ . Число атомів Азоту в макромолекулі ГК 403, а молекулярна маса молекули 1612.

### **1.5.5 Екстракція ГК**

Джерелом ГР природного походження є торф, буре вугілля, сапропелі та ін. [105] – [107]. Проте, лише після активації ГР, що містяться в них, переходять у фізіологічно активний стан і можуть виявляти властивості стимуляторів росту рослин. Активаторами можуть бути температурний фактор, гній, пташиний послід, мінеральні компоненти, наприклад, амоніачна вода чи інші луки [88, 108].

Із природних джерел ГК вилучаються, як правило, лужною екстракцією у вигляді розчинів солей - гуматів. Гумати одновалентних лужних металів розчинні у воді, і внаслідок цього стають доступними рослинам, на відміну від самих ГК. Гумати інших металів, як і самі ГК, у воді нерозчинні, внаслідок чого не можуть всмоктуватися рослинними організмами [109].

### **1.5.6 Механізм взаємодії гумінових речовин та мінеральних компонентів ґрунту**

Взаємодію між ГР та мінеральними компонентами ґрунту можна охарактеризувати такими положеннями: 1) під впливом ГР перетворюються мінерали ґрунтоутворюючої породи; 2) ГР сприяють розчиненню багатьох мінеральних сполук, переводячи хімічні елементи в міграційно можливий і доступний рослинам стан; 3) ГР утворюють покриття на поверхні ґрунтових частинок або важкорозчинні сполуки з рядом елементів, що набувають властивості інгібіторів процесів вивітрювання; отже, вплив органо-мінеральних взаємодій на ґрунтові процеси може бути суперечливим; 4) беручи участь в окиснювально-відновних реакціях, органічні речовини ГК прямо або побічно впливають на



окисний стан мінеральних сполук; 5) наслідком органо-мінеральних взаємодій ГК у ґрунтах є формування ґрунтових агрегатів [83, 110 – 113].

Різноманіття органо-мінеральних сполук у ґрунтах пов'язане з наявністю в органічній частині ґрунту великої кількості функціональних груп. ГР містять близько 15 різних видів цих груп, серед яких найбільше значення мають карбоксильні, фенольні та аміногрупи. Достатність функціональних груп визначає активну взаємодію ГК з мінеральними компонентами: катіонами, оксидами, гідроксидами, силікатами, алюмосилікатами, що веде до різноманіття форм сполук як мінеральних, так і органічних речовин. Кожний з одиничних актів взаємодії підкоряється законам термодинаміки, але різноманіття форм взаємодії й одночасно, реакцій, що перебігають, призводить до того, що підсумковий ефект ґрунтово-хімічних реакцій не завжди можна визначити на основі суто класичних уявлень. У ґрунтах мають місце слабкі адсорбційні взаємодії органічних і мінеральних компонентів, явища хемосорбції, закріплення органічних речовин у межпакетних просторах глинистих мінералів, утворення солей і комплексних сполук, взаємна коагуляція і співосадження. Отже, роль органо-мінеральних сполук у ґрунтоутворенні багатогранна, а хімічні функції, які властиві цим сполукам, різноманітні [112, 113].

Повний аналіз ролі всіх процесів і сполук, що утворюються, неможливий без їхньої раціональної класифікації і достовірного виявлення типів хімічних реакцій. Відносно повно вивчено лише хімічні реакції між органічними речовинами ґрунтів і катіонами металів [113] – [115]. Значно меншою мірою досліджено взаємодію ГК з органічними сполуками (гербіцидами, інсектицидами, різними детергентами тощо) та із глинистими мінералами (шаруватими алюмосилікатами) [102].

Була опрацьована і доповнена схема взаємодії гуматів з системою вода - рослина - ґрунт (рис. 1.8), що була розроблена д.т.н. Левинським Б. В. [116].



Рисунок 1.8 – Вплив гуматів на компоненти ґрунтового комплексу

Інтерес до взаємодії ГК з катіонами металів викликаний, насамперед, розчинністю сполук, що утворюються, від якої залежить перерозподіл у ґрунтових профілях і ландшафтах низки мінеральних компонентів, практично нерухомих у більшості ґрунтів [117].

### 1.5.7 Органо-мінеральні добрива

Інтенсивне землеробство, багаторазова механічна обробка ґрунтів за недостатнього внесення органічних добрив обумовили значне зниження вмісту в ґрунтах гумусу, що призвело до зменшення родючості ґрунтів. У цих умовах особливу актуальність набуває використання ОМД. Існує два типи ОМД:

- мінеральні добрива, модифіковані органічною складовою. Добрива містять суттєві дози мінеральних речовин;
- добрива на органічній основі з внесеними макро- та мікроелементами, вапняковим матеріалом та корисною мікрофлорою. Кількість мінеральної частини

може бути або незначною – (підходять більше для підкормок), або суттєвою – використовуються також і для основного живлення.

До першого типу ОМД можна віднести, наприклад, сечовину, модифіковану мікроелементами та стимуляторами росту. Дослідні партії такого продукту для потреб Білорусії випускались на ВАТ «ГродноАзот» протягом ряду років на діючій грануляційній башті цеха сечовини [68]. Добриво містить в своєму складі, крім нітрогену, також калій, натрій, кальцій, магній, ферум, фосфор, мікроелементи: Mn, Co, Ti, Cu, B та амінокислоти в оптимальному агрохімічному співвідношенні. Ефективність такої форми добрив підтверджена трирічними агрохімічними випробуваннями з різними культурами, які виконані Білоруським НДІ ґрунтознавства й агрохімії. Цей вид добрива підвищує врожайність на 9 – 20 % і покращує якість сільськогосподарської продукції у порівнянні зі стандартним карбамідом. Також підвищується міцність гранул і вони менше злежуються.

Основними видами ОМД другого типу можна вважати торф, сапропелі, вуглегумінову сировину, лігнін. Особливо важливим є торф, який вже давно використовується у цих цілях. Головний напрямок його використання - це компостування. Торфо–послідно-фосфоритний компост дає збільшення врожаю кукурудзи й бобів до 6 – 8 ц/га [77].

Вуглегумінові добрива – продукти екстрагування ГР з бурого вугілля. Особливо сприятливе окиснене вугілля, непридатне для енергетики. Гумінові добрива (гумати натрію) – дуже ефективний агрохімічний продукт. Вони підвищують врожайність пшениці на 2 – 3 ц/га, жита – на 2 – 4 ц/га, картоплі й буряка на 15 – 20 % [118].

Розвиваючи дослідження із застосування гуматів, Корнієнко Я. М. [103] були опрацьовані технологія одержання і склад азотних, азотно-фосфорних та азотно-фосфорно-калійних добрив на основі гуматів. Відмінною рисою розроблених добрив є застосування в якості азотної складової сульфату амонію та введення розкислювача  $\text{CaCO}_3$  до складу добрива.

Перспективною органо-мінеральною сировиною є гідролізний лігнін. Він містить 64 % карбону, має високу кислотність. Комплексування його з

фосборошном у співвідношенні 1:1 підвищує засвоюваність у ній фосфору в 3 – 4 рази. Досліди показали, що такі компости підвищують урожайність пшениці на 60 – 70 %, люцерни - на 40 – 85 % [119].

Особливої уваги заслуговує метод виробництва ОМД, що розроблений в Інституті геохімії та мінеральної сировини АН ЧССР чл.-кор. АН ЧССР Яном Кашпаром і його співробітниками [77]. Питання використання каустобіолітів вивчалось і раніше. Була спроба виготовляти добрива із зольного шлаку, торфу та каналізаційного мулу. Суміш роздроблених компонентів піддавалась самоплинній, некерованій ферментації. Крім вказаних компонентів, використовувались також інші промислові та побутові відходи. За методом Кашпара до окисненого бурого вугілля (капуцину) добавлялись (у відповідній пропорції) стічні упарені води спиртових заводів, амоніачна вода, молотий вапняк, фосфоритне борошно чи інші фосфоро-та калієвмісні відходи. Ці добавки ретельно перемішували з капуцином, і в суміш добавляли спеціально приготовлену мікробіальну закваску, під дією якої проходить ферментація. Одержане біомінеральне добриво містило, % мас. (в перерахунку на суху речовину): N – 1,11 – 1,42; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,8 – 0,81; K<sub>2</sub>O – 0,56 – 0,84. Крім капуцину, у виробництві біомінеральних добрив використовувались також амоніаковмісні стічні води газових заводів, фосфорний шлам виробництва сульфітної целюлози, лігнін, торф, харчові відходи [77].

Резервом значного збільшення виробництва та поліпшення якості добрив, що виготовляються на основі торфу, могла б стати запропонована [77] технологія одержання ОМД способом активації органічної речовини торфу амоніаком та вуглеамонійними солями. Відомо, що у природному стані торф має низьку біологічну активність. Активізувати органічну речовину торфу можуть різні реагенти. Переважно (традиційно) для активації органічної речовини торфу використовують гній або амоніак, що призводить до значних втрат азоту та забруднення середовища. У новій технології виготовлення ОМД торф, який використовують як добриво, пропонується обробляти вуглеамонійними солями, що містять у своєму складі 75 – 88 % NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> та 6 – 12 % (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [77]. Із застосуванням комплексних підходів, що викладені в [120], у вітчизняній та

зарубіжній літературі також достатньо наукового і практичного матеріалу з виробництва і використання ОМД у вигляді торфо-мінерально-амоніачних добрив: гексаторфу, компостів і сумішей за участю торфу, гною та мінеральних добрив. У багатьох країнах на основі торфу виробляється широкий асортимент ОМД: у Франції – гумат-рекс із вмістом 30 % водорозчинних ГК; в Угорщині – біогум; в Чехії та Словаччині – вітагум; в Австрії – фольгуман; у Німеччині – гумінал [121].

Значний досвід у сфері виробництва та використання ОМД накопичений в Національному аграрному університеті УААН (м. Київ), де розроблена технологія органо-мінеральних сумішей на базі біогумусу і збагачення гумусними мікроелементами основних видів добрив [77]. Проблемами біоконверсії органічних відходів та використання її продуктів у сільському господарстві з 1991 р. займається УкрНДЦ «Біоконверсія» (м. Івано-Франківськ). Центром розроблені і апробовані технології прискореної ферментації та утилізації курячого посліду, свинячого гною, міських стічних відходів, вивчається ефективність застосування біогумусу [77].

На основі ліцензії фірми США “Harmony Products Inc” та її співвиробництва з Українською компанією «Енагро» (м. Артемівськ Донецької обл.), виготовляється новий вид органо-мінеральних добрив з пташиного посліду і мінеральних додатків - комбіноване добриво «Гармонія» [122]. В ході технологічного процесу пташиний послід підлягає термічній обробці за температури 433 К, що забезпечує одержання знезараженого продукту від патогенної мікрофлори і гельмінтів. Виробництво передбачає створення широкого діапазону добрив за вмістом основних поживних речовин – азоту, фосфору і калію. Найбільш поширені композиції: 5-5-5 - для зернових культур, цукрових буряків, картоплі, квітів, багаторічних насаджень; 3-6-6 – для внесення в рядки при сівбі озимих зернових культур, для бобових багаторічних трав, овочевих культур, здатних нагромаджувати нітрати; 14-3-6 - для ярих зернових, кукурудзи і багаторічних злакових трав; 3-5-4 – для багаторічних насаджень і кімнатних рослин; 4-6-4, 3-5-3 – для квітниково-декоративних рослин; 2-3-2 – для плодових дерев і кущів. Крім вказаних комбінацій азоту, фосфору і калію, добриво містять 20-40 % органічної речовини, до 2,5 % Кальцію, 0,35 % Магнію, 0,4 % Натрію, Феруму, а також мікроелементи: Купрум, Цинк, Манган,

Селен. Обробка добрив сечовино-формальдегідним концентратом забезпечує пролонгованість дії азотних сполук впродовж усього вегетаційного періоду [77]. Добрива, що створені за такою технологією, застосовуються для живлення й підкормки рослин і є однорідною сумішшю темно-коричневих кольорів, яка отримана з компостованого пташиного посліду, сечовини, смоли КФМТ, з додатками мінеральних компонентів.

На теперішній час розроблено багато технологій одержання ОМД різного складу. Так, підприємством «Гермес» (м. Краматорськ) та Інститутом ґрунтознавства та агрохімії ім. О. Н. Соколовського УААН досліджено дію ОМД, в основі якого втілена ідея застосування мікробіологічного потенціалу ґрунту та властивостей речовин, які контактують з фосфоритами [123, 124]. Гранули мають розмір 4 мм – 7 мм та містять як основний компонент фосфорити Карпівського родовища Донецької області, який доповнений бурим вуглем, сіркою і вермикомпостом в необхідних співвідношеннях. Важливим аргументом у створенні органо-мінеральних композицій є те [125], що на ряді ґрунтів фосфор мінеральних добрив закріплюється переважно в орному шарі, а фосфор органіки переміщується, в основному, в нижні шари ґрунту. Такий підхід до удобрення рослин для умов України є єдино екологічно та економічно доцільним з огляду на кількість добрив, які реально можуть бути застосовані.

Комплексний підхід до розробки екологічно-безпечних добрив ґрунтується на безпеці їх застосування в сільському господарстві [20, 21, 126] і дозволяє виробити критерії, яким повинні відповідати добрива нового покоління:

- екологічність, безпечний для навколишнього середовища і здоров'я людини вплив на ґрунти та сільськогосподарські культури;
- адаптивність, застосування адаптивного потенціалу всіх біологічних компонентів агроєкосистем із врахуванням рівня родючості ґрунтів та природно-кліматичних особливостей місцевості;
- наукоємність, застосування нових досягнень науки в галузі забезпечення поживними речовинами рослин, управління родючістю ґрунтів, селекції та генної інженерії;

- біогенність, підвищення ролі біологічних факторів в процесі вирощування сільськогосподарських культур, перехід до нехімічних методів захисту рослин.

Аналіз екологічного стану ґрунтів України і їх забезпеченості органічними і мінеральними добривами зумовлює актуальність проблеми визначення безпечності джерел сировини, яку можна застосовувати переробки на вітчизняних підприємствах, якісних показників фосфатної сировини, екологічного, токсиколого-гігієнічного впливу видів сировини і продуктів її переробки на довкілля. Потребують наукового обґрунтування і розробки технології переробки нового виду фосфатної сировини на обладнанні існуючих виробництв. Відсутність на даний час в Україні освоєної сировинної бази фосфатів, що застосовується промисловістю мінеральних добрив, вимагає оцінки екологічної складової фосфатів, які можуть бути перероблені на вітчизняних підприємствах.

## **1.6 Постановка задач дослідження**

Застосування мінеральних добрив є одним з найбільш діючих факторів підвищення врожаїв сільськогосподарських культур і родючості ґрунтів. Водночас зменшення вмісту рухомого Фосфору в ґрунтах є внутрішньою загрозою економічній безпеці України. У зв'язку з суттєвим зменшенням попиту на фосфатні і фосфоровмісні добрива й обмеженням їх випуску та відсутністю в межах України в достатній кількості органічних добрив, доцільно розглянути застосування ОМД на базі екологічно безпечних українських фосфоритів, які будуть модифіковані мікроелементами та (або) органічними або (та) мікробіологічними добавками.

Метою дисертаційного дослідження є розроблення науково-методологічних основ екологічно безпечних енергоефективних технологій виробництва та застосування мінеральних і орґано-мінеральних фосфоровмісних добрив на основі фосфатної та гумусової сировини.

Для досягнення поставленої мети поставлено і вирішено такі завдання:

– провести оцінювання екологічної небезпеки забруднення довкілля важкими металами, арсеном та радіонуклідами, визначити перспективу й умови застосування вітчизняної і закордонної фосфатної сировини у виробництві мінеральних добрив та проаналізувати існуючі теоретичні моделі розкладання фосфатів сульфатною кислотою;

– визначити наукові й технологічні засади раціонального екологічно безпечного перероблення закордонних і вітчизняних фосфатів з обґрунтуванням умов виробництва екстракційної фосфатної кислоти (далі – ЕФК), простих фосфоровмісних та NPK-добрив різного складу;

– розробити теоретичні засади моделювання екологічно безпечних процесів розкладання фосфоритів сульфатною кислотою і запропонувати математичну модель процесу розкладання для визначення лімітуючої стадії процесу;

– дослідити аспекти використання екологічно безпечного розкладання фосфоритів у промислових умовах для одержання простих і складних мінеральних добрив і запропонувати принципові технологічні схеми процесу;

– виконати порівняльний ексергетичний аналіз кислотних та безкислотних технологій одержання фосфоровмісних добрив для мінімізації екологічної небезпеки й кількості викидів і аналізу використання тепла процесу при виробництві добрив;

– обґрунтувати ефективність екологічно безпечної технології одержання гумату натрію з подальшим її застосуванням у виробництві ОМД;

– провести агроекологічні й екологічні дослідження для розроблення нормативно-технічної документації та проведення державної реєстрації нових видів добрив в Україні;

– розрахувати еколого-енерго-економічний ефект від одержання і застосування нових видів добрив.

Основні наукові та практичні результати, представлені у цьому розділі, в повній мірі знайшли своє відображення в публікаціях автора [2, 3, 5, 18, 19, 20, 21, 42, 59, 73, 120].



## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕНЬ. ЕКОЛОГО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ АНАЛІЗ ПЕРСПЕКТИВНОЇ ФОСФАТНОЇ СИРОВИНИ

Безпечність фосфоровмісних добрив в основному визначається безпечністю сировини, тому розгляд якісних показників фосфатної сировини різних потенційних родовищ та інших компонентів добрив і проведення їх комплексних фізико-хімічних досліджень є актуальним завданням для оцінки перспектив переробки і застосування [127].

#### **2.1 Стратегія нових екологічно безпечних технологій фосфоровмісних добрив, що забезпечують раціональне використання природних ресурсів, дотримання форматів запобігання шкідливого впливу на довкілля та життєдіяльності людини**

Теоретичні та експериментальні дослідження об'єкту досліджень проводились за розробленою стратегією створення нових екологічно безпечних технологій фосфоровмісних добрив, що забезпечує раціональне використання природних ресурсів, а також дотримання форматів запобігання шкідливому впливу на довкілля та життєдіяльність людини.

У відповідності до завдань стратегії виконання її окремих положень можна розділити на чотири етапи, до яких належить: 1. визначення стану забезпечення ґрунтів фосфором та формулювання вимог до нових екологічно безпечних технологій виробництва фосфоровмісних добрив; 2. аналіз можливої екологічно безпечної фосфатної сировини і визначення принципів технологій її переробки; 3. дослідження агроекологічних характеристик розроблених екологічно безпечних добрив під час проведення їх державних випробувань; 4. промислова реалізація виробництва нових видів добрив із визначенням дотримання форматів запобігання шкідливому впливу на довкілля та розрахунку еколого-енерго-економічного ефекту одержання та застосування екологічно безпечних добрив (рис. 2.1).

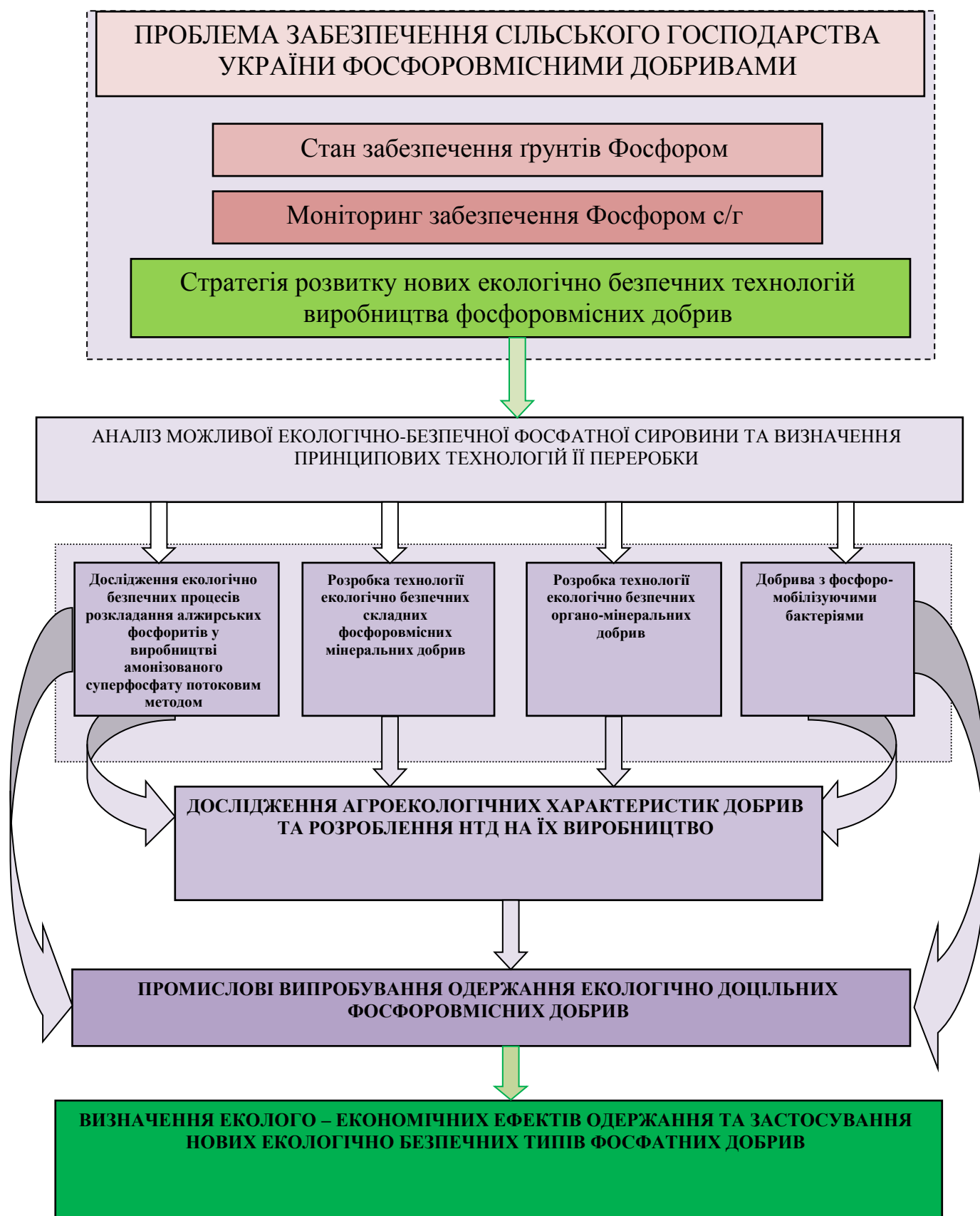


Рисунок 2.1 – Логічний взаємозв'язок дисертаційних досліджень

Відповідно до першого етапу запропонованої стратегії проведений аналіз стану екологічної безпеки українських ґрунтів показав погіршення екологічної ситуації в Україні в цілому та посилення процесів деградації ґрунту зв'язку зі значним зниженням вмісту рухомого фосфору та кількості внесених добрив.

Погіршення якісних показників сировинної бази, потреба в суттєвому збільшенні сбалансованого внесення добрив при зниженні техногенного навантаження під час виробництва та застосування добрив потребують зміни екстенсивних підходів при вирішенні цієї проблеми. На другому етапі передбачається визначення екологічної складової джерел сировини та якісних показників фосфатів, які можна застосовувати для кислотної та безкислотної переробки на вітчизняних підприємствах. У зв'язку з переходом вітчизняної промисловості на нові види сировини потребують перегляду і коригування традиційні технології виробництва добрив і розробка екобезпечної гнучкої технологічної схеми їх одержання. З іншого боку, екстенсивний розвиток промисловості виробництва добрив потребує також перегляду технологій із метою мінімізації втрат поживних елементів на стадії виробництва [22]. Вплив нових марок екологічно безпечних добрив на довкілля визначається на третьому етапі. Оскільки застосування фосфатної сировини закордонних та вітчизняних родовищ несе в собі потенційну загрозу за рахунок можливості вмісту в них ВМ, арсену та радіоактивного забруднення [49, 50, 51, 128], то визначення критичної кількості ВМ та допустимих меж радіоактивного забруднення потребує державних випробувань з подальшим визначенням безпечності сировини для залучення її у переробку на вітчизняних підприємствах. На четвертому етапі провадиться промислова апробація екологічно безпечних технологій переробки нового виду фосфатної сировини на обладнанні існуючих і нових виробництв з визначенням впливу виробництва і застосування добрив на стан довкілля та екологічного, агрохімічного і економічного ефектів одержання екологічно безпечних добрив.

За результатами попередніх досліджень фосфатна сировина закордонного походження зі сталими екологічними показниками та екологічно безпечні вітчизняні фосфати можуть слугувати основою створюваних добрив. Модифікування

органічною складовою, якою можуть бути відходи виробництва і споживання та викопні вітчизняні компоненти (буре вугілля, торф, сапропель тощо) дозволять суттєво підвищити поживні властивості таких добрив та знизити їх вартість [52].

## **2.2 Оцінка мінералогічного і хімічного складу, фізико-хімічних властивостей та споживчих властивостей фосфатної сировини України**

Для вибору і обґрунтування виду фосфатної сировини та способів її переробки в ЕФК і добрива необхідно враховувати хімічний та речовинний склад руди, що, у свою чергу, великою мірою зумовлює її реакційну здатність, технологічні особливості ведення процесів, склад і якість продуктів реакцій, тобто технологічність сировини, екологічні та техніко-економічні показники виробництва [127]. Умовно проби фосфатної сировини розділені на дві групи: апатити і фосфорити.

В останні роки «фосфорний потенціал» України, завдяки інтенсивним геологічним роботам, піднято до рівня 4 млрд т [70]. Поклади фосфоритної сировини розвідані на території 13 областей України. Прогнозні ресурси фосфатних родовищ України, освоєння яких є доцільним, становлять 516 млн т  $P_2O_5$ , перехід до експлуатації цих родовищ дозволить щорічно протягом багатьох десятиріч вносити на поля необхідну кількість  $P_2O_5$  – 2,4 млн т і більше [70].

На теперішній час розвідані і підготовлені для хімічної промисловості запаси фосфатної сировини в Україні становлять (100 – 120) млн тонн  $P_2O_5$  і складаються із родовищ апатитових і фосфоритових руд. В Україні розвідано чотири родовища апатитовмісних руд – Новополтавське, Стремигородське, Торчинське [70, 129, 130] та Носачівське. Крім названих, у межах Українського щита відомий ряд попередньо оцінених родовищ в Іршанському гірничорудному районі: Федорівське, Видоборське, Давидківське, Паромівське, Кропивенське. Виявлено також більше 10 перспективних рудопроявів. Сукупні ресурси  $P_2O_5$  гірничорудного району становлять 258 млн тонн. Вміст  $P_2O_5$  в таких рудах – 3 – 10 % [130]. Розвідано чотири фосфоритоносні райони: Донецький, Волино – Подільський, Унечський та

Причорноморський [63]. В складі двох перших виявлені промислові родовища зернистих фосфоритів, а два останні мають низькі якісні показники.

### 2.2.1 Апатит-ільменітові родовища

В Україні найбільш перспективним і детально розвіданим є Стремигородське родовище комплексних апатит-титан-ільменітових руд, що розміщене в Житомирській обл. поблизу Іршанського ГЗК. Запаси  $P_2O_5$  складають 31,8 млн т, вміст в рудах  $P_2O_5$  – 2,7 – 2,8 % [131]. Хімічний склад зразків апатитового концентрату Стремигородського родовища наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Хімічний склад зразків апатитового концентрату Стремигородського та Хібінського родовищ

Склад компонентів, мас, %	Стремигородський концентрат
$P_2O_5$	40,4
CaO	46,4
MgO	0,9
$Fe_2O_3$	2,8
$Al_2O_3$	0,6
$SiO_2$	1,4
н.з.	2,1

Видобуток руди планується проводити відкритим способом із подальшим збагаченням і розподілом руди на апатитовий та ільменітовий концентрати. Вилучення  $P_2O_5$  в концентрат (38 %  $P_2O_5$ ) – 60 %. На базі цього родовища можна створити підприємство з річним виробництвом 860 тис т апатитового концентрату з вмістом 38 %  $P_2O_5$ . Концентрат може бути використаний для виробництва фосфоровмісних добрив за традиційними сульфатнокислотними технологіями. ТЕО, яке розроблене ВАТ «ГІРХІМПРОМ» (м. Львів), показало високу ефективність експлуатації цього родовища. Однак, його освоєння потребує капітальних вкладень більше 730 млн дол США [131]. Зразок апатитового концентрату

Стремигородського родовища з комплексних апатит-титан-ільменітових руд - це дрібнодисперсний порошок світлосірого кольору. Залишок на ситі 0,14 мм – 12 %.

### **2.2.2 Рідкометально-апатитове родовище**

Найзначнішим родовищем такого типу в Україні є Новополтавське (Запорізька обл.) апатиторідкіснометальне родовище з запасом руди 791 млн т з середнім вмістом  $P_2O_5$  5,2 % (запаси по  $P_2O_5$  – 73,5 млн т). У 1990 р. було розроблено ТЕО на будівництво підземної копальні і збагачувальної фабрики потужністю 16 млн т руди на рік, тобто 600 тис т 39,4 % по  $P_2O_5$  апатитового концентрату [128, 132]. Видобуток руди передбачається проводити підземним способом з камерною виїмкою і подальшим обваленням покрівлі. Кора вивітрювання може також відроблятися відкритим і свердловинним способами, але наслідком цього можуть стати негативні екологічні проблеми.

За попередніми розрахунками, використання Новополтавської руди може бути рентабельним лише за умови вилучення концентратів рідкоземельних металів [132]. За відомими в світовій практиці технологіями переробка подібної фосфатної сировини можлива тільки за умови використання нітратно-кислотних технологій. Проте ця обставина може відіграти також позитивну роль, зважаючи на відому тенденцію щодо обмеження в Україні асортименту фосфоровмісних добрив (наприклад, практично відсутня на вітчизняному ринку нітроамофоска тощо) [17]. На сьогоднішній день розвитком родовища опікується ЗАТ «Волинська гірничо-хімічна компанія». Зразок Новополтавського апатиторідкіснометального родовища має світло-сірий колір. Залишок на ситі 0,14 мм становить 13 %. Хімічний склад концентрату, визначений відповідно до типових методик аналізу фосфатної сировини, представлено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Хімічний склад зразка апатитового концентрату Новополтавського родовища

Склад компонентів, мас, %	Новополтавський концентрат
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40,3
CaO	49,2
MgO	1,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2
SiO <sub>2</sub>	1,1
н.з.	1,9

### 2.2.3 Титан-apatитові родовища

Поряд з Іршанським ГЗК розвідано Федорівське родовище титан-apatитових руд. Освоєння цього родовища, судячи з відомих технологічних матеріалів, потребує значно менших капітальних витрат, ніж Стремигородського родовища. Спільне українсько–російське підприємство «ТАКО» вже заявило про свій намір в найближчі роки вкласти в ГЗК та інфраструктуру селища близько 224 млн доларів США [23, 133].

Останнім часом великі надії пов'язуються з ПВП «Сиріус» (м. Київ), яке отримало ліцензію на розробку Кропивнянськоготитано-apatитового родовища Житомирської області. Отримані зразки апатитового концентрату дозволяють зробити висновок про відповідність його якісних показників російським апатитам [24].

Відносно новим є Носачівське титан-apatитове родовище, яке розташоване в Черкаській області і за своїм хімічним складом практично ідентичне апатиту і ільменіту Федорівського родовища. Розвитком Носачівського родовища опікується черкаське ТОВ «ТіоФаб, ЛТД», яке планує найближчим часом розпочати його експлуатацію [23, 34].

Хімічний склад зразків апатитового концентрату вітчизняних родовищ, у порівнянні з хібіньським концентратом наведено в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Порівняльний хімічний склад апатитового концентрату Федорівського, Кропивнянського, Носачівського та Хібіньського родовищ

Показник	Значення показників для зразків фосфатів			
	Федорівський	Носачівський	Кропивнянський	Хібіньський
P <sub>2</sub> O <sub>5заг</sub> , %	39,1	39,6	39,65-39,9	39,0
P <sub>2</sub> O <sub>5засв</sub> , %	5,1	5,3	6,56	4,3
CaO, %	52,2	52,2	52,1	51,7
SO <sub>3</sub> , %	відс.	0,21	менше 0,05	0,05
CO <sub>2</sub> , %	0,94	0,65	менше 0,1	0,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	1,8	0,6	0,76	0,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	0,06	0,9	0,12	0,5
Mg, %	0,47	0,7	0,22	0,18
С1, %	0,03	0,03	0,03	0,03
Cu, мг/кг	94	70	11,4	15
Zn, мг/кг	110	30	12,2	25
Sr, %	0,008	0,0074	0,0078	1,6
F, %	3,05	3,13	2,95	3,9
H <sub>2</sub> O, %	0,1	0,2	0,3	0,2
As, мг/кг	0,6	0,2	3,7	3
Cd, мг/кг	менше 1	менше 1	менше 0,5	менше 1
Pb, мг/кг	7,8	менше 5	2,4	менше 1,8
Питома активність природних радіонуклідів, Бк/кг	157	143	36	130



В процесі вивчення хімічного складу зразків апатитового концентрату Федорівського та Носачівського родовищ було встановлено, що засвоювана форма  $P_2O_5$  у них невисока й цей показник трохи вище в більш дрібних фракціях сировини. Коливання вмісту Заліза за фракціями цих апатитів є незначним.

Як видно з таблиці 2.3, за вмістом Mg,  $Al_2O_3$  та  $Fe_2O_3$  досліджувана сировина Федорівського та Носачівського родовищ не принципово відрізняється від апатиту Хібінського родовища. А співвідношення  $(Fe_2O_3/P_2O_5) \cdot 100$  дорівнює 4,6 і 1,5, та комплекс  $CaO/P_2O_5$  складає 1,33 і 1,32, що дає можливість переробляти ці апатити сульфатним способом з високим коефіцієнтом розкладу. Комплекс  $(Mg/P_2O_5) \cdot 100$  для цих апатитів дорівнює 1,2 та 1,76 відповідно, що дозволяє прогнозувати технологічність упарювання ЕФК з цих апатитів. Стронцію у зразках помітно менше, ніж у Хібінському апатиті. Домішки Mn, Cu, Co, Zn у кількостях, які виявлені у складі вивчених зразків сировини, можуть розглядатися як певне джерело надходження мікроелементів у фосфоровмісні добрива.

Важливо відзначити, що вміст у Федорівському та Носачівському апатитових концентратах таких шкідливих елементів як As, Pb, Cd не перевищує сучасні вимоги Європейської Економічної Асоціації до добрив, які можуть бути отримані на їх основі.

Виконані радіологічні дослідження зразків апатиту Федорівського та Носачівського родовищ показують, що питома ефективна активність природних радіонуклідів зафіксована відповідно на рівні 157 Бк/кг та 143 Бк/кг за діючого нормативу не більше 1850 Бк/кг. У зв'язку з цим, апатитовий концентрат Федорівського та Носачівського родовищ може використовуватися за основним призначенням без обмежень.

З даних таблиці 2.3 видно, що вміст  $P_2O_{5\text{заг.}}$  у досліджуваному зразку апатитового концентрату з Кропивнянського родовища є високим і за цим показником сировину варто віднести до одного з кращих у світі видів фосфатів. Вміст рухомих форм  $P_2O_5$ , який виражений за вмістом  $P_2O_5$  розчинного в трилоні Б, невисокий, що характерно для фосфатної сировини магматичного походження. За

цим показником досліджувана сировина також ідентична апатитовому концентрату Хібінського родовища.

У зразку апатитового концентрату Кропивнянського родовища макродомішки типу  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , які є негативними показниками фосфатної сировини, присутні в малих кількостях. Комплекс  $(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5) \cdot 100$  дорівнює 1,9, співвідношення  $(\text{Mg}/\text{P}_2\text{O}_5) \cdot 100$  складає 0,5, комплекс  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  дорівнює 1,31, що не може вплинути на технологічність переробки сировини для її застосування в галузі мінеральних добрив [24].

Домішки  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Co}$  та  $\text{Mn}$  є незначними, тому їх вміст варто вважати позитивною характеристикою сировини, оскільки в ході її переробки сполуки цих елементів надходять у мінеральні добрива й стають важливим фактором поповнення ґрунтів мікроелементами.

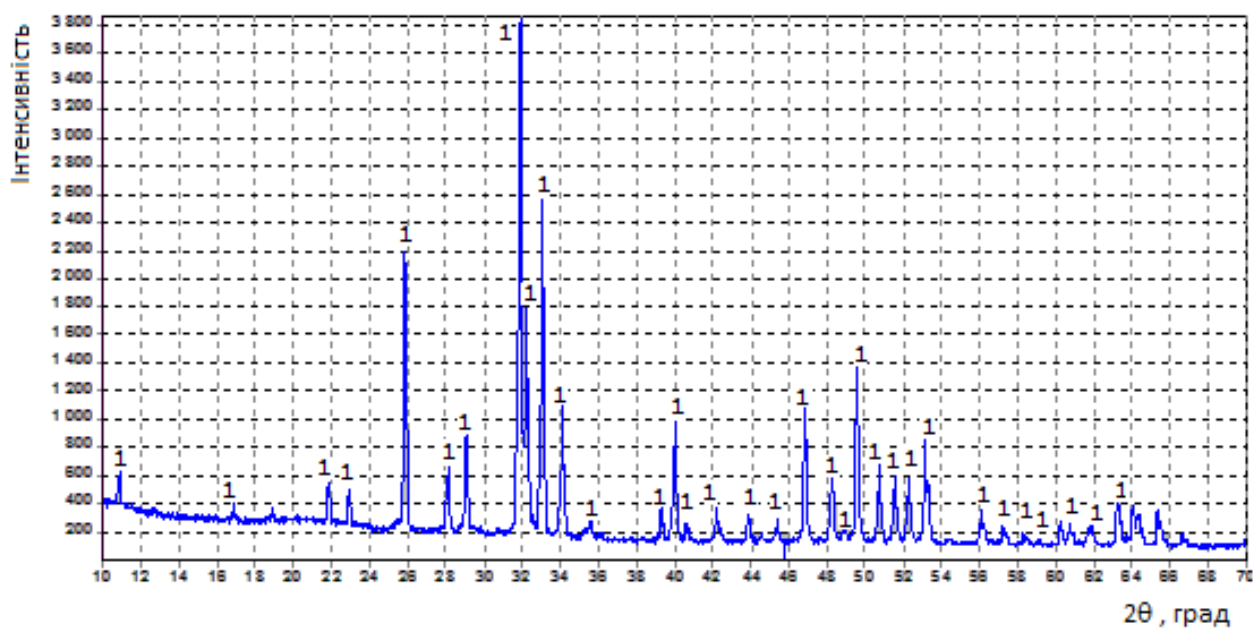
У досліджуваному апатитовому концентраті з Кропивнянського родовища зазначені вимоги повністю виконуються, а кількісні значення концентрацій  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$  та  $\text{As}$  перебувають у межах значень, характерних для найбільш екологічно прийнятних видів фосфатної сировини, таких як апатитовий концентрат Хібінського родовища.

Виконане радіологічне вивчення зразка апатитового концентрату Кропивнянського родовища показує, що ефективна питома активність природних радіонуклідів зафіксована на рівні 36 Бк/кг. Таке значення істотно нижче припустимого, передбаченого для фосфатної сировини, яка закуповується за кордоном. Для фосфоритів країн середземноморського регіону цей показник перебуває в межах від 600 до 1200 Бк/кг.

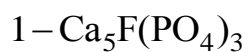
Рентгенографічні дослідження зразків апатитових концентратів Федорівського, Кропивнянського і Носачівського родовищ показують, що основною кристалічною фазою цих апатитів є фторапатит  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  (рис. 2.2).

Рентгеноструктурний аналіз виконувався на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4-07 на трубці з мідним анодом в інтервалі кутів  $2\theta = 10-70^\circ$  із кроком 0,01 град/с. Розшифровка одержаних дифрактограм проводилася за міжнародною картотекою JCPDS.

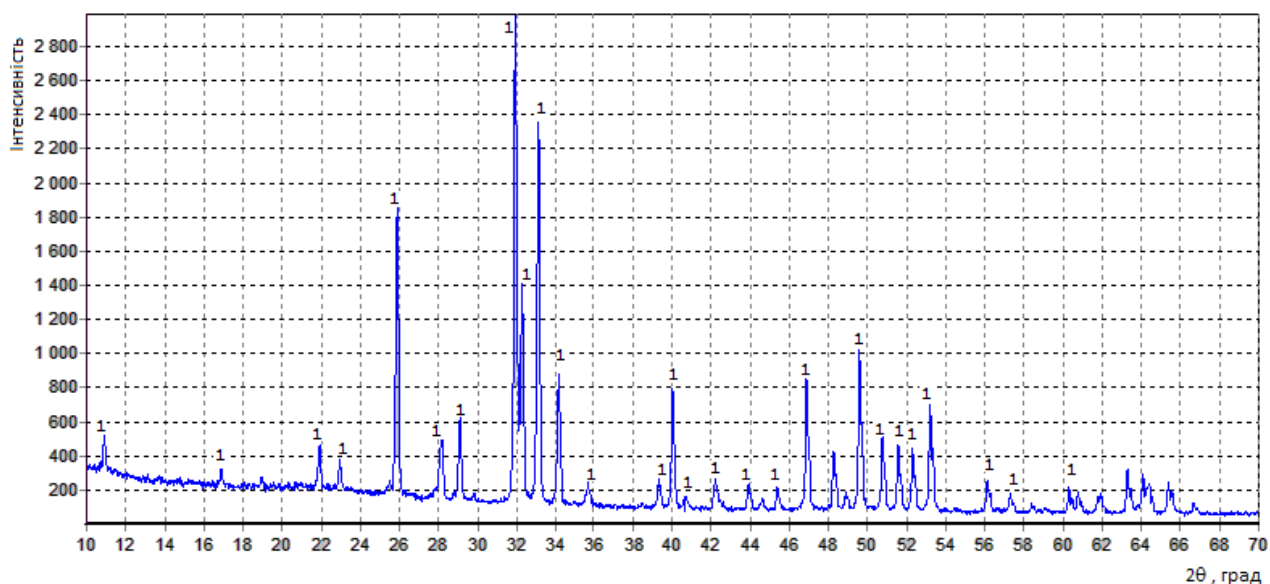
## а) Федорівський апатит



Поч.кут=10; Кін.кут=70; Шаг=0.02; Експоз.=2; Швидкість=1; Іntenс.=7691



## б) Кропивнянський апатит



Поч.кут=10; Кін.кут=70; Шаг=0.02; Експоз.=1.20048; Швидкість=1; Іntenс.=3575

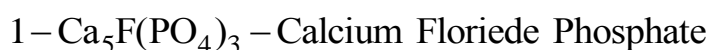
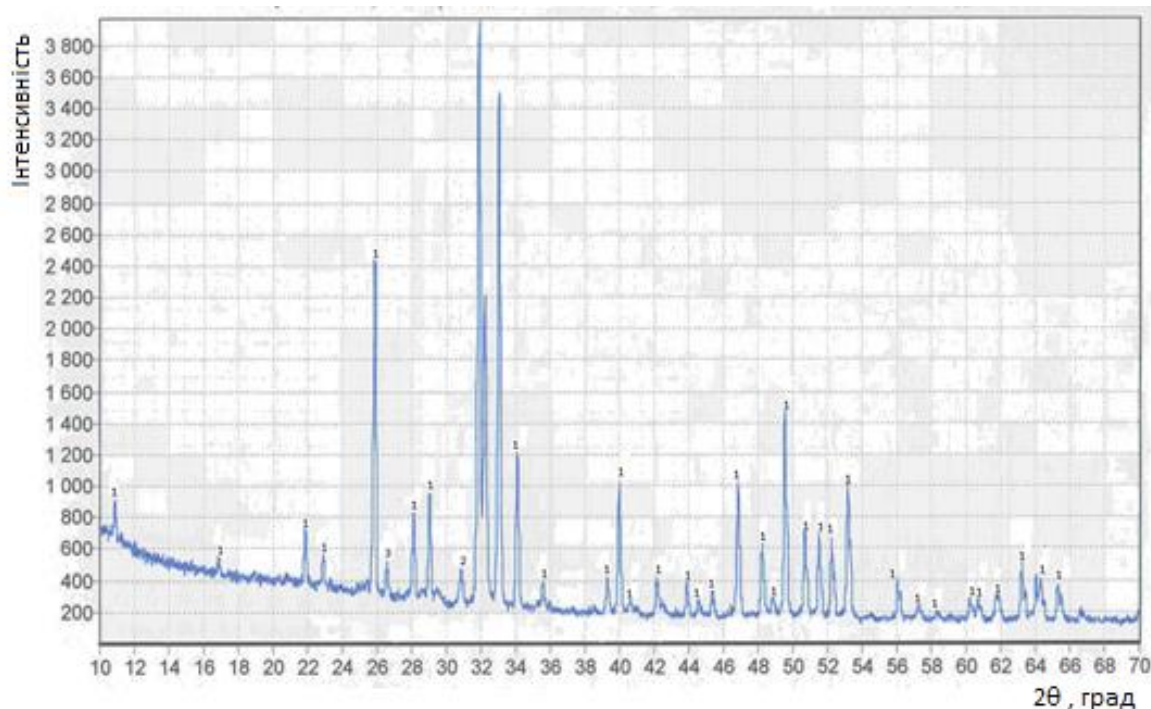


Рисунок 2.2, аркуш 1 – Рентгенограми апатитів українських родовищ апатит-ільменітових руд: а) Федорівський апатит; б) Кропивнянський апатит;

## в) Носачівський апатит



Поч.кут=10; Кін.кут=70; Шаг=0.02; Експоз.=1.4; Швидкість=1; Іntenс.=5542

Основна фаза 1 –  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  – Calcium Floride Phosphate

Незначна кількість 2 –  $\text{Ca}_5\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  – Dolomite

Сліди 3 –  $\text{SiO}_2$

Рисунок 2.2, аркуш 2 – в) Носачівський апатит

Вміст флуору в зразку апатитового концентрату Кропивнянського родовища - 2,95 %, а масове відношення  $\text{F}:\text{P}_2\text{O}_5 \approx 7,39 \cdot 10^{-2}$ . Значення відношення  $\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5$  дещо нижче, ніж це відношення у фторапатиті –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , отже частина флуору ізоморфно заміщена на гідроксидну групу. Таким чином, в апатитовому концентраті Кропивнянського родовища міститься певна кількість гідроксидфлуорапатиту –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}(\text{OH})$ .

З метою оцінки площі поверхні мінеральних частинок фосфоритів, які досліджувались в якості перспективної сировини для вітчизняних підприємств, були проведені електронно-мікроскопічні дослідження на електронному мікроскопі «РЭМ-106-и» [134] – [137]. Метод електронної мікроскопії дозволяє також встановити мінеральний склад порід, розміри та форму мікрочастин [135], що надає можливість діагностувати мінеральний склад сировини і, як наслідок,

прогнозувати її властивості. Зразки досліджуваних фосфатів поміщали на двобічну провідну липку карбонова стрічку. Для надання об'єктам електропровідності проводили напилення карбоном у ВУП-5 у вакуумі порядку  $10^{-5}$  мм рт. ст. Товщину шару карбону (приблизно 20 нм) контролювали за індикатором із білої кераміки, на який нанесено краплину вакуумної олії VM-1. Підготовлені зразки досліджували в електронному мікроскопі за прискорюючої напруги 20 кВ у режимі вторинних електронів у діапазоні електронно-оптичного збільшення від 80 до 4000 разів. Лінійні розміри мікрорельєфу поверхні зразків визначали та аналізували з отриманих зображень за допомогою програм DigimizerVersion 3.0.5.0 та VisiIQ 6.11 (табл. 2.4).

Дисперсність аналізованих мінералів оцінювали за РЕМ-зображеннями за збільшення 100–2000 разів. Електронно-мікроскопічні дослідження форми та розмірів мінеральних частинок апатитів не показали суттєвих їх відмінностей від апатиту Хібінського родовища як за розмірами часток, так і за формою їх поверхні (рис. 2.3). Це дозволяє прогнозувати їх схожі технологічні параметри переробки.

а) Хібінський апатит

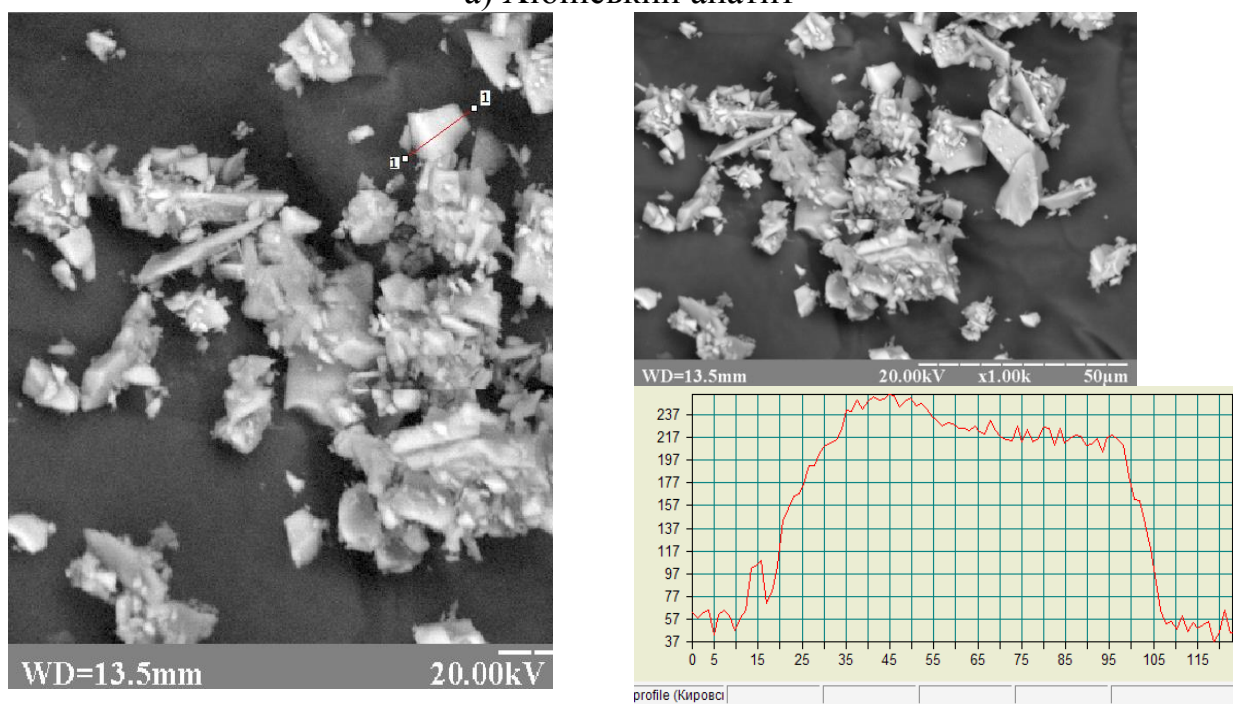
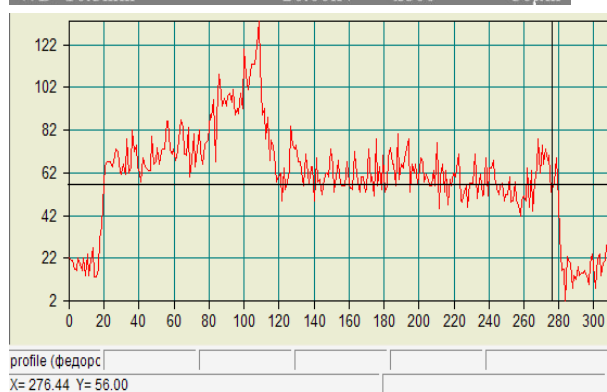
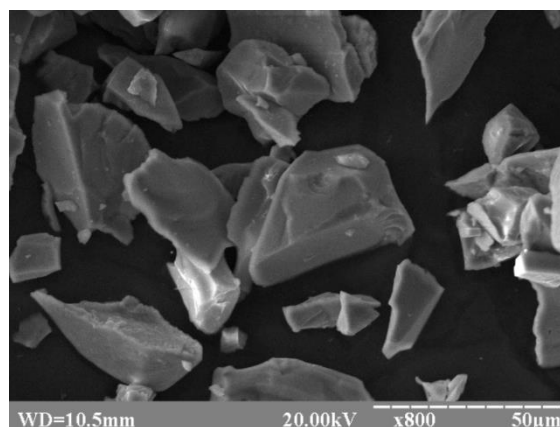
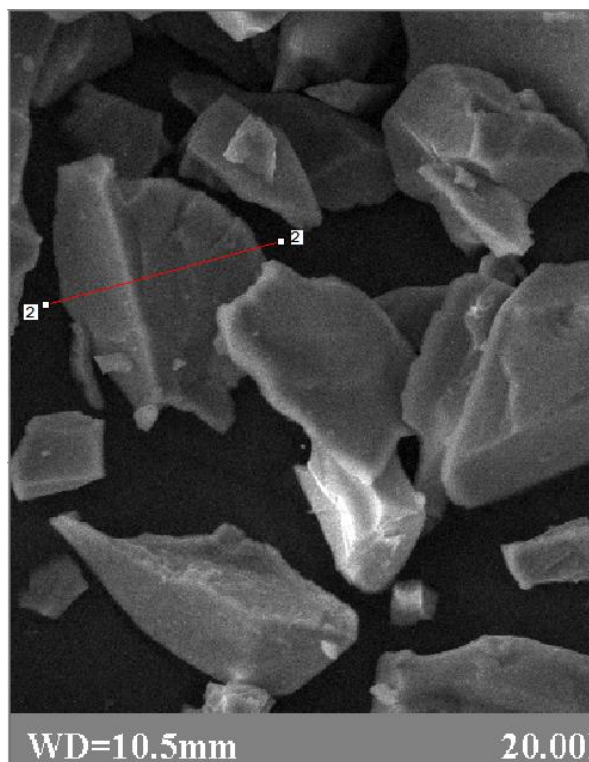


Рисунок 2.3, аркуш 1 – Електронні мікрофотографії апатитових концентратів:  
а) Хібінський апатитовий концентрат (Росія), 1-1 визначення профілю частинки в перетині;

## б) Федорівський апатит



## в) Кропивнянський апатит

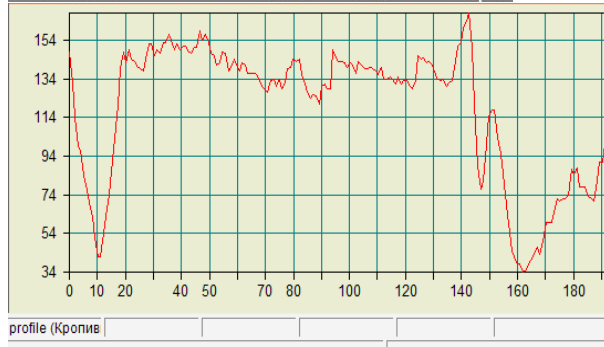
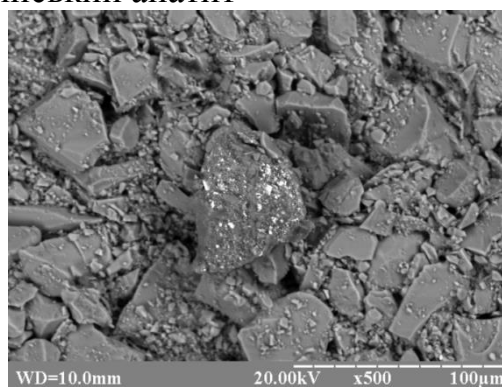
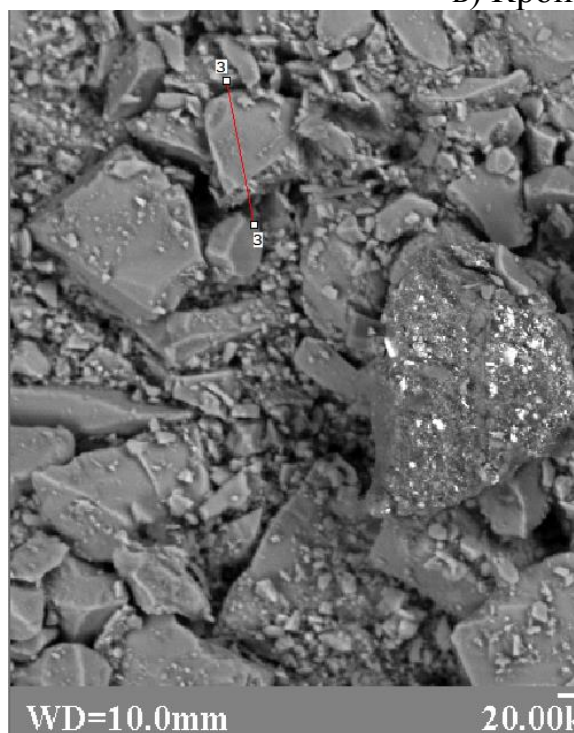


Рисунок 2.3, аркуш 2 – б) Федорівський апатитовий концентрат (Україна), 2-2 визначення профілю частинки в перетині; в) Кропивнянський апатит овий концентрат, 3-3 визначення профілю частинки в перетині;

## г) Носачівський апатит

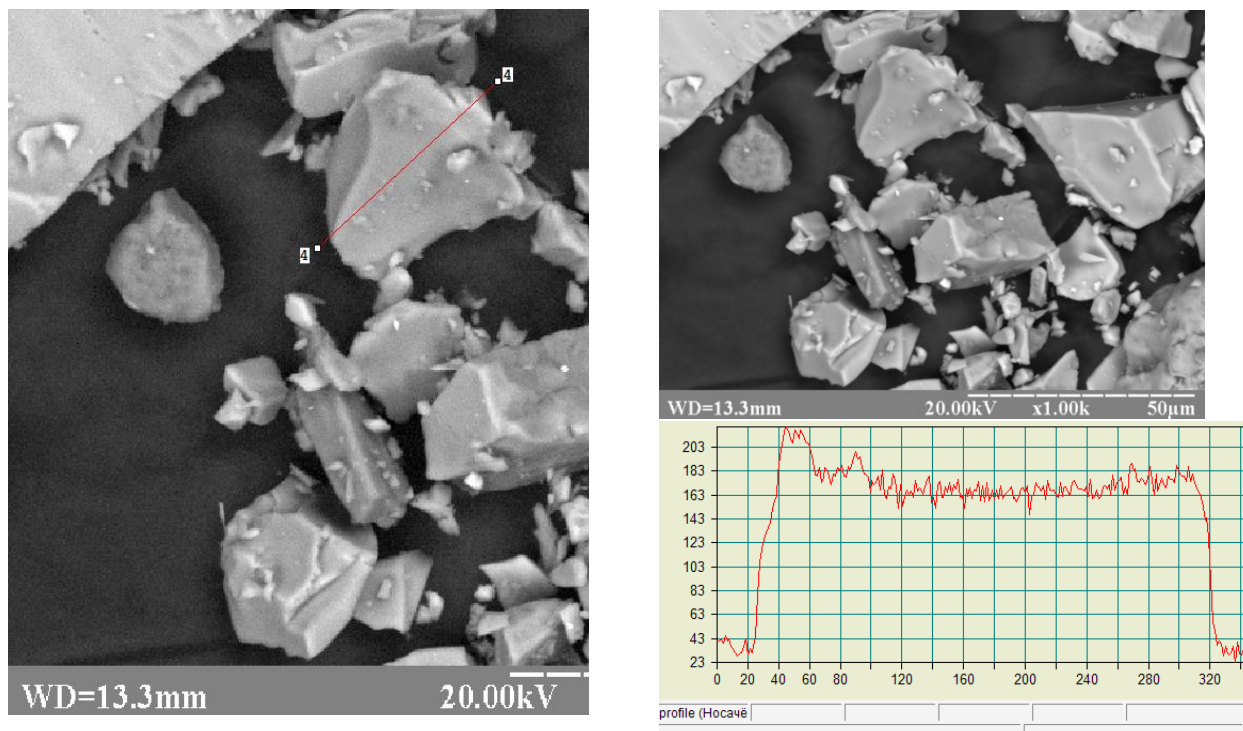


Рисунок 2.3, аркуш 3 – г) Носачівський апатитовий концентрат, 4-4визначення профілю частинки в перетині.

Таблиця 2.4 – Характеристика мікроструктури апатитів

Апатит	Характеристика мікроструктури								
	Площа частинки, мкм <sup>2</sup>			Периметр частинки, мкм			Радіус частинки, мкм		
	сер.	min	max	сер.	min	max	сер.	min	max
Хібінський	3180,6	27,8	15097,6	170,0	25,8	579,7	23,9	3,2	77,7
Федорівський	649,3	238,9	1035,1	105,1	66,8	131,2	16,1	5,2	21,5
Кропивнянський	1336,1	320,0	2602,3	166,8	71,4	234,0	20,9	9,4	30,7
Носачівський	403,7	181,8	536,3	87,2	64,4	99,1	11,5	7,8	13,6

Дисперсний склад зразків, який оцінений за типовою методикою, представлено у таблиці 2.5, де одночасно наведені аналогічні дані у порівнянні з Хібінським апатитом.

Таблиця 2.5 – Дисперсний склад зразків апатитових концентратів апатит-ільменітових родовищ України

Фракція часток розміром	Апатит, масова частка, %			
	Федорівський	Кропивнянський	Носачівський	Хібінський
> 1 мм	відс.	відс.	відс.	відс.
> 0,63 мм	відс.	відс.	відс.	відс.
> 0,315 мм	відс.	0,5	відс.	6,2
> 0,28 мм	відс.	0,5	відс.	2,0
> 0,2 мм	0,1	2,5	0,1	16,4
> 0,1 мм	20,9	26,0	21,3	34,7
> 0,063 мм	26,2	38,0	24,9	15,4
< 0,063 мм	52,8	32,5	53,7	25,3

Апатити українських родовищ більш дрібнодисперсні, ніж апатитовий концентрат з Хібінського родовища. Практично всі частинки досліджуваних апатитів проходять крізь сито 0,1 мм, отже це дозволяє припустити, що апатити мають розвинену поверхню та можуть активно вступати в хімічні реакції в процесі кислотного розкладу. Зразок апатиту Носачівського родовища має дисперсність більш високу, ніж дисперсність Хібінського апатиту, та майже однакову з Федорівським апатитом. Унаслідок цього прогнозується підвищена хімічна активність цієї вітчизняної сировини.

За результатами визначення вмісту екологічно обмежених елементів, таких як Cd, Pb, As та питомої активності природних радіонуклідів, можна також зробити висновок про екологічну безпечність українських апатитових концентратів для їх переробки та застосування добрив на їх основі, а за таким показником як Стронцій вітчизняні апатитові концентрати значно кращі за Хібінський апатитовий концентрат.

За методикою, яка наведена в роботі [138], визначено текучість досліджуваних зразків апатитового концентрату. Відомості щодо цього показника важливі для



проектування бункерів, ущільнень і для вибору типу перекриваючих пристроїв (шиберів тощо).

У таблиці 2.6 наведені характеристики текучості різних видів фосфатної сировини.

Таблиця 2.6 – Характеристики текучості різних видів фосфатної сировини

Найменування сировини	Час витікання, с
Хібінський апатит	80
Ковдорський апатит	39
Кропивенський апатит	53
Алжирський фосфорит	16

З представлених даних видно, що текучість зразка апатитового концентрату з Кропивнянського родовища наближається до текучості апатитового концентрату з Хібінського родовища і менша, ніж у фосфоритів.

Таким чином, ґрунтуючись на даних таблиці 2.6, можна зробити висновок щодо недоцільності додаткової модернізації вузлів вивантаження і транспортування сировини на підприємствах України, які переобладнані для переробки фосфоритів і перероблятимуть апатит Кропивнянського родовища. У разі переходу на вищезгадану сировину раніше виконані заходи щодо запобігання механічним втратам фосфориту, забрудненню ним робочих місць і запиленню повітря робочої зони забезпечать безпечну переробку апатиту.

Аналіз роботи підприємств з випуску мінеральних добрив на основі апатитової сировини різних родовищ, накопичений досвід щодо використання фосфоровмісної сировини ряду закордонних країн у виробництві мінеральних добрив дозволяє визначити граничні якісні показники апатитових концентратів українських родовищ стосовно технологій одержання мінеральних добрив методами кислотного розкладу сировини. Показники наведені в таблиці 2.7.

Таблиця 2.7 – Технологічні вимоги до сировини для виробництва ЕФК

	Найменування показника	Норма
1	Масова частка загальних фосфатів у перерахунку на $P_2O_{5\text{заг}}$ , у сухій речовині, %	не менше 39
2	Масова частка магній оксиду, %	не більше 1,0
3	Масова частка суми кислоторозчинних полуторних оксидів ( $Fe_2O_3$ , $Al_2O_3$ ), %	не більше 2,5
4	Масова частка хлоридів у перерахунку на хлор, %	не більше 0,1
5	Масова частка карбон диоксиду, %	не більше 1,0
6	Масова частка води, %	не більше 1,5
7	Масова частка кадмію, мг/кг	не більше 18
8	Масова частка плюмбуму, мг/кг	не більше 15
9	Масова частка арсену, мг/кг	не більше 12
10	Залишок на ситі із сіткою № 016К, %	не більше 13,5
11	Сумарна ефективна активність природних радіонуклідів, Бк/кг	не більше 1850

Таким чином, у роботі з українськими апатитами можна опиратись на чинний в Україні ГОСТ 22275-90 «Концентрат апатитовий».

#### 2.2.4 Фосфоритна сировина

Значні перспективи України у забезпеченні фосфатною сировиною пов'язані з фосфоритами, великі запаси яких в останні роки виявлені в Північно-Західному краї, Середньому Придністров'ї, Причорномор'ї та Дніпровсько - Донецькому регіоні [63]. Загальна кількість родовищ фосфоритів, у тому числі малих, складає близько 360 [64].

За морфологічними формами фосфорити України підрозділяють на жовнові, зернисті і фосфорити змішаного типу. Жовнові фосфорити найбільш придатні для виробництва фосфоритного борошна. Черепашкові (оболові) фосфорити менш ефективні в порівнянні з жовновими [139]. Ресурси місцевих родовищ зернистих фосфоритів, придатних для виробництва фосфоритного борошна, складають 2 –

4 млрд т. Ресурси місцевих родовищ жовнових фосфоритів оцінюються в 300 млн т [140].

Жовнові фосфорити - окремі конкреції (жовна) різного розміру (від 10 – 20 до 100 – 150 мм), які включені в породу (пісок, глина, крейда) і нерівномірно розподілені в ній. Потужність шару частіше становить 250 – 750 м [132]. Жовнові фосфорити в Україні представлені Ратнівським родовищем на Волині, глибокозалягаючим Кролевецьким родовищем з запасами 293 млн т  $P_2O_5$  і Середино-Будською площею у Сумській області, перспективними формаціями в Канівському Придніпров'ї, Середньому Придністров'ї та іншими площами. Ресурси фосфоритів названих площ перевищують 100 млн т  $P_2O_5$  [132]. До відомих фосфоритонесних районів промислового значення належить також Ізюмсько-Донбаський район, що розташований на Лівобережжі України, займає велику площу і складається із родовищ: Кременецького, Криволуцького, Лисичанського, Мало-Камишевахського, Слав'яно-Бахмутського і Сеничено-Яремівського. Ізюмський жовновий фосфорит у мінерало-петрографічному відношенні нагадує кролевецькі фосфорити: конкреції його, головним чином, піщанисті, вміст  $P_2O_5$  – 14 – 19 %. Позитивні ознаки ізюмських фосфоритів – значний вміст лимонно-розчинної  $P_2O_5$  (до 53,16 % у Мало-Камишевахському) і невелика загальна сума оксидів  $R_2O_3$  (де R – Al, Fe) – 3,19 % [132].

Основні поклади зернистих фосфоритів знаходяться в Північно-Західному регіоні: Маневицько-Клеванська і Здолбунівсько-Тернопільська площі, загальні ресурси яких оцінюються в 1025 млн т  $P_2O_5$ , до того ж у Здолбунівській і Хмельницькій ділянках знаходяться відповідно 6 і 7 неглибоко залягаючих (10 м – 30 м) покладів, що сприяє відкритому видобутку [63, 132].

Практично необмежені ресурси фосфориту (понад 2 млрд т  $P_2O_5$ ) містять глауконіт — кварцеві і вапнякові піски та пісковики у сеноманських покладах і запісковані мергелі пізнього сеноману. Загальна потужність покладів — до 6 м при глибині залягання до 250 м, з вмістом  $P_2O_5$  до 15 % [141].

Останнім часом на сході та півдні Донеччини відкрито (у Карпівському кар'єрі - місці видобутку мергелю для Амвросіївського АТ «Донцемент», а також поблизу

райцентру Старобешеве та в інших місцях) промислові запаси нової для України сировини – фосфорит-глауконітові піски, особливістю яких є підвищений вміст Фосфору та Калію, а також дуже низький вміст таких токсичних елементів, як Кадмій, Уран та Торій. Фосфатоносні піски нижнього сеноману підстиляють крейдо-мергельну товщу турон-кампанського віку, яка є сировиною для виробництва цементу на АТ «Донцемент». Починаючи з 1947 р., родовище неодноразово розвідувалося як сировинна база цементного комбінату, фосфатоносні відклади не вивчалися. У 1985 р. в пісках сеноману були виявлені скупчення дрібнопіщаних частинок, до 30 % на масу породи, внаслідок чого став вельми високим вміст в ній фосфору (6 – 8 %  $P_2O_5$ ). Здійснені потім пошукові і розвідувальні роботи за завданням ЗАТ «АГРОФОС» встановили наявність тут потужної товщі фосфатоносних пісків, що розповсюджені на значній площі [63]. Високі якісні характеристики сировини обумовлюють можливість прямого використання її без хімічної переробки, що значно здешевлює продукцію [70]. Мінеральний склад руди (%): кварц – 4,7; польові шпати – 2,6; глауконіт – 10,4; фосфат – 20,5; кальцит – 24,3; циркон – 0,2; пірит – 1,6; шлами (< 0,063 мм) – 35,7; оксиди феруму (гідрогематит, гідрогетит) – одиничні зерна. У пробах міститься рутил, циркон, граніт, іноді – монацит [63].

В районі Середнього Лівобережного Придністров'я геолого-пошуковими роботами виявлено 4 перспективні площі: Зозулецьку, Хмельницьку, Фашиївську і Дунаєвецьку з прогнозними ресурсами 122 млн т  $P_2O_5$ . Потужність покладів – від 0,9 до 3,4 м, максимальний вміст  $P_2O_5$  досягає 12,4 %. У межах окремих покладів переважають фосфорити кількох типів (так звані змішані фосфорити). Найтипівішими родовищами фосфоритів змішаного типу є Жванське і Ольховецьке [70]. Продуктивний пласт Жванського родовища (Придністров'я) представлений рихлим або слабозцементованим кварц-глауконітовим пісковиком, рідше — галечником, що містять фосфорити різних типів. Вміст  $P_2O_5$  в руді — 3 – 10 %. Запаси  $P_2O_5$  становлять 5,378 млн т. Проведено попередній техніко-економічний розрахунок доцільності освоєння Жванського родовища дешевим підземним способом — штольнями. При річному видобутку 550 тис т руди вихід фосфоритного

борошна із вмістом  $P_2O_5$  8 % становитиме 400 тис т. Розрахункова відпускна ціна 1 т при 30 % рівні рентабельності підприємства — 10 доларів США. Термін експлуатації родовища – 50 років, капіталовкладення у будівництво окупляться за 4 – 5 років [70].

У межах Дніпровсько-Донецького фосфоритозного басейну продуктивний поклад, глибина залягання якого складає 600 – 138 м, утворився пісками, що насичені різними фосфатними утвореннями – зернами і дрібними жовнами. Потужність продуктивного горизонту — під 300 до 5000 мм, вміст  $P_2O_5$  знаходиться в межах від 4 до 14 %, середній – 6 – 8 %. Крім фосфатів, продуктивний пласт містить ільменіт, циркон, рутил, анатаз. Ресурси  $P_2O_5$  – 80 – 90 млн т [70].

До значних родовищ Донбасу належить Осиківське родовище фосфоритів, запаси якого оцінюють в 5,5 млн т  $P_2O_5$ . За ступенем вивченості геологічної будови, складу руд, їхньої збагачуваності Осиківське родовище займає провідне місце в Україні [63]. Фосфоритова сировина в ньому представлена піщаними мергелями і кварц-глауконітовими пісковиками, які включають фосфатні зерна, мікрожовна та жовна з фосфатом. Продуктивний поклад має потужність від 1 до 14 м з середнім вмістом  $P_2O_5$  5,2 % [70]. Загальні запаси фосфоритової руди у надрах складають 230,5 млн. т ( $P_2O_5$  – 11,2 млн т) за середнього вмісту  $P_2O_5$  у руді 4,84 %. Форма покладу пластовидна, безрудні та «малорудні» шари тонкі, товщина їх не перевищує 1 – 2 м. За формою рудне тіло повторює поверхню фундаменту. Потужність покладу змінюється від 1,0 до 16,1 м, середня – 5,83 м. Середня товщина вскришних порід складає 29,3 м.

Фосфоритові поклади складені мергелями та глинистими піщаниками. Серед мергелистих порід виділяється перший тип руд – кальцитовий, а серед глинистих піщаників – другий тип (силікатний). Мінеральний склад фосфоритової руди (%): кварц – 1,2-32; польові шпати – 0,2-10,6; глауконіт – 2,4-26,8; сидерит – 0,0-8,8; фосфат – 8,6-26,5; кальцит-залишки – 24,3; глинисті агрегати та зростки з карбонатами – поодинокі зерна – 8,9; оксиди заліза (гідрогематит, гідрогетит) – поодинокі зерна – 0,6; ільменіт – до 0,5; пірит – до 0,03; шлами (< 0,063 мм) – 13,8 –

35,5. У всіх пробах міститься рутил, циркон, граніт, іноді – монацит та інші мінерали.

Хімічний склад (%):  $\text{SiO}_2$  – 36,72 – 59,57;  $\text{TiO}_2$  – 0,20 – 0,52;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2,55-5,50;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 3,28 – 6,05;  $\text{FeO}$  – 0,65 – 9,10;  $\text{MnO}$  – 0,01 – 0,08;  $\text{MgO}$  – 0,88 – 1,28;  $\text{CaO}$  – 6,63 – 28,56;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 3,60 – 9,27;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,06 – 0,28;  $\text{K}_2\text{O}$  – 1,54 – 2,62;  $\text{SO}_3$  – 0,30 – 0,41;  $\text{H}_2\text{O}^+$  – 1,88 – 5,13;  $\text{H}_2\text{O}^-$  – 0,62 – 1,40;  $\text{CO}_2$  – 2,05 – 15,71; сума рідких земель ( $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ ) – 0,13-0,16; F – 0,53 – 0,65 [63].

Південно-Осиківська ділянка Осиківського родовища фосфоритів розташована у південно-західній частині Осиківського родовища, де середня товщина вскришних порід складає менше 15 м. Ділянка готується як місцева сировинна база фосфатної сировини. Загальні запаси фосфоритової руди у надрах ділянки складають 28,4 млн т руди ( $\text{P}_2\text{O}_5$  – 1,41 млн т) при середньому вмісті  $\text{P}_2\text{O}_5$  у руді 5,98 %. Форма покладів відповідає опису форм покладів Осиківського родовища. Товщина покладів змінюється в діапазоні 4,4 – 15 м (середня 8,01 м). Товщина вскришних порід сягає 7,7 – 20,0 м (середня-14,5 м). Мінеральний склад (%): кварц – 20,9; польові шпати – 1,1; глауконіт – 15,8; сидерит – поодинокі зерна; фосфат – 18,7; кальцит – 7,5; глинисті агрегати та зростки з карбонатами – поодинокі зерна; ільменіт – 0,5; пірит – поодинокі зерна; шлами (< 0,063 мм) – 35,5. У пробах мають місце у вигляді рідких одиничних зернах рутил, циркон, граніт, іноді - монацит та інші мінерали.

Хімічний склад (%):  $\text{SiO}_2$  – 38,24 – 59,57;  $\text{TiO}_2$  – 0,21;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 3,03;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 3,63;  $\text{FeO}$  – 0,85;  $\text{MnO}$  – 0,03;  $\text{MgO}$  – 1,00;  $\text{CaO}$  – 25,70;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 5,98;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,14;  $\text{K}_2\text{O}$  – 1,98;  $\text{H}_2\text{O}^+$  – 1,88;  $\text{H}_2\text{O}^-$  – 0,84;  $\text{CO}_2$  – 15,71; сума рідких земель ( $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ ) – 0,13 – 0,16; F – 0,53 – 0,65 [63].

Карпівське фосфатне родовище знаходиться в Амвросіївському районі Донецької області. Фосфатноносні піски нижнього сеноману підстиляють крейдо-мергельну товщу турон-кампанського віку, яка є сировиною для виробництва цементу на ВАТ «Донцемент». Починаючи з 1947 р., родовище неодноразово розвідувалося як сировинна база цементного комбінату, фосфатноносні відклади не вивчалися. В 1985 р. в пісках сеноману були виявлені скупчення дрібнопіщаних

частинок, до 30 % на масу породи, внаслідок чого став вельми високим вміст в ній фосфору (6 – 8%  $P_2O_5$ ). Здійснені потім пошукові і розвідувальні роботи за завданням ЗАТ «АГРОФОС» встановили наявність тут потужної товщі фосфатонесних пісків, що розповсюджені на значній площі [63].

Мінеральний склад руди (%): кварц – 4,7; польові шпати – 2,6; глауконіт – 10,4; фосфат – 20,5; кальцит – 24,3; циркон – 0,2; пірит – 1,6; шлами (< 0,063 мм) – 35,7 оксиди заліза (гідрогематит, гідрогетит) – одиничні зерна. У пробах міститься рутил, циркон, граніт, іноді – монацит [63].

Ратнівське родовище фосфоритів розташоване у Волинській області. Поклади фосфоритів Ратнівського родовища – це породи, збагачені псефітовим матеріалом (до 80 %), у якому домінують (75 – 95 %) стяжіння (до 60 мм) глауконіто-кварцевих пісковиків на фосфатному (вміст  $P_2O_5$  до 20 %) цементі (жовни) прошарки серед глауконіто-кварцевих морських пісків льодовикових утворень антропогену. Родовище характеризується значною розкиданістю по невеликих ділянках, які до того ж розташовані на освоєних землях. Площа родовища – 63,5 км<sup>2</sup>, середня потужність покладів 1,14 м, запаси руди 128,5 млн т, запаси жовн – 60,6 млн т, середній вміст  $P_2O_5$  у руді 5,59 %, запаси  $P_2O_5$  – 7,31 млн т. Середня потужність порід покрівлі 13,62 м [70, 138]. Родовище вивчено на стадії пошуково-оцінювальних робіт, невеликі ділянки з сумарними запасами 1,5 млн т жовн вивчено на стадії попередньої розвідки [63, 70].

Чотири родовища району (Білогірське, Матейки, Здолбунівське, Зозулинецьке) мають близькі, за умовами залягання рудного пласта, якісні параметри і ступінь геологічної вивченості. Родовища фосфоритів охоплюють досить значні площі розвитку фосфатонесних пісків. Однак лише на 10 %– 15 % цих площ фосфорити мають потенційно промислове значення й оцінюються кількісно. В геологічному відношенні родовища фосфоритів віднесені до західного схилу Українського щита, який перекритий однотипним набором відкладів. Породи залягають під дуже малим кутом, майже не порушені [63, 70].

Білогірське родовище розташоване на території Білогірського і Теофіпольського районів Хмельницької області. Продуктивні відклади залягають на

глибині 12,4 м – 57,0 м на піщано-карбонатних породах силуру – венду й скрізь перекриваються карбонатними породами верхньої крейди. Родовище є ерозійною западиною неправильної конфігурації з потужностями, що зростають до центру від 0 до 3 м. Вміст фосфору коливається в значних межах – (1,05 ÷ 10,6) %  $P_2O_5$ . Максимальні значення пов'язані з ділянками скороченої товщини фосфатонесних пісків, за якими підраховують прогнозні ресурси. Концентрат, що одержують, належить до глауконіт-фосфоритового типу, який на 95 % складається з фосфатних часток і глауконіту. Містить 17,5 %  $P_2O_5$ , вилучення фосфору з руди – 73,6 %. Шлами і хвости – низькофосфористі, придатні для утилізації. Родовище вивчене негустою мережею досить численними свердловинами. Для підрахунку прогнозних ресурсів виділено 2 ділянки з середньою потужністю пласта 2 м – 2,5 м, глибиною залягання – 47,5 – 49,5 м. Сумарні запаси руди – 152 млн т [63, 70].

Родовище Матейки розташоване на території Маневицького району Волинської області. Продуктивні відклади нижньо-сеноманського під'ярусу залягають на глибині 51,9 – 82,1 м на піщано-глинистих породах венду, що перекриваються скрізь вапняками верхнього сеноману. Родовище охоплює широку смугу розвитку фосфатонесних пісків товщиною 0 – 28 м, що містять 1,13 м – 9,55 %  $P_2O_5$ . Загальні прогнозні запаси складають 95,6 млн. т агроруди, або 5,9 млн. т діючої речовини  $P_2O_5$ . Площа розвіданого родовища становить 18,5 км<sup>2</sup>. Продуктивний горизонт зернистих фосфоритів представлений дрібно-тонкозернистим глауконіт-фосфаткремнієвим піщаником на карбонатному клиноподібному цементі [70]. Концентрат належить до глауконіт-фосфоритового типу, містить 17,2 %  $P_2O_5$ . Вміст в ньому фосфору руди високе – 71,2 %. Фосфатні частки і глауконіт складають в ньому 91 %. Шлами і хвости низькофосфористі, придатні до використання в будівельній індустрії [63].

Здолбунівське родовище розташоване на території Здолбунівського і Гоцанського районів Рівненської області. Продуктивні відклади нижнього сеноману залягають на піщано-глинистих породах венду та перекриваються вапняками верхнього сеноману. Ерозійні западини, де збереглися від подальших розмивів фосфатонесні піски, головним з яких був передтуронський, ізольовані одна від



одної. В зв'язку з цим родовище розбивається на 5 ділянок. Товщина рудного пласта на родовищі коливається в межах 0 – 3,2 м, вміст в ньому фосфору – 0,36 – 8,53 %  $P_2O_5$ . Концентрат, що одержується, належить до глауконіт-фосфоритового типу, майже цілком складається з фосфатних часток та глауконіту. Містить 16,2 %  $P_2O_5$ , вихід з руди 29,2 %. Шлами та хвости характеризуються підвищеною кількістю фосфору, що ускладнює їхню утилізацію. Прогнозні ресурси руди на чотирьох ділянках складають 122,7 млн т (7,1 млн т  $P_2O_5$ ) [63, 70].

Зозулинецьке родовище розташоване на території Красилівського району Хмельницької області. Продуктивні відклади нижнього сеноману, які субмеридіальною смугою простягаються на південь від Білогірського родовища, в районі Зозуленецького родовища переходять в безрудні гезові піски. У зв'язку з дуже розчленованим рельєфом глибина залягання рудних пісків коливається від 26,8 до 86,5 м. Дуже мінливі також вміст фосфору – 0,75 % – 9,71 %  $P_2O_5$  та товщини 0 – 3 м. Рудний концентрат належить до глауконіт-фосфоритового типу, який на 69 % складається з глауконіту та фосфатних частинок. Містить 15,6 %  $P_2O_5$  при виході з руди – 35 %. За прийнятою схемою збагачення шлами відсутні, а хвости характеризуються низьким вмістом фосфору та можуть бути утилізовані. Прогнозні ресурси складають 48,8 млн. т руди (3,1 млн т  $P_2O_5$ ) [63, 70].

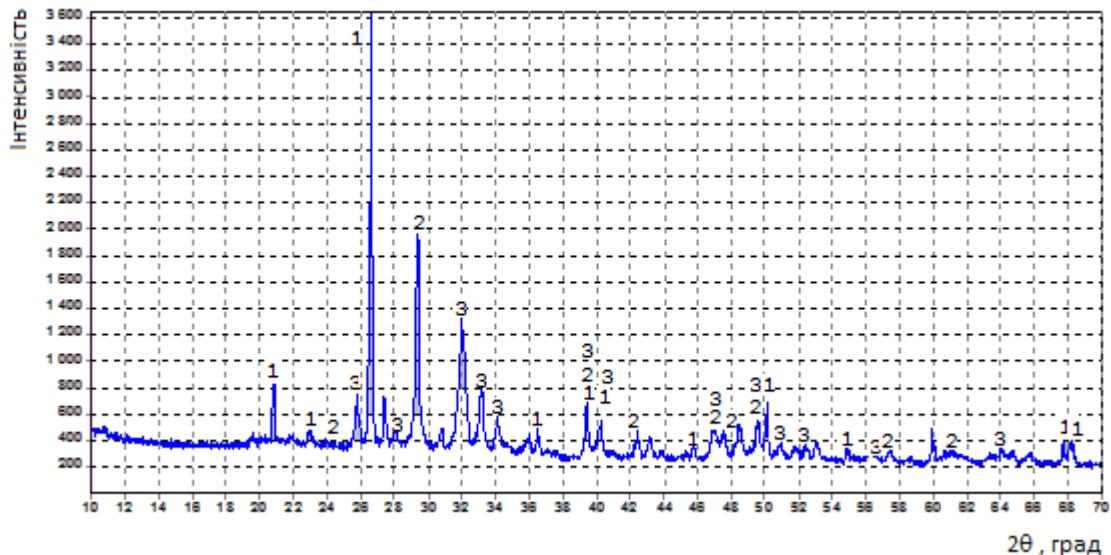
Котовське виявлення фосфат-глауконітових руд знаходиться у Котовському районі Одеської області. Фосфоритоносна площа дорівнює 292 км<sup>2</sup> за товщини горизонту 1,8 м. Глибина залягання – від 150 до 230 м (середня – 170 м). Видобування з подібних об'єктів корисних копалин можливе (рентабельне) підземним способом, а для даного об'єкту - способом скваженного гідродобування. Вміст  $P_2O_5$  у покладах змінюється від 4,26 до 5,36 % (за середньо зваженого 4,78 %). Прогнозні ресурси  $P_2O_5$  – 37 млн т (руді – 735 млн т). За даними вивчення складу речовин та збагаченості покладів 32,4 % фосфору у руді зв'язано з фосфоритами, а 58,9 % – з глауконітом. Вміст  $P_2O_5$  у фосфаті 22,2 %, у глауконітовій фракції – 8,7 %. З прогнозних запасів фосфатної руди можна отримати 15 млн. т фосфоритового концентрату та 52 млн. т глауконітової продукції [63, 70].

Таким чином, загальна кількість активних запасів і ресурсів зернистих фосфатів в цілому по Україні складає 486,7 млн т, або 29,5 млн т  $P_2O_5$ . Для відкритого відпрацювання з них придатні 46,9 млн т або 2,8 млн т  $P_2O_5$ .

Перспективи освоєння у найближчому часі фосфатної сировини найреальніші у Північно-Західному регіоні України (Волинська, Рівненська, Хмельницька і Львівська обл.), де прогнозні ресурси фосфоритів при глибинах залягання продуктивних горизонтів тільки до 100 м оцінюються в 2480 млн т  $P_2O_5$  [70, 142].

На теперішній час єдиним родовищем фосфоритів на Україні, де провадиться промисловий видобуток і збагачення сировини, є Ново-Амвросіївське родовище [143, 144]. Дані рентгенографічних досліджень зразка Ново-Амвросіївського фосфориту (рис. 2.4) дозволяють зробити висновок, що основною кристалічною фазою цього фосфориту є фторапатит  $Ca_5F(PO_4)_3$  в кристалоаморфній формі, мінерал також вмістить домішки доломіту  $CaMg(CO_3)_2$  і кварцу.

#### Ново- Амвросіївський фосфорит



Поч.кут=10; Кін.кут=70; Шаг=0.02; Експоз.=2.0; Швидкість=1; Іntenс.=6584; Основні фази: 1 –  $SiO_2$  – Silicon Oxide; 2 –  $CaCO_3$  - Calcite; 3 –  $Ca_5F(PO_4)_3$  – Fluorapatite.

Рисунок 2.4 – Рентгенограма Ново-Амвросіївського фосфориту

На рисунку 2.4 цифрою 1 позначено фазовий стан, який відповідає фторапатиту, 2 – доломіту, 3 – кварцу.

Електронно-мікроскопічні дослідження зразка Ново-Амвросіївського фосфориту (рис. 2.5) показують, що частинки фосфоритів мають різні форми та поверхню.

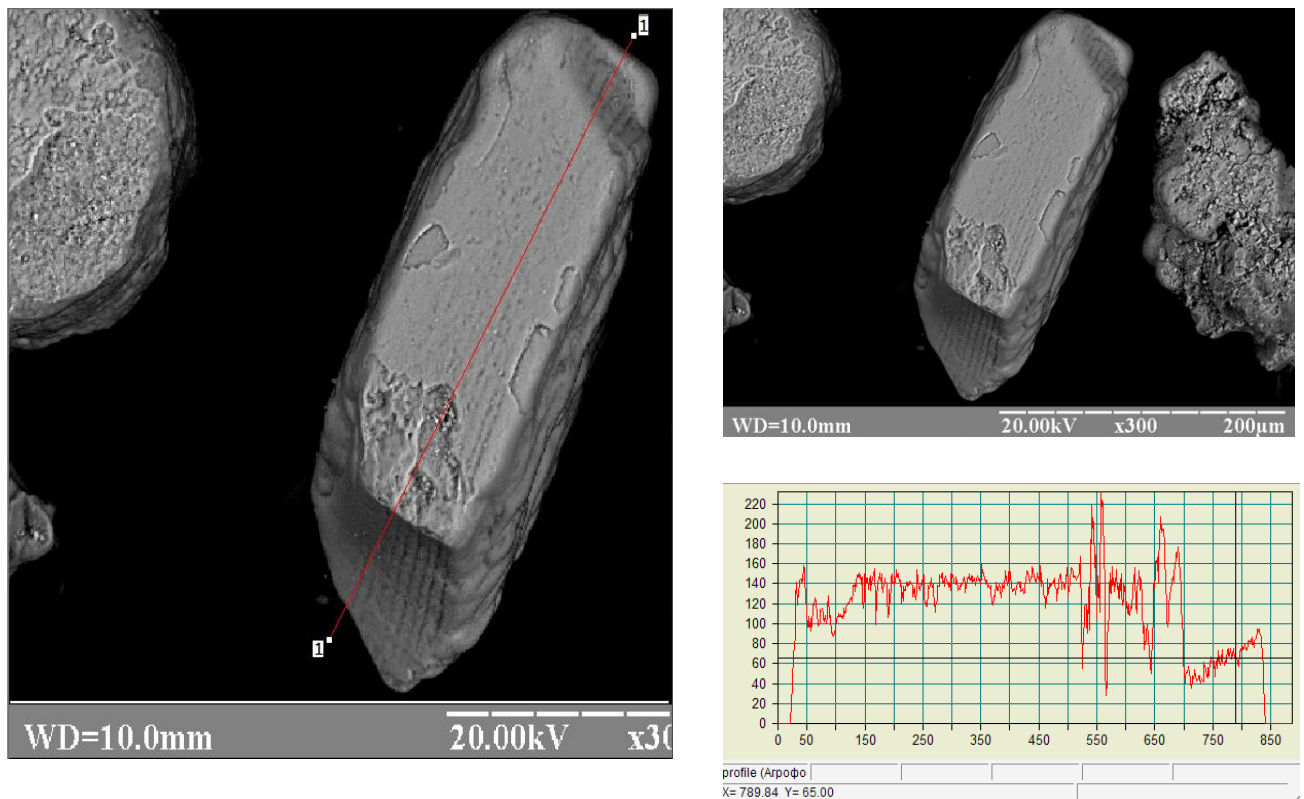


Рисунок 2.5 – Електронні мікрофотографії Ново-Амвросіївського фосфориту:  
1-1 визначення профілю частинки в перетині

Дослідження медіанного діаметру та площі поверхні часток (табл. 2.8), у порівнянні з даними таблиці 2.12, показує, що фосфорит складається з полідисперсних частинок.

Таблиця 2.8 – Характеристики мікроструктури Ново-Амвросіївського фосфориту

Фосфорит	Характеристики мікроструктури								
	Площа частинки, мкм <sup>2</sup>			Периметр частинки, мкм			Радіус частинки, мкм		
	середнє	min	Max	середнє	min	max	середнє	min	max
Агрофоска	50734,0	9372,6	140387,7	957,4	357,9	2244,9	104,6	58,0	235,0

Схожий характер профілю поверхні цих фосфоритів дозволяє прогнозувати також подібні технологічні режими їх переробки (рис. 2.5).

Результати хімічного аналізу фосфат-глауконітового концентрату наведено в таблиці 2.9.

Таблиця 2.9 – Фізико-хімічні показники фосфат-глауконітового концентрату

Найменування показника та одиниця виміру	Результат аналізу
1. Масова частка загальних фосфатів (сума швидко та повільно діючих форм $P_2O_5$ ), %, не менше	19,7
2. Масова доля засвоюваних фосфатів в перерахунку на $P_2O_5$ , %, не менше	16,48
3. Масова доля загального калію в перерахунку на $K_2O$ , %, не менше	2,2
4. Масова доля води, %, не більше	0,62
5. Масова доля кадмію, мг/кг, не більше	4
6. Масова доля плумбуму, мг/кг, не більше	2
7. Масова доля арсену, мг/кг, не більше	1
8. Залишок на ситі:	
- з сіткою №2К (ГОСТ 6613), %	0
- з сіткою № 02К (ГОСТ 6613), %, не більше	37
9. Ефективна питома активність природних радіонуклідів, Бк/кг, не більше	370

У зв'язку з незначними показниками вмісту в цих фосфоритах екологічно нормованих показників кадмію, плумбуму, арсену та ефективної питомої активності природних радіонуклідів, слід вважати вказані фосфорити одними з екологічно доцільних видів сировини. Виконані нами фізико-хімічні дослідження новоамвросіївських фосфоритів дозволили розробити нормативно-технічну документацію для їх виробництва та застосування. Концентрат одержують шляхом збагачення фосфат-глауконітових руд методом електричної та магнітної сепарації. Фосфорити Ново-Амвросіївського родовища мають у своєму складі від 10 % до 19 %  $P_2O_5$  (доля засвоюваних фосфатів складає не менш 80 %) та від 1 % до 3 %  $K_2O$ ,

що разом зі значною площею поверхні частинок фосфориту та його полідисперсним складом дозволяє застосовувати їх як порошкоподібне фосфорно-калійне мінеральне добрива за ТУ У 65-75-008-2002 «Агрофоска» (табл. 2.10) для прямого внесення.

Таблиця 2.10 – Фізико-хімічні показники агрофоски за ТУ У 65-75-008-2002

Найменування показника та одиниця виміру	Норма для сорту		
	1	2	3
1. Масова частка загальних фосфатів (сума швидко та повільно діючих форм $P_2O_5$ ), %, не менше	15	12	10
2. Масова частка засвоюваних фосфатів в перерахунку на $P_2O_5$ , %, не менше	13	10	8
3. Масова частка загального калію в перерахунку на $K_2O$ , %, не менше	1	1	1
4. Масова частка води, %, не більше	2	2	2
5. Масова частка кадмію, мг/кг, не більше	3	3	3
6. Масова частка плюмбуму, мг/кг, не більше	14	14	14
7. Масова частка арсену, мг/кг, не більше	8	8	7
8. Залишок на ситі:			
- з сіткою № 2К (ГОСТ 6613), %	0	0	0
- з сіткою № 02К (ГОСТ 6613), %, не більше	45	45	45
9. Ефективна питома активність природних радіонуклідів, Бк/кг, не більше	1850	1850	1850

Зважаючи на незначний вміст  $P_2O_5$  в фосфориті, для сульфатнокислотної переробки цей концентрат застосовувати недоцільно [144]. Високий рівень  $P_2O_{5\text{засв}}$  дозволяє розглядати агрофоску як компонент ОМД [145], або як самостійне РК-добриво пролонгованої дії для регіонального рівня (місцевого використання) [25].

### 2.3 Дослідження мінералогічного складу та фізико-хімічних властивостей фосфатної сировини Близького Сходу та Північної Африки

На сьогодні фосфорити Близького Сходу і Північної Африки є практично єдиною альтернативною фосфоровмісною сировиною вітчизняних підприємств з виробництва мінеральних добрив [146, 147]. Як об'єкти досліджень розглядалися закордонні фосфорити таких країн: Алжиру, Сирії, Тунісу, Марокко, які є основними постачальниками сировини на світовому ринку [26]. Результати хімічного аналізу основних видів фосфатної сировини у порівнянні з Хібінським апатитом наведено в таблиці 2.11.

Таблиця 2.11 – Хімічний склад закордонних фосфоритів Близького Сходу та Північної Африки

Найменування показника	Сирія	Алжир	Туніс	Марокко
1	2	3	4	5
$P_2O_{5\text{заг.}}$ , %	29,1-30,6	28,8-29,5	29,3	31,9
$P_2O_{5\text{засв.}}$ , %	20-22	23,1-26,8	27,5	23,4
$P_2O_{5\text{лр.}}$ , %	20,4-21,9	-	11,4	-
CaO, %	43,7-49,1	45,2-49,4	47,4	53,9
MgO, %	0,3-0,6	1,4-1,18	0,4-0,55	0,47
$Fe_2O_3$ , %	0,1-0,5	0,3-0,4	0,11	0,3
$Al_2O_3$ , %	-	0,3-0,4	0,5	0,3
$SiO_2$ , %	2,0	2,2-3,8	3,7	2,4
F, %	3,6	3,3-3,7	3,5	3,8
$SO_3$ , %	0,34-0,63	-	0,53	0,38
$CO_2$ , %	6,7	6,5-7,8	5,9	7,2
$Cl_{\text{в.р.}}$ , %	0,07-0,24	0,05-0,18	0,07	0,03
$Na_2O$ , %	0,68-0,96	0,2-0,6	1,57	0,74
$K_2O$ , %	0,004-0,006	0,01-0,2	0,055	0,02

Кінець таблиці 2.11

1	2	3	4	5
Sr, %	0,19	0,18-0,28	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$42,2 \cdot 10^{-3}$
Mn, %, $10^{-4}$	6,5	3	1,8	18,7
Co, %, $10^{-4}$	8	11	0,9	9,4
Ni, %, $10^{-4}$	60,5	28	1,8	47,7
Zn, %, $10^{-4}$	34	150	0,02	286
Hg, %, $10^{-4}$	-	0,04	0,13	0,007
Cu, %, $10^{-4}$	29	15	8,4	40,5
Cd, мг/кг	12	17	22	18,9
Pb, мг/кг	3,5	6	2	3,0
As, мг/кг	10	10	3,9	14
Природна радіоактивність, Бк/кг	518,2	752	277-350	1159-1605

Природна радіоактивність фосфатів визначалась сумарною ефективністю природних радіонуклідів, а розрахунок її значення проводили за формулою:

$$1000 \cdot (Bq\ K/13 + Bq\ Th/0,7 + Bq\ Ra/1) < 1850\ \text{Бк/кг}, \quad (2.1)$$

де  $Bq\ K = 1$  по  $K_{40} = 3,78 \cdot 10^{-6}$  г  $K_{40}$ ;

$Bq\ Th = 1$  Бк по  $Th_{232} = 0,27 \cdot 10^{-3}$  г  $Th_{232}$ ;

$Bq\ Ra = 1$  Бк по  $Ra_{226} = 27,03 \cdot 10^{-12}$  г  $Ra_{226}$ .

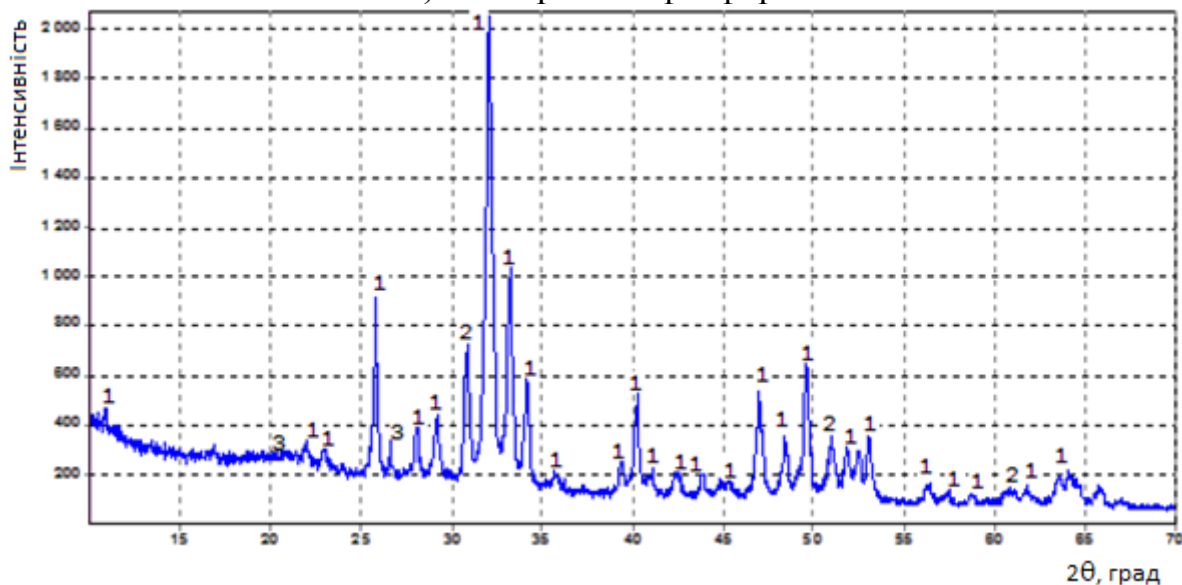
Як видно з наведених в таблиці 2.11 даних, фосфатна сировина осадового типу містить більшу кількість природних радіонуклідів, ніж сировина, яка одержана з магматичних порід. Для фосфоритів більш помітний вміст і неорганічних сполук таких елементів як Кадмій, Плюмбум, Арсен, які знаходяться в водорозчинній формі [3, 73]. Відмінності складу порівнюваних видів фосфатної сировини є наслідком того, що генезис зазначених фосфоритів принципово відрізняється від генезису традиційної сировини – апатиту Кольського півострова. Як відомо, апатити

відносяться до первинних рудних магматичних порід. Основним фосфоровмісним мінералом магматичних руд є фторапатит з досить довершеною формою кристалів. Фторапатит є досить пасивною у хімічному відношенні сполукою. Разом з тим, фосфорити є вторинними породами осадового типу. В геологічному відношенні рудні тіла родовищ середньоземноморського регіону є молодими породами, метаморфізм яких перебуває на різних стадіях завершення, в основі якого є прагнення компонентів осадових фосфоровмісних порід до утворення кристалів фторапатитової структури як найбільш термодинамічно стійкої позиції [66]. Загальноприйнятими основними показниками якості фосфатної сировини є вміст корисної речовини - фосфору в перерахунку на  $P_2O_5$  та  $CaO$  і сполук полуторних оксидів. Глибина метаморфізму може бути оцінена часткою засвоюваної форми  $P_2O_5$  у сировині. Як видно з даних таблиці 2.11, частка засвоюваної форми апатиту становить 11 %, а фосфоритів – від 61 % до 93,8 % в залежності від родовища та дисперсності сировини. Аналіз комплексу  $CaO/P_2O_5$  в фосфоритах Близького Сходу і Північної Африки показує, що фосфорити Алжиру, Тунісу, Марокко та окремі марки Сирії мають підвищений вміст  $CaO$ , який може збільшити витрату сульфатної кислоти в процесі екстракції фосфатів. Масова частка суми кислоторозчинних полуторних оксидів ( $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ ), % має підвищене значення в фосфоритах Тунісу і, частково Сирії. Але співвідношення  $(Fe_2O_3/P_2O_5) \cdot 100$  цих фосфоритів значно нижче, ніж допустиме для фосфоритів – 8, а комплекс  $(R_2O_3/P_2O_5) \cdot 100$  не перевищує значення 12 [148]. В процесі візуального вивчення під мікроскопом продуктів збагачення осадових фосфоритів не вдалося виявити окремі кристали мінералів довершеної структури. У той же час в них зафіксовані чіткі останки молюсків, кістяків риб тощо.

Разом з тим, рентгенограми, (рис. 2.6), показують, що на мікрорівні у фосфоритах ідентифікується дещо деформована структура дикальційфосфату (кальцій гідрофосфату).

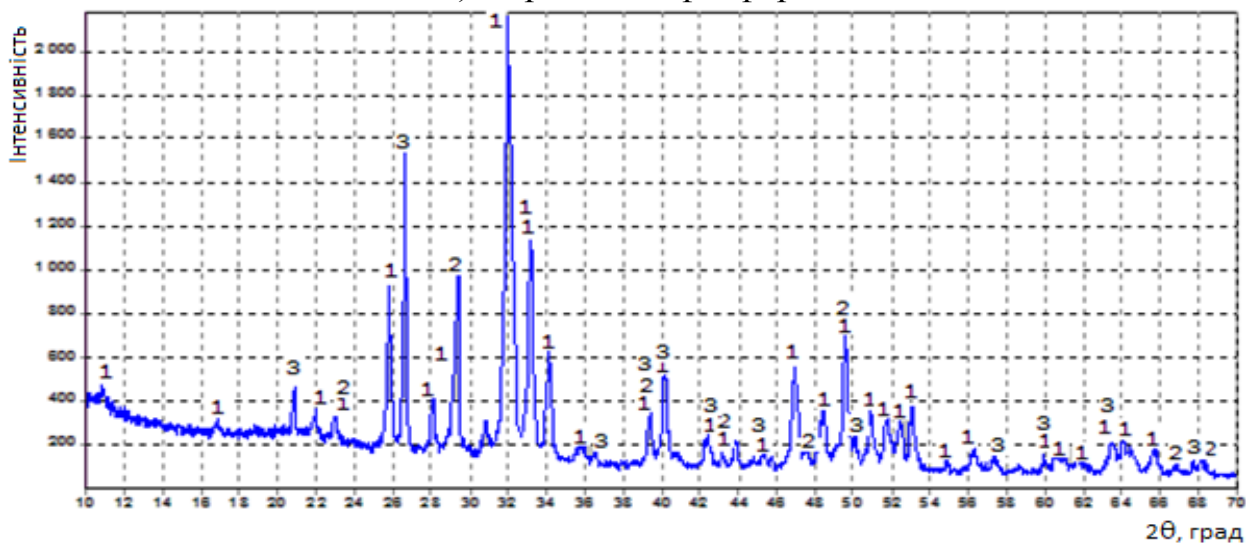


## а) Алжирський фосфорит



Поч.кут=10.02; Кін.кут=70; Шаг=0.02; Експоз.=2; Швидкість=1; Іntenс.=4125  
 1 –  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$   
 2 –  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$   
 3 –  $\text{SiO}_2$

## б) Сирійський фосфорит

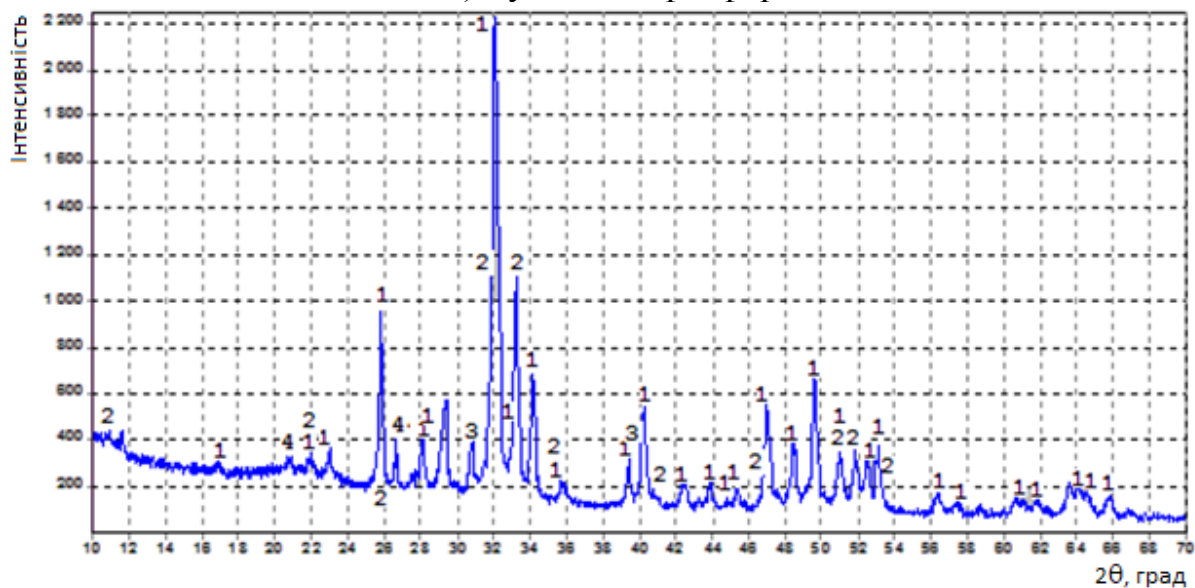


Поч.кут=10; Кін.кут=70; Шаг=0.02; Експоз.=2; Швидкість=1;  
 Іntenс.=4330

1 –  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$   
 2 –  $\text{CaCO}_3$   
 3 –  $\text{SiO}_2$

Рисунок 2.6, аркуш 1 – Рентгенограми фосфоритів Північної Африки і Близького Сходу: а) Алжирський фосфорит; б) Сирійський фосфорит; в) Туніський фосфорит; г) марокканський фосфорит

## в) Туніський фосфорит



Поч.кут=10; Кін.кут=70; Шаг=0.02; Експоз.=2; Швидкість=1;  
Інтенс.=4469

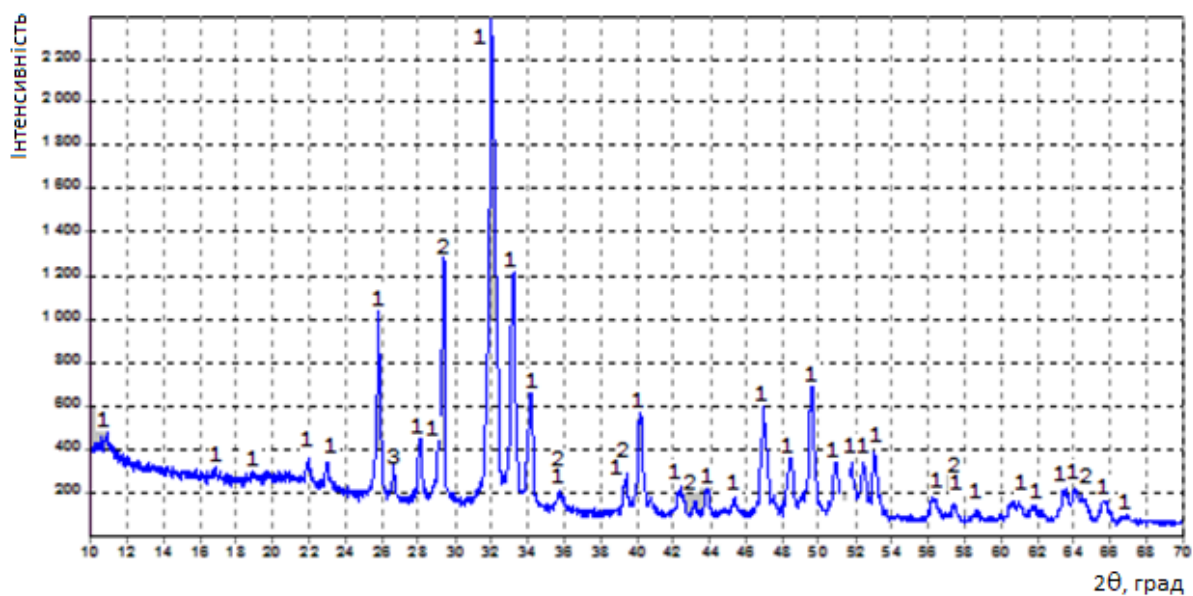
1 –  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$

2 –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}_{1,5}(\text{OH})_{0,5}$

3 –  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  – Dolomite

4 –  $\text{SiO}_2$

## г) Марокканський фосфорит



Поч.кут=10; Кін.кут=70; Шаг=0.02; Експоз.=2; Швидкість=1;  
Інтенс.=4761

1 –  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$

2 –  $\text{CaCO}_3$

3 –  $\text{SiO}_2$

Рисунок 2.6, аркуш 2

На рисунку 2.6 цифрою 1 позначено фазовий стан, який відповідає флуорапатиту, 2 – доломіту, 3 – кварцу. На рентгенограмах чітко виявлені піки, що відповідають кальциту та кварцу. За даними рентгенографічних досліджень можна зробити висновок, що однією з основних кристалічних фаз алжирських, сирійських, туніських, марокканських фосфоритів є флуорапатит  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  в кристалоаморфній формі. Мінерал також містить домішки доломіту  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  і кварцу.

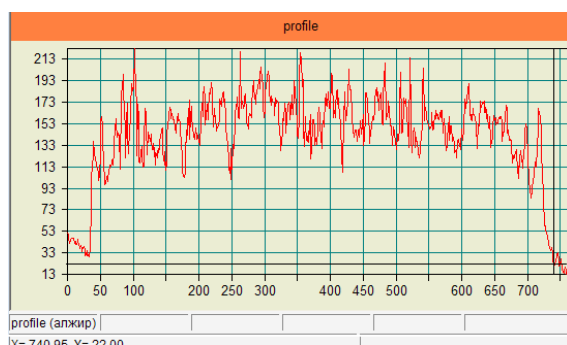
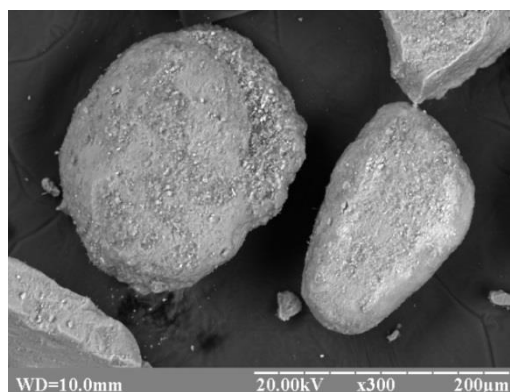
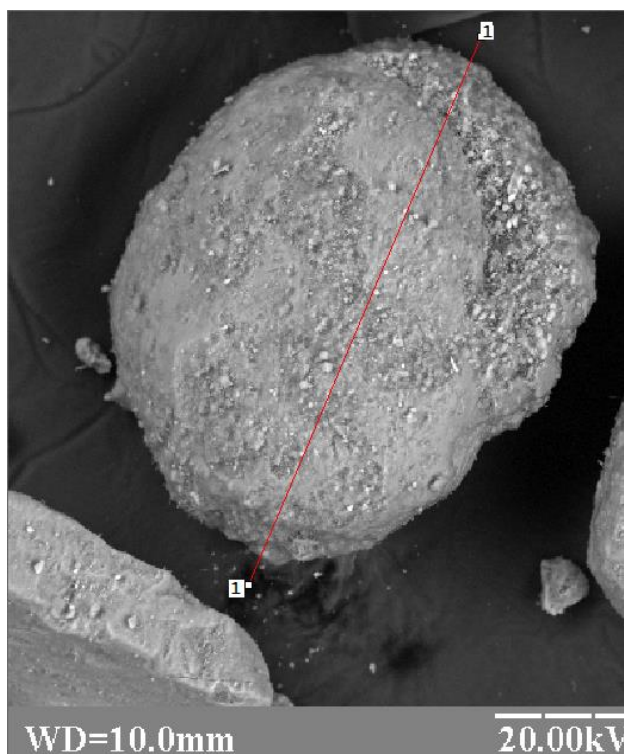
Крім того, в більшості випадків фосфатна складова північноафриканських фосфоритових руд представлена, окрім флуорапатиту, карбонатомісними мінералами: франколітом  $\text{Ca}_{10}\text{P}_{5,2}\cdot\text{C}_{0,8}\text{O}_{23,2}\text{F}_{1,8}\text{OH}$ , курскітом  $\text{Ca}_{10}\text{P}_{4,8}\cdot\text{C}_{1,2}\text{O}_{22,8}\text{F}_2(\text{OH})_{1,2}$  і іншими фторгідроксидкарбонатапатитами. Нефосфатна складова північноафриканських фосфоритів може містити наступні мінерали: нефелін  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{OAl}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; кальцит  $\text{CaCO}_3$ ; доломіт  $\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$  (що відображене в рентгенограмах); глауконіт  $(\text{R}_2\text{O} + \text{RO})\cdot\text{R}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , де  $\text{R}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{RO} - \text{MgO}, \text{CaO}, \text{FeO}$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$ ; мелініт  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Ці домішки утруднюють кислотну переробку фосфоритів [27].

Вміст ряду домішок у фосфатній сировині може суттєво впливати на основні технологічні показники виробництва, впливати на фізико-механічні та агрохімічні властивості і екологічні показники кінцевого продукту, визначати продуктивність і надійність основного та допоміжного обладнання [27, 149, 157].

Аналіз мікрофотографій основних видів сировини, до яких відносяться фосфорити Алжиру, Тунісу та Сирії (рис. 2.7), показує, що частки фосфоритів Алжиру та Тунісу мають подібні округлі форми та схожу поверхню.

Схожий характер профілю поверхні та хімічний склад цих фосфоритів дозволяють прогнозувати подібні технологічні режими їх переробки (рис. 2.7, а, б, в, г). Мікрофотографії марокканських фосфоритів дозволяють зробити висновок про більшу полідисперсність їх складу, порівняно з алжирським фосфоритом. Медіанний діаметр та площа поверхні часток, що досліджувались (табл. 2.12), підтверджує дані таблиці 2.13 щодо дисперсного складу та способу їх збагачення [148].

## а) Алжирський фосфорит



## б) Сирійський фосфорит

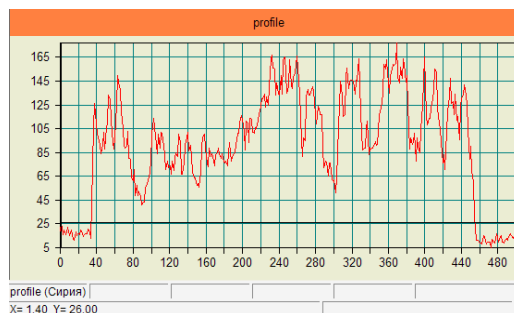
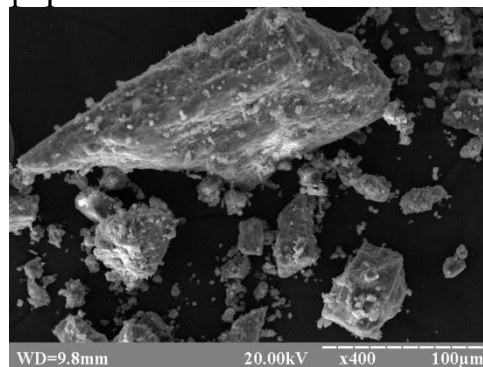
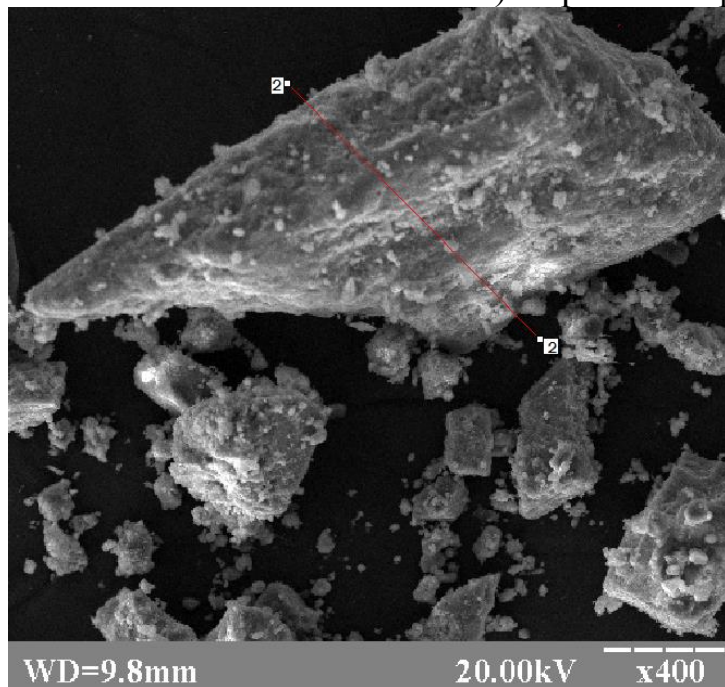
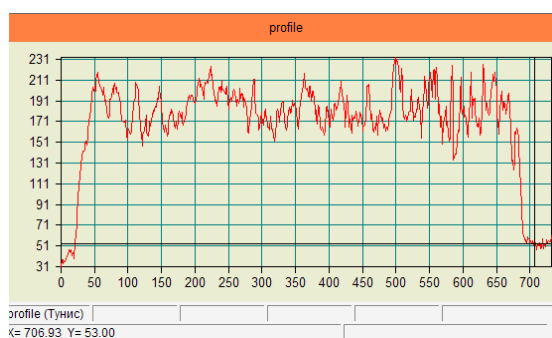
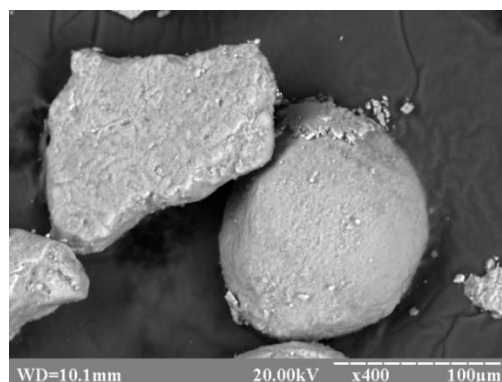
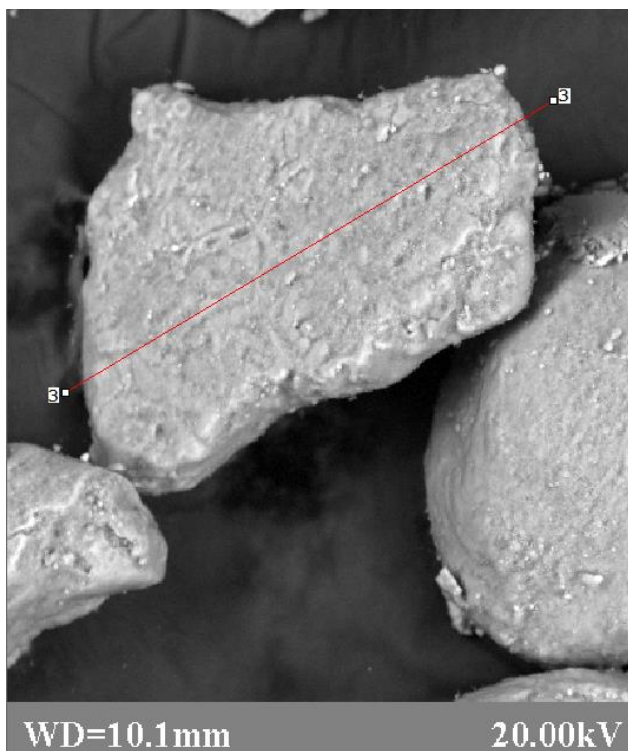


Рисунок. 2.7, аркуш 1 – Вибрані мікрофотографії фосфоритів Північної Африки і Близького Сходу: а) Алжирський фосфорит (1 – 1 визначення профілю частинки в перетині); б) Сирійський фосфорит (2 – 2 визначення профілю частинки в перетині)

## в) Туніський фосфорит



## г) Марокканський фосфорит

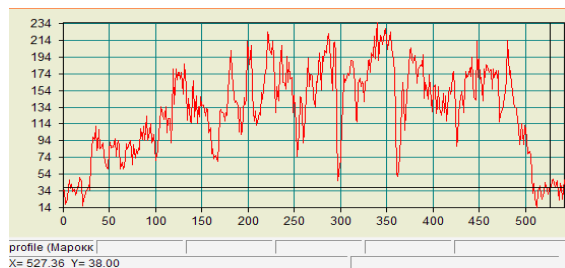
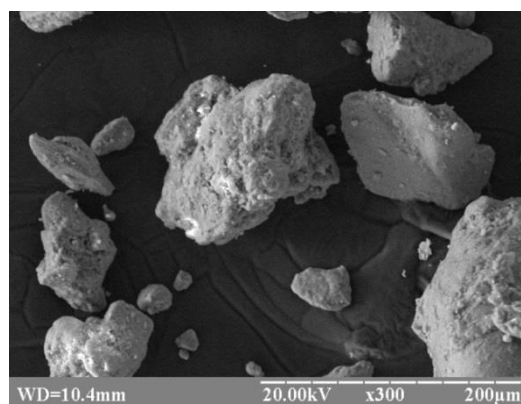
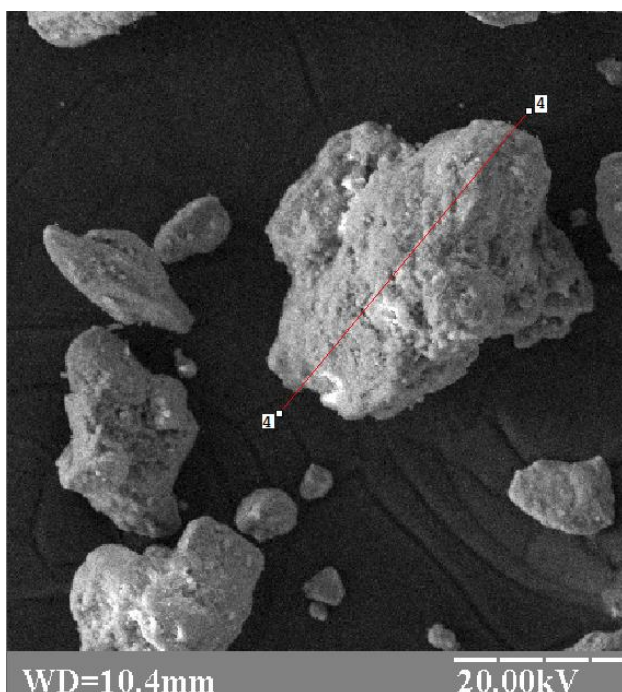


Рисунок 2.7, аркуш 2 - в) Туніський фосфорит (3 – 3 визначення профілю частинки в перетині); г) Марокканський фосфорит (4-4 визначення профілю частинки в перетині)

Таблиця 2.12 – Характеристики мікроструктури фосфоритів

Фосфорит	Характеристики мікроструктури								
	Площа частинки, мкм <sup>2</sup>			Периметр частинки, мкм			Радіус частинки, мкм		
	сер.	min	max	сер.	min	max	сер.	min	max
Алжирський	14430,9	6797,0	23578,9	540,8	364,6	707,3	70,4	50,5	92,5
Туніський	12333,2	1086,4	24343,0	449,9	140,9	716,7	68,7	39,7	91,8
Марокканський	6113,2	1226,4	13266,7	314,0	204,3	476,9	40,7	21,4	65,2
Сирійський	6297,1	1612,1	15097,6	307,4	152,3	579,8	42,9	23,8	77,7

Таблиця 2.13 – Дисперсний склад фосфоритів

Найменування фосфориту	Залишок на ситі, %, з розміром отворів, мм									
	4	1	0,63	0,4	0,315	0,28	0,20	0,10	0,063	менше 0,063
Алжирський	-	3,15	9,4	16,2	5,2	2,3	9,0	47,0	5,0	2,8
Марокканський	-	12,8	2,7	3,3	15,2	2,8	21,6	37,5	0,7	3,4
Йорданський	0,4	9,2	12,5	18,4	9,7	3,8	16,9	8,5	5,0	15,8
ПАР	-	-	-	-	6,2	2,0	16,4	34,7	15,4	25,3
Сирійський	3,21	8,02	6,95	-	18,83	3,43	17,25	24,58	9,75	8,1
Туніський	0,135	4,5	3,8	6,4	3,5	1,8	18,8	54,1	4,9	1,6
Єгипетський	-	10,9	16,0	21,8	11,4	4,5	24,1	10,2	0,54	0,39
Ізраїльський	0,45	5,46	4,93	9,59	6,95	3,31	23,69	29,6	8,06	7,83

Частинки марокканського фосфориту за розмірами майже на 40 % менші, що передбачає певну реакційну активність. Фосфорити сирійського походження мають на мікрофотографіях полідисперсні розміри з помітним вмістом досить крупних частинок (табл. 2.12), що вказує на механічний вид збагачення руди та підтверджує дані таблиці 2.13 і дозволяє прогнозувати накопичення в екстракційному обладнанні крупних нерозкладених частинок фосфату. З іншого боку, розвинута поверхня

частинок надає можливість підвищення швидкості реакції розкладу. І, як показали промислові випробування, цей процес превалює над першим [26].

На швидкість кислотного розкладу фосфатів істотно впливає ступінь подрібнення сировини, тобто існує оптимальна дисперсність фосфоритів, яка пов'язана з гетерогенними процесами, що перебігають на поверхні розділу твердої (зерно фосфориту) і рідкої (кислота) фаз [158]. Сировина, яка була подрібнена в процесі збагачення, характеризується нерівномірним дисперсним складом, що і підтверджується даними таблиці 2.13. Наведені у таблиці 2.13 дані свідчать, що жоден з закордонних фосфоритів не має найбільшого відсотка вмісту частинок в цільовій фракції –  $0,2 \pm 0,063$  мм, що не відповідає технологічним вимогам. Сировина з більш крупними частинками потребує більшого часу розчинення, а з більш дрібними – призведе до інтенсивного пилоутворення в місцях перевантаження.

Вказаним вимогам найбільшою мірою відповідають фосфорити туніського родовища (цільова фракція – 77,8 %, дрібна (- 0,063 мм) – 1,6 %, крупна (+ 0,2 мм) – 20,0 %). Фосфорити єгипетського родовища містять незначну кількість дрібної фракції (0,4 %), проте мають підвищений вміст крупної фракції (64,5 %). Південноафриканські фосфорити містять дуже багато (до 25 %) пилу; йорданські - мають значну кількість як крупних, так і дрібних частинок (відповідно 54 % і 15 %); в алжирських і сирійських фосфоритах також зберігається великий вміст крупних частинок (відповідно 36 % і 40 %), але за допустимої кількості дрібних – відповідно 2,8 % і 8,0 %. За умови постачання фосфоритів морським транспортом, з метою зниження пилоутворення під час навантажувально-розвантажувальних робіт, передбачено вилучення найбільш дисперсних, активних частинок фосфориту. Внаслідок цього з'являється необхідність додаткової стадії подрібнення з класифікацією фосфатної сировини у споживача, або певних технологічних робіт [33].

За результатами проведених фізико-хімічних досліджень фосфоритів Близького Сходу і Північної Африки [4] нами було підготовлено зразки для всебічних токсиколого-гігієнічних та екологічних досліджень. Відповідні

дослідження алжирських фосфоритів були виконані НДІ ОКМС ім. А. Н. Марзеєва УНГЦ МОЗ України [150]. За своєю дією на тварин була визначена їх токсичність і небезпека:

- IV клас небезпеки по ЛК<sub>50</sub> при інгаляційній дії;
- III клас по зоні хронічної інгаляційної дії;
- IV клас небезпеки по зоні гострої дії.

За ГОСТ 12.1.007 – 76 (чинним в Україні) алжирський фосфорит віднесений до малонебезпечних речовин IV класу [151].

Дослідження туніського фосфориту виконані Інститутом екології і токсикології «Екогінтокс» ім. Л. І. Медведя [152]. Визначена їх токсичність і небезпека дії на тварин:

- III клас небезпеки при інгаляційній дії;
- IV клас небезпеки при введенні в шлунок;
- IV клас небезпеки при нанесенні на шкіру.

В процесі виробництва амонізованого суперфосфату з туніського фосфориту Харківським НДІ гігієни праці і профзахворювань була проведена гігієнічна оцінка умов праці з визначенням показників P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Pb, As, Cd, CrO<sub>2</sub>, радіонуклідів в повітрі робочої зони [153]. Відзначено відсутність будь-яких перевищень нормативів за цими показниками в повітрі робочих місць, що дозволяє зробити висновок щодо повної відповідності технологічного устаткування на існуючому виробництві до вимог переробки зарубіжних фосфоритів.

Київським інститутом медицини праці АМНУ виконана гігієнічна оцінка умов праці при застосуванні амонізованого суперфосфату з туніського фосфориту в період посівної компанії [154]. Інститутом зроблений висновок щодо відсутності загрози для здоров'я працівників в процесі внесення суперфосфату при посіві сільськогосподарських культур. На теперішній час Інститутом гідробіології НАН України проведені дослідження впливу суперфосфату з туніського фосфориту на гідробіонтів [155] та відзначено, що суперфосфат відноситься до класу практично нетоксичних речовин для водної екосистеми.



Київським національним університетом ім. Т. Г. Шевченко проведена токсикологічна оцінка суперфосфату методом тестування на земляних черв'яках [156] і зроблено висновок про відсутність токсичного впливу суперфосфату на ґрунтові екосистеми.

Ґрунтуючись на власних фізико-хімічних дослідженнях і на результатах токсиколого-гігієнічних та екологічних досліджень різних видів фосфатної сировини, що пропонувалась для ввезення на територію України, нами були розроблені технічні умови ТУ У 24.1 – 14005076 – 065 – 2003 «Закордонні фосфорити», якими визначаються вимоги до фосфоритів, які дозволені для застосування в Україні як фосфоровмісна сировина та фосфоритне борошно для прямого внесення. Ці вимоги наведені в таблиці 2.14.

Таблиця 2.14 – Технічні вимоги на закордонні фосфорити в залежності від марок у відповідності з ТУ У 24.1-14005076-065-2003 «Закордонні фосфорити»

№ п/п	Назва показника і одиниця вимірювання	Норма для марок		
		А	Б	В
1	2	3	4	5
1	Масова частка загальних фосфатів в перерахунку на $P_2O_{5\text{заг.}}$ , %, не менше	33	29	25
2	Відношення масової частки $P_2O_{5\text{засв.}}$ до масової частки $P_2O_{5\text{заг.}}$ , %, не менше	60	60	60
3	Масова частка магній оксиду, %, не більше	1,3	1,7	3
4	Масова частка суми кислоторозчинних полуторних оксидів ( $Fe_2O_3+Al_2O_3$ ), %, не більше	1	1	3
5	Масова частка сульфідного сульфуру, %, не більше	0,2	0,2	0,5
6	Масова частка хлоридів в перерахунку на Cl, %, не більше	0,1	0,1	0,25
7	Масова частка карбон діоксиду, %, не більше	1,5	6	7
8	Масова частка води, %, не більше	1,5	1,5	1,5
9	Масова частка кадмію, мг/кг, не більше	18	18	18
10	Масова частка плюмбуму, мг/кг, не більше	15	15	15
11	Масова частка арсену, мг/кг, не більше	12	12	12

1	2	3	4	5
12	Гранулометричний склад: Масова частка гранул розміром: більше 5 мм, % більше 1 мм, %, не більше менше 0,1 мм, %, не більше	відс. 5 10	відс. 5 10	відс. 5 10
13	Ефективна питома активність природних радіонуклідів, Бк/кг, не більше	1850	1850	1850

Уперше на території країн СНД у нормативні вимоги до фосфатної сировини введені обмеження за вмістом екологічно контрольованих елементів (Кадмій, Свинець, Арсен) і за рівнем ефективної питомої активності природних радіонуклідів.

Дослідження мінералогічного та хімічного складу фосфоритної сировини країн СНД показує, що тільки фосфорити Каратау, які мають  $P_2O_5$  заг, не менше 24,8 %, можуть бути застосовані до переробки в фосфатну кислоту [159, 160].

Результати рентгенографічних досліджень зразків фосфоритів свідчать, що основною кристалічною фазою фосфоритів Каратау є фторапатит  $Ca_5F(PO_4)_3$  в кристалоаморфній формі; мінерал також містить домішки доломіту  $CaMg(CO_3)_2$  і кварцу.

Альтернативною багатотоннажною фосфатною сировиною на теперішній час для вітчизняних виробників фосфоровмісних мінеральних добрив, зважаючи на їх комерційну та еколого-економічну доцільність, можуть вважатися лише закордонні фосфорити Алжиру, Тунісу, Сирії [23, 28].

Останніми роками промисловий досвід переробки фосфоритів на вітчизняних підприємствах та відповідні технологічні і гігієнічні дослідження дозволили визначити ступінь розподілу гігієнічно значущих елементів сировини, що переходять з ЕФК до мінеральних добрив та фосфогіпсу [5]. Так було встановлено, що 52 % Cd переходить у фосфогіпс, а тільки 48 % у кислоту як єдине джерело  $P_2O_5$  для фосфоровмісних добрив. Інший розподіл між фосфогіпсом і кислотою має Pb: 70 % переходить у кислоту і 30 % у фосфогіпс. (85 – 95) % As вилучається з

кислотою і тільки (5 – 15) % у фосфогіпс. Проведені комплексні дослідження дали можливість підвищити допустимий вміст токсикантів у сировині згідно з ТУ У 24.1 – 14005076 – 065 – 2003 «Фосфорити закордонні» до рівня: Cd – до 30 мг/кг; Pb - до 25 мг/кг; As - до 14 мг/кг.

## 2.4 Характеристика вихідної сировини для одержання гумінових кислот

Торфовища займають в Україні близько 1,4 млн га і виявлені в 13 областях. Загальні запаси торфу (за 60 % вологості) становлять майже 1,7 млрд т. Найбільші поклади торфу зосереджені у Волинській, Рівненській, Львівській, Київській, Чернігівській і Сумській областях [82]. На теперішній час торф'яні ресурси тільки Сумської області складають 165 родовищ з запасами 100 млн т (5 % загальноукраїнських) [161]. Основні запаси торфу сконцентровані в центральній та північній частині області: Глухівський, Шосткинський, Кролевецький, Конотопський і Путивльський райони [162].

Ситовий аналіз вихідного торфу (Глухівський район) наведено в таблиці 2.15.

Таблиця 2.15 – Ситовий аналіз вихідного торфу

Розмір часток	Масова частка, %
більше 10 мм*	24,8
від 5 мм до 10 мм	17
від 4 до 5 мм	6,2
від 3 до 4 мм	6,2
від 2 до 3 мм	10,7
від 1 до 2 мм	25,2
менше 1 мм	9,9

\*Фракція найбільших за розмірами частинок вихідного торфу містила кореневі волокна і подовжені фрагменти чагарників.

В ході досліджень визначено склад торфа низинного:

- насипна маса – 0,56 кг/дм<sup>3</sup>;
- рН (10 % розчину) – 7,0 од.;

- масова частка  $H_2O$  – 70,2 %;
- масова частка в сухій речовині торфу, нерозчинного в  $HC_1$  – 19,8 %;
- масова частка в сухій речовині торфу органічних речовин – 10 %.

## 2.5 Еколого-технологічні проблеми виробництва мінеральних добрив

Хімічний комплекс України був сформований в другій половині ХХ сторіччя і характеризувався екстенсивним розвитком як технологій, так і енергоспоживання. В 70 – 80 р.р. минулого століття енергоспоживання в галузі навіть збільшилося за рахунок підвищення вимог до екологічної безпеки виробництв. Як правило, газо-водоочисні установки, що вводилися в дію, були енерговитратними [163].

Так на ПАТ «Сумхімпром» у виробництві амонізованого суперфосфату передбачаються викиди газів та їх очистка після реакторів і бакової апаратури, апаратів СГБ, апаратів охолодження товарної фракції готового продукту, систем аспірації. Аспіраційне повітря пневмотранспорту фосфатного концентрату проходить двоступеневу очистку в циклонах і рукавному фільтрі, після чого викидається в атмосферу. Аспіраційне повітря після млина також очищається в циклоні та рукавному фільтрі і викидається в атмосферу. Гази після реакторів очищаються від фтористих сполук в послідовно встановлених швидкісних абсорберах пінного типу з внутрішньою циркуляцією і вентилятором подаються в колектор вихлопної труби. Топкові газы після апаратів СГБ, запилене повітря від охолоджувача, а також аспіраційні газы від місць пересипок, елеваторів, дробарок, гуркіта готового продукту очищаються від пилу в циклоні; від флуористих сполук в трьохшаровому швидкісному абсорбері і також подаються в колектор вихлопної труби. В виробництві складних мінеральних добрив газы, що видаляються з сатуратора, містять флуор і амоніак, які очищаються у двохступеновому абсорбері, а потім у бризковловлювачу і викидаються в атмосферу. Аналогічно очищаються і газы, що відходять від БГС. Вентиляційні викиди, що містять незначну кількість амоніаку, та сполукфлуору ( $NH_4F$  та  $SiF_4$ ) без очистки викидаються в атмосферу. Разом з тим, масова концентрація забруднюючих речовин при роботі виробництв

амонізованого суперфосфату в середньому за 2006 рік складала 2,538 г/с при нормативі ГДВ – 3,169 г/с, і складних мінеральних добрив 4,377 г/с і 10,28 г/с відповідно.

Значне енергоспоживання виробництв мінеральних добрив підвищує собівартість добрив та знижує конкурентоздатність підприємств. Використання фосфоритового концентрату замість апатитового у технологічних процесах одержання складних мінеральних добрив підвищило енергоспоживання майже у 2 рази, палива у 1,5 рази, теплоенергії у 4 рази. [164], а також збільшило кількість викидів забруднюючих речовин в атмосферу. Разом з тим, заміна сировинної бази потребує заміни транспортного обладнання та режимів його роботи через значний рівень пилового забруднення робочих зон та визначення втрат дисперсної сировини при транспортуванні. Підвищене пилоутворення при переробці фосфоритових концентратів збільшить кількість газових викидів в реакторній зоні та після стадії сушки. Зменшення вмісту  $P_2O_5$  в фосфоритах до 29% для закордонних фосфоритів та 18% для вітчизняних фосфоритів потребувало зміни режимів розкладання фосфоритів і витратних норм та розроблення в цілому сучасних екологічно безпечних технологій і обладнання для переробки сировини в екологічно безпечні добрива. [163]. Зважаючи на значне енергоспоживання виробництв мінеральних добрив, в регламентних документах [165] введена гранична потужність, нижче якої питомі витрати енергоносіїв на кінцеву продукцію в значній мірі перевищують заплановані нормативи і яка складає 50 % від проектної. Так, наприклад, цех з виробництва НРК добрив при зниженні завантаження потужностей на 75 %, збільшує витрати електроенергії на 17,3 %, складова собівартості збільшується на 6,7 % і знижує коефіцієнт вловлювання шкідливих речовин, що підвищує екологічну небезпеку [163].

Нестабільна робота підприємства збільшує кількість рідких і твердих відходів та забруднення навколишнього середовища, що потребує значних змін в технологіях, розробки нових технологічних процесів і обладнання, створення і застосування високоефективного газоочисного обладнання та замкнутих циклів по воді.

## 2.6 Методики експериментальних досліджень. Методи аналізу, адаптовані до умов досліджень

Хімічний аналіз фосфатної та органічної сировин і синтезованих добрив досліджували фотоколориметричним, атомно-абсорбційним, полум'яно-фотометричним, комплексонометричним та потенціометричним методами, а також методом електронної мікроскопії.

### 2.6.1 Методика проведення кінетичних експериментів.

В лабораторних умовах дослідження стадії розкладання проводили в термостатованому скляному реакторі, який обладнано мішалкою. Об'єм реактору розрахований на переробку 200 г фосфориту. Методика проведення досліджень була подібна тій, яку використовували при розробці потокової технології суперфосфату з апатитового концентрату. Схема експериментальної установки представлена на рисунку 2.8.

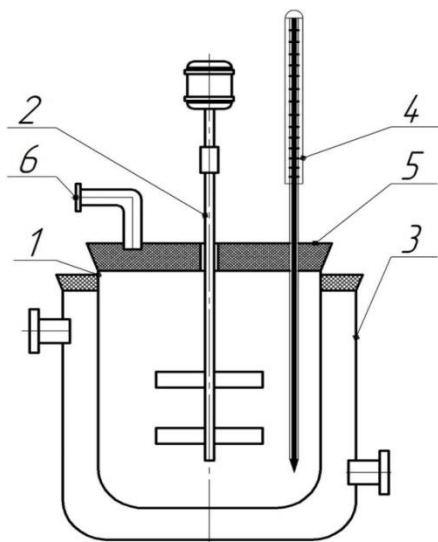


Рисунок 2.8 – Схема експериментальної установки

Установка складалась із реактора 1 з кришкою 5, який знаходився в термостаті 3. Для перемішування реакційної маси в реакторі розміщена дволопасна мішалка 2.

В кришці 5 закріплений термометр 4 для вимірювання температури реакційної маси і пробовідбірник 6.

Експерименти проводили наступним чином. В реактор заливали необхідну кількість сульфатної кислоти з заданою концентрацією. Маса 100 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , яка вводилась, і її концентрація задавалися програмою досліджень. Перед завантаженням фосфориту розчин сульфатної кислоти підігрівали до температури на 5 К нижче за робочу температуру досліду, який було заплановано. Потім, фіксуючи час початку реалізації процесу, поступово вводили фосфорит з визначеними фізико-механічними і хімічними властивостями. У випадку бурхливого вспінювання пульпи розкладання при завантаженні фосфориту, в реактор вводили 2 – 3 краплі піногасника. Тривалість завантаження фосфориту – близько 600 с.

В ході реалізації процесу розкладання відбирали проби пульпи, аналіз складу яких здійснювали відразу після їх відбору. В пробах пульпи визначали вміст загального  $\text{P}_2\text{O}_5$ , а також вміст засвоюваної і водорозчинної форм  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Крім того, методом подвійного титрування визначали вміст в пульпі вільної  $\text{H}_2\text{SO}_4$  або її відсутність, а методом прямого титрування – вміст в пульпі активних іонів гідрогену. Під активними іонами гідрогену розуміються обидва іони сульфатної кислоти і перший іон гідрогену УФК. Традиційно концентрацію активних іонів гідрогену перераховували на  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{вільн.}}$ .

Для узагальнення і порівняння аналітичних даних щодо складу пульпи розкладання застосовувалися коректні прийоми їх обробки. Зокрема, проводилось приведення вмісту  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{в.р.}}$  в конкретній пробі пульпи щодо  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{заг.}}$ , яке фіксували в пульпі при тривалому контакті реагентів (1 – 2 доби, тобто умовно  $\tau_{\infty} \approx \infty$ ).

Частина об'єму одержаних пульп після завершення запланованої тривалості розкладання переробляли у добривну форму шляхом їх нейтралізації амоніачною водою і сушіння нейтралізованої пульпи при 378 К протягом 7200 с (2 год). В процесі проведення експериментів варіювали нормою і концентрацією сульфатної кислоти, а також температурою розкладання.

Дослідження кінетичних характеристик стадії розкладання алжирського фосфориту проводили для таких варіантів технології, у яких ряд параметрів співпадає з параметрами промислового варіанту технології, який розроблено НІУІФ [166, 167]. З вказаної причини в роботі висвітлені тільки досліди з використанням розчину сульфатної кислоти, що містить 40 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . За витрати 810 кг 100 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 1000 кг фосфориту проведені дослідження за оцінкою впливу на процес розкладання температури і тривалості реалізації процесу. Температуру розкладання задавали в інтервалі 323 К – 373 К, тобто в інтервалі, що представляє реальний інтерес для промислового варіанту технології. Крім того, за температури розкладання ( $370 \pm 1,5$ ) К вивчені особливості реалізації технології: за умови подачі 750 кг і 810 кг 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 1000 кг фосфориту. Експериментальні результати досліджень процесу розкладання алжирського фосфориту сульфатною кислотою в узагальненому (згорнутому) вигляді приведені у вигляді таблиць і графіків.

Перш за все, було прийнято, що позитивним результатом процесу розкладання є накопичення в системі  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{в.р.}}$ , оскільки вміст форми  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{засв.}}$ , що засвоюється, пов'язаний не тільки з процесом кислотного розкладання фосфатних мінералів, але і з наявністю  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{засв.}}$  у складі вихідного фосфориту. Таким чином, коефіцієнт переходу  $\text{P}_2\text{O}_5$  у водорозчинну форму є мірою завершеності процесу розкладання фосфатних мінералів. Для коректності порівняння концентрації  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{в.р.}}$  в різних пробах обчислені їх приведені значення за формулою:

$$C_i = C_{\text{в.р.}} \cdot (C_{\text{заг.}\infty} / C_{\text{заг.}}), \quad (2.2)$$

де  $C_{\text{в.р.}}$  – концентрація  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{в.р.}}$ , яка визначена в пробі при  $\tau_i$ , %;

$C_{\text{заг.}}$  – концентрація  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{заг.}}$ , яка визначена в пробі при  $\tau_i$ , %;

$C_{\text{заг.}\infty}$  – концентрація  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{заг.}}$ , яка визначена в пробі порівняння, коли  $\tau_i \approx \infty$ , %.

Як пробу порівняння брали пульпу, в якій реагенти контактували 1 добу або більш, тобто коли загальний час  $\tau_i \approx \infty$ .

В результаті обробки експериментальних даних було визначено, що лімітуючий процес починає виявлятися тільки після певного часу взаємодії



сировинних реагентів. У початковий період відбувається комплекс швидких реакцій, характер яких істотно відрізняється від подальших реакцій. Рушійною силою в процесах початкового періоду взаємодії реагентів є вміст активної сульфатної кислоти. До швидких реакцій слід віднести, перш за все, реакції розкладання кальциту і доломіту сульфатною кислотою та реакцію взаємодії сульфатної кислоти з найактивнішими складовими фосфатної сировини з утворенням ЕФК. Спроба включення результатів оцінки швидкості реакції в початковий період процесу розкладання і результатів оцінки швидкості реакції на завершальних стадіях процесу в єдиний інформаційний блок не дозволила коректно визначити швидкість тієї реакції, яка лімітує загальний час завершення процесу розкладання фосфатної сировини до технологічно прийняттого рівня.

Лімітуючим процесом взаємодії реагентів є процес дорозкладу фосфатних мінералів фосфориту ЕФК, що утворилася. Виходимо з припущення, що найбільш ймовірно повільна реакція є реакцією першого порядку. Тоді швидкість такої реакції описується виразом:

$$-dC/d\tau = k \cdot C, \quad (2.3)$$

де  $dC/d\tau$  – швидкість реакції;

$C$  – концентрація контрольованого компоненту;

$k$  – константа швидкості реакції, не залежить від  $\tau$ .

Рішення рівняння (2.2) за граничної умови  $C(0) = C_0$ , коли у момент часу  $\tau_0 = 0$  концентрація  $C_0$  відома, має вигляд:

$$k = (1/\tau) \cdot \ln(C_0/C). \quad (2.4)$$

В процесі, що вивчається, рівняння (2.3) неможливо використовувати безпосередньо через складну сукупність паралельних процесів, що перебігають в початковий період процесу розкладання. Після завершення початкового періоду сумарна швидкість процесу розкладання залежатиме тільки від швидкості перебігу

повільної реакції. Початковий момент часу, коли починаємо контролювати лімітуючу стадію процесу розкладання, позначимо через  $\tau_{\text{п}}$ .

Аналізуючи зміни складу пульпи в ході проведення експериментів за сульфатнокислотним розкладанням фосфоритів, нами встановлено, що момент припинення швидких та початку повільних реакцій  $\tau_{\text{п}}$  корелюється з моментом зникнення вільної сульфатної кислоти. Цьому моменту відповідає концентрація в пульпі  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{вільн.}}$ , не більша 0,55 %. Таким чином, момент часу, коли досягається вказана концентрація вільної  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , приймається як  $\tau_{\text{п}}$  – час чіткого контролю прояву повільної реакції, швидкість якої лімітує процес розкладання. Значення  $\tau_{\text{п}}$  дозволяє розраховувати реальний час перебігу повільної реакції:

$$\tau_{\text{р}} = \tau_{\text{i}} - \tau_{\text{п}}, \quad (2.5)$$

де  $\tau_{\text{р}}$  – реальний час перебігу повільної реакції, г;

$\tau_{\text{i}}$  – загальний час взаємодії початкових реагентів, г;

$\tau_{\text{п}}$  – час початку контролю повільної реакції (закінчення швидкої реакції), г.

На підставі експериментальних даних, згідно з рекомендаціями, наведеними в [166], були розраховані вирази:

$$\Delta_{\text{i}} = C_{\text{i}} - C_{\text{п}}, \quad (2.6)$$

де  $C_{\text{i}}$  – приведена концентрація водорозчинної  $\text{P}_2\text{O}_5$  в пульпі у момент часу  $\tau_{\text{i}}$ , %;

$C_{\text{п}}$  – приведена концентрація водорозчинної  $\text{P}_2\text{O}_5$  в пульпі у момент часу  $\tau_{\text{п}}$ , %.

$$\Delta_{\infty} = C_{\infty} - C_{\text{п}}, \quad (2.7)$$

де  $C_{\infty}$  – концентрація водорозчинної  $\text{P}_2\text{O}_5$  в пульпі порівняння, тобто у момент часу  $\tau_{\infty} \approx \infty$ , %.

Константу швидкості повільної реакції  $k$  на відріжку часу від  $\tau_{\text{п}}$  до  $\tau_{\text{i}}$  розраховували за формулою:

$$k = [\ln \Delta_{\infty} / (\Delta_{\infty} - \Delta_{\text{п}})] / (\tau_{\text{i}} - \tau_{\text{п}}). \quad (2.8)$$

### 2.6.2 Експериментальні дослідження процесу одержання суспензії гумату натрію

Метою запланованої серії дослідів було:

- підтвердження ефективності використання кавітаційного апарата для активації і вилучення гумінових сполук з торфу;
- виявлення оптимальних або раціональних параметрів одержання суспензії гумінових сполук із задовільними фізико-механічними й хімічними властивостями;
- приготування укрупненого зразку суспензії для забезпечення гуматом натрію наступних лабораторних дослідів з одержання зразків фосфатних добрив з додатком гумату натрію.

Методика проведення експериментів полягала в наступному. Наважка їдкою натру розчинялась у воді. Торф поміщали в окрему ємність, куди подавалась вода, і суміш перемішувалась. Розчин луку і суспензія з ємності спрямовувалися в циркуляційний бак кавітаційної установки. Фіксований час в кавітаторі в режимі циркуляції провадилась активація суміші і вилучення гумінових сполук. У ході експерименту визначалась вологість торфу, витримувалось відповідне співвідношення  $M_{\text{сух.}} : M_{\text{вод.}}$ . Визначались витрати компонентів, температура суспензії гумату натрію і виконувався хімічний аналіз одержаної суспензії гумату натрію за наступними показниками: питома маса; масова частка вологи; масова частка гумату (у перерахунку на суху речовину); рН; в'язкість (час витікання 100 см<sup>3</sup> гумату з віскозиметра Енглера з отвором діаметром 6 мм): за температур суспензії 296 К і 323 К. В експерименті змінюваними параметрами були витрати торфу, натрій гідроксиду, води, тривалість процесу кавітації. Окремо були визначені раціональні параметри ведення процесу.

Схема експериментальної установки представлена на рисунку 2.9.

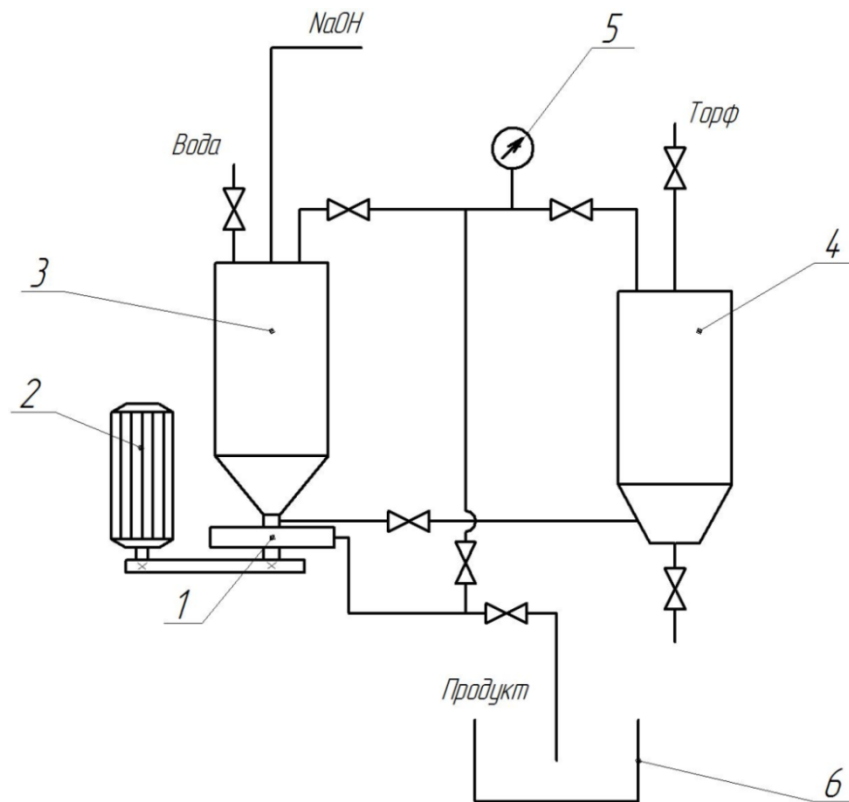


Рисунок 2.9 – Схема модельної установки для одержання гуматів

Модельна установка складалась з кавітатора 1, приводу кавітатора 2, ємності кавітатора 3, ємності добавок 4, манометра 5, ємності готового продукту 6. Лінії циркуляції мали крани й відведення готового гумату. Крани встановлено для здійснення циркуляції технологічного середовища в період активації і вилучення гумінових сполук з торфу, а після перемикання вони дозволяли швидко провести відкачку приготовленої суспензії в ємності для зберігання і досліджень.

### **2.6.3 Методика проведення експериментальних досліджень процесу одержання екологічно безпечних добрив.**

Визначення можливості гранулювання фосфатної сировини та проведення технологічних досліджень з одержання гранульованих добрив проводили на модельному тарілчастому грануляторі. Схема установки представлена на рисунку 2.10.

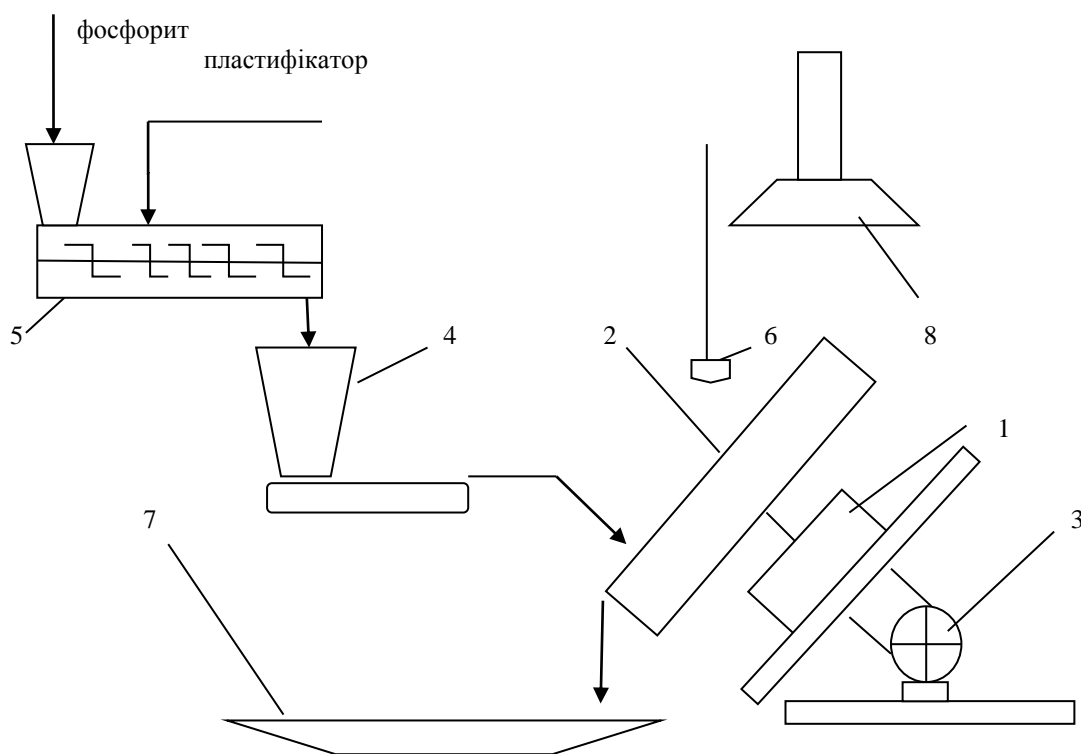


Рисунок 2.10 – Схема модельної установки на основі тарілчастого гранулятора

Модельна установка складалась з тарілчастого гранулятора 1 з діаметром тарілі 2 – 500 мм. Таріль встановлена під кутом  $45^\circ$ . Число обертів тарілі 2,4 1/с. Електричний двигун 3. Для подачі на таріль сухих та вологих компонентів встановлено дозатор 4. В ряді дослідів спочатку в змішувачі 5 готувалася шихта з певною вологістю і за допомогою дозатора 4 подавалася на таріль. Подача рідкої фази передбачена в змішувач 5 та на розпил в форсунку 6. Гранульований продукт збирався на піддоні 7. Пил, що може виділятися під час гранулювання та розсіву гранульованого продукту, вилучався витяжним парасолем 8. Методика проведення експериментів полягала в наступному. Наважка сухих компонентів добрив попередньо змішувалася з пластифікатором в змішувачі 5 і за допомогою дозатора 4 подавалася на таріль 2 гранулятора 1. За допомогою секундоміра відраховувався час проведення власне грануляції речовин. Одержаний на тарілі продукт розсівався на фракції, висушувався і знову розсівався на фракції. Розсів гранульованого продукту проводили під витяжним парасолем або у витяжній шафі. Зразки відбиралися на аналіз в процесі грануляції, після вивантаження продукту з тарілі, до і після сушки. Зразки відібраного продукту направлялися на аналіз.

## Висновки та узагальнення до розділу 2

1. Дослідженнями хімічного та мінералогічного складу концентратів фосфоритів вітчизняних та закордонних родовищ встановлена можливість і доцільність їх переробки на вітчизняних підприємствах з одержанням екологічно безпечних гранфосів та складних добрив.

2. Результати дослідження фізико-хімічних показників апатитів українських родовищ дозволили визначити, що за вмістом  $P_2O_5$ , кадмію, плюмбуму, арсену та за ефективною питомою активністю природних радіонуклідів ці апатити відносяться до високоякісної сировини, що дозволяє розглядати їх у якості перспективної сировинної бази українських підприємств.

3. Проведені хімічний аналіз, рентгеноструктурні та електронно-мікроскопічні дослідження закордонних фосфатів показали, що, виходячи з вмісту  $P_2O_{5\text{заг}}$  та інших їх характеристик, доцільні до кислотної переробки у екологічно безпечні фосфоровмісні мінеральні добрива фосфорити Близького Сходу та Північної Африки.

4. Визначені значні поклади фосфоритної сировини в Україні, які характеризуються незначним вмістом  $P_2O_{5\text{заг}}$  та екологічно нормованих показників кадмію, плюмбуму, арсену та ефективною питомою активністю природних радіонуклідів, слід вважати одними з екологічно доцільних видів сировини, а високий рівень  $P_2O_{5\text{засв}}$  дозволяє розглядати ці фосфорити в якості самостійного добрива пролонгованої дії для регіонального рівня (місцевого використання) та компонента ОМД.

5. На основі комплексних токсиколого-гігієнічних та екологічних досліджень зразків фосфоритів країн Близького Сходу та Північної Африки (Сирії, Алжиру, Тунісу) з усіх токсичних елементів визначені тільки чотири критичні показники безпечності фосфоритів для застосування їх на території України, якими є вміст в фосфоритах кадмію, плюмбуму, арсену та ефективна питома активність природних радіонуклідів. За вмісту в фосфоритах цих екологічно-контрольованих елементів - Cd не більше 30 мг/кг, Pb – 25 мг/кг, As – 14 мг/кг та ефективної питомої активності

природних радіонуклідів не більше 1850 Бк/кг, вказані фосфорити прийнятні до безпечного застосування в промисловості мінеральних добрив та у сільському господарстві України.

6. Результати досліджень показують, що на теперішній час екологічно і технологічно обґрунтованим вирішення актуальної проблеми забезпечення вітчизняного агропромислового комплексу фосфоромісними добривами є застосування в якості фосфоромісної сировини для одержання складних мінеральних добрив на вітчизняних підприємствах фосфоритів Близького Сходу та Північної Африки з поступовим переходом до переробки апатитів та фосфоритів вітчизняних родовищ.

Основні наукові та практичні результати, що приведені у 2 розділі, в повній мірі знайшли своє відображення в публікаціях автора [3, 5, 17, 22–27, 33, 34, 73, 158–160].

### РОЗДІЛ 3

## ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ПРОЦЕСІВ РОЗКЛАДАННЯ АЛЖИРСЬКИХ ФОСФОРИТІВ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ АМОНІЗОВАНОГО СУПЕРФОСФАТУ ПОТОКОВИМ МЕТОДОМ

Простий суперфосфат, який одержують сульфатнокислотним розкладом фосфатної сировини, не зважаючи на невисокий вміст поживного компоненту (14 % – 21 %  $P_2O_5$ ), широко використовується сільським господарством у зв'язку з тим, що до його складу входить дефіцитний для багатьох видів ґрунтів гіпс, який одночасно є носієм необхідного для рослин сульфуру [168, 169]. Теоретичні основи і технологія простого суперфосфату детально розглянуті в роботах [170] – [172].

В процесі виробництва амонізованого суперфосфату розклад фосфатної сировини перебігає у дві стадії: досить швидкий процес розкладу фосфату сульфатною кислотою з виділенням ЕФК та осадженням кальцій сульфату і повільний розклад залишків фосфату ЕФК з утворенням монокальційфосфату (кальцій дигідрофосфату). Нейтралізацію вільної ЕФК проводять амоніаком [168, 172].

Перспектива широкого залучення у виробництво суперфосфату потоковим методом фосфоритів Близького Сходу та Північної Африки, зокрема алжирських родовищ [146], обумовила актуальність виконання спеціальних досліджень з технології отримання простого суперфосфату потоковим способом на новому виді сировини.

Постановка завдань з розробки варіанту технології суперфосфату з алжирських фосфоритів враховувала, що алжирська сировина має товарні властивості, які дещо відрізняються від властивостей сирійського та марокканського фосфоритів. Перш за все слід зазначити, що гранулометричний склад алжирського фосфориту є досить монодисперсним і в ньому немає частинок, розміром понад 2 мм [31]. Крім того, з метою зменшення пилоутворення перед завантаженням в морські сухогрузи, з алжирського фосфориту вилучається дрібна фракція фосфориту



з таким розрахунком, щоб в товарному фосфориті вміст частинок розміром менше 0,1 мм складав не більше 10 % [31].

Такі фізико-механічні властивості алжирського фосфориту є наслідком особливостей технології видобутку і збагачення фосфоритної руди в Алжирі. Особливістю хімічного складу цього фосфориту є також те, що за вмісту в ньому 28 % – 29 %  $P_2O_{5\text{заг}}$  частка  $P_2O_5$ , що знаходиться в засвоюваній формі, перевищує 80 % [94]. Результати розрахунку комплексу  $(Mg/P_2O_5) \cdot 100$  для алжирських фосфоритів (табл. 2.11) не перевищують значення 7, що підтверджує можливість переробки їх у суперфосфат.

У зв'язку з перспективою надходження алжирських фосфоритів на підприємства галузі [146, 173], постало питання щодо доцільності додаткового помелу або класифікації вихідної фосфатної сировини перед застосуванням її у виробництві суперфосфату. В результаті розроблення науково-технічного обґрунтування можливості прямої переробки алжирського фосфориту у суперфосфат було визначено, що можна істотно спростити схему транспортування і складської підготовки фосфориту, що позитивно впливатиме на економіку виробництва добрив.

Дослідження кінетичних характеристик стадії розкладання фосфориту сульфатною кислотою необхідне для обґрунтування особливостей переробки алжирського фосфориту на добриво типу суперфосфат за потоковою технологією з використанням сушильних апаратів типу сушильні барабанні гранулятори (далі – СБГ) та визначення рівня екологічної безпеки при переробці фосфориту. В апаратах СБГ поєднуються процеси грануляції та сушіння нейтралізованої пульпи розкладання фосфориту [174].

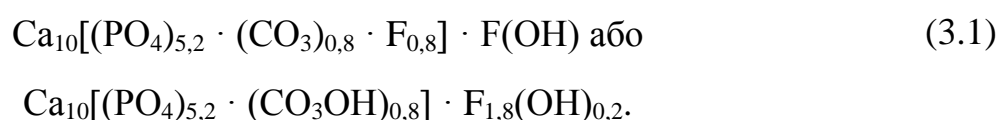
### 3.1 Розрахунок теплових ефектів процесу розкладання алжирських фосфоритів

Нагальність проведення термодинамічних та термохімічних розрахунків процесу кислотного розкладання алжирських фосфоритів обумовило необхідність відносно точного визначення мінералогічного складу досліджуваної сировини.

Для співставлення з сировиною, яка досліджувалась, використовували дані НІУІФ з переробки сірійського фосфориту [175]. Дослідженнями НІУІФ показано, що в зразку фосфатного мінералу, що виділений з маси сірійського фосфориту, молярне співвідношення  $n = \text{CO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$  істотно відрізняється від вказаного співвідношення в єгор'ївських та чилісайських фосфоритах, де  $n \approx 1,5$  [175]. В алжирському фосфориті відношення  $n$  близьке до значення цього співвідношення в сірійських фосфоритах.

Отже нами встановлено [29], що на відміну від фосфоритів родовищ колишнього СРСР фосфатна складова родовищ фосфоритів країн середземноморського регіону представлена не курскітом, а франколітом (штафелітом).

Для опису складу франколіту використовується формула [176]:



Молекулярна маса франколіту становить 993,2 г/моль. Хімічний склад досліджуваного алжирського фосфориту наведений в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Склад типових зразків фосфориту

Найменування компоненту	Сірійський фосфорит, %	Алжирський фосфорит, %
1	2	3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29,1	28,5
CaO	49,21	48,9

Кінець таблиці 3.1

1	2	3
Cl	0,24	0,05
SiO <sub>2</sub>	8,37	8,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11	0,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,32	0,20
MgO	0,58	1,9
F	3,41	3,7
K <sub>2</sub> O	0,04	0,06
Na <sub>2</sub> O	1,04	1,14
CO <sub>2</sub>	5,95	5,8
Інше	1,63	0,45
Всього	100	100

Оцінка комплексів  $(Mg/P_2O_5) \cdot 100$ ,  $(Fe_2O_3/P_2O_5) \cdot 100$ ,  $(R_2O_3/P_2O_5) \cdot 100$ ,  $CaO/P_2O_5$  та вмісту  $CO_2$  (табл. 3.1) в фосфоритах Алжиру показує, що окремі значення є критичними для кислотної переробки цієї сировини, що потребує додаткових досліджень стадії розкладу:

$$(Mg/P_2O_5) \cdot 100 = 4, \text{ що менше рекомендованого значення } 5 - 6;$$

$$(Fe_2O_3/P_2O_5) \cdot 100 = 3,16, \text{ що не перевищує } 8;$$

$$(R_2O_3/P_2O_5) \cdot 100 = 1,12, \text{ що значно менше } 12;$$

$$CaO/P_2O_5 = 1,72 \text{ знаходиться за межами } 1,45 - 1,55;$$

$$CO_2 = 5,8 \text{ і знаходиться в межах } 5 \% - 7 \%, \text{ та не перевищує } 8 \%.$$

В алжирському фосфориті сполуки магнію знаходяться повністю у складі доломіту, сполуки флуору, крім франколіту, існують у вигляді самостійної фази флюориту. Розрахунок мінерального складу фосфориту, що досліджується, наведено в Додатку Б, а мінералогічний склад сировини, який розрахований згідно алгоритма Додатка Б, представлено в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Мінеральний склад фосфоритів

Найменування мінерального компоненту	Сирійський фосфорит		Алжирський фосфорит	
	Масова частка, %	Вміст, мінералу у фосфориті, кмоль/кг	Масова частка, %	Вміст мінералу у фосфориті, кмоль/кг
Флуоркарбонатапатит	83,5	0,841	76,67	0,7719
Кальцит	3,5	0,35	2,59	0,259
Доломіт	2,5	0,136	8,74	0,475
Польові шпати	0,5	-	-	-
Глинисті мінерали	1,2	-	-	-
Гіпс	0,1	-	відс.	-
Галіт	0,4	-	0,09	-
Кварцит	-	-	6,2	-
Пірит, гідроксили	сліди	-	сліди	-
Флюорит	-	-	2,18	0,279

На стадії розкладання фосфатної сировини в процесі переробки алжирських та інших фосфоритів аналогічного типу в реактор завантажують сульфатну кислоту з концентрацією  $73 \pm 2$  % та стічні води системи мокрого очищення відпрацьованих газів виробництва. Основними технологічними критеріями цієї стадії є забезпечення високого ступеня розкладання фосфатної сировини і отримання рухомої пульпи густиною  $1620 - 1670$  кг/м<sup>3</sup> [177].

Процес розкладання може проходити за двома варіантами [167]. Перший варіант здійснюється за підтримкою в реакційній масі температури до 348 К. В пульпі тверда фаза формується на основі маси монокристалів гіпсу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [176]. Вказаний режим характерний в пускові періоди і на стадії підготовки виробництва до зупинки, а також у випадках, коли виробництво працює за режимом зниженого навантаження.

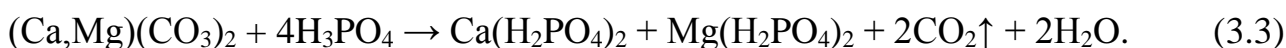
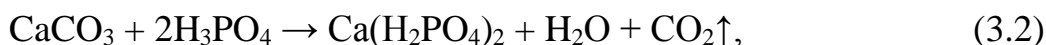
Другий варіант технології характерний за умови інтенсивної роботи виробництва. Температура пульпи у вказаному випадку підтримується в інтервалі від 358 К до 368 К. В цьому варіанті технології тверда фаза містить масу кристалів і

друз напівгідрату сульфату кальцію –  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . В цьому випадку пульпа містить більше рідкої фази і досить рухома.

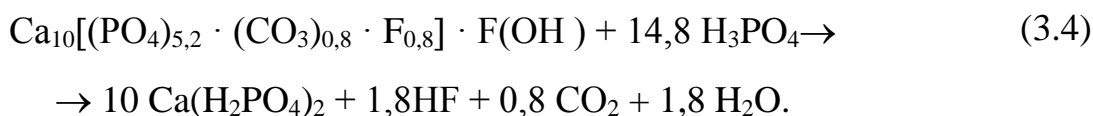
Термодинамічні розрахунки теплового ефекту для стадії розкладання враховували реальність використання у виробництві обох варіантів технології розкладання фосфатної сировини.

В промислових умовах для реалізації процесу розкладання фосфорит подається в реактор, де він перемішується з великим об'ємом пульпи розкладання [166]. Рідка фаза такої пульпи є розчином ЕФК, що містить ряд розчинних домішок. В процесі перемішування фосфориту з пульпою перебігає проміжна реакція розкладання фосфориту ЕФК.

Перш за все, розкладаються карбонатні мінерали: кальцит і доломіт:



Як зазначено вище, фосфатна частина алжирського фосфориту представлена франколітом, який має структуру мінералу гідроксидапатит-  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}(\text{OH})$ , у якого частина  $\text{P}_2\text{O}_5$  ізоморфно замінена на  $\text{CO}_2$  та  $\text{F}(\text{OH})$ . Розклад франколіту ОФК здійснюється за реакцією (3.4) з утворенням монокальційфосфату.



Раніше проведеними дослідженнями було показано [170, 171], що реакція (3.4) є найповільнішою стадією реалізації процесу кислотного розкладання фосфориту.

Слід зазначити, що в ході реалізації реакції (3.4) виділення з реакційної маси  $\text{CO}_2$  спостерігається до повного розкладання фосфориту. Подача в реактор розкладання сульфатної кислоти приводить до перебігання швидкої реакції (3.5), в результаті якої утворюється малорозчинний кристалогідрат кальцій сульфату:



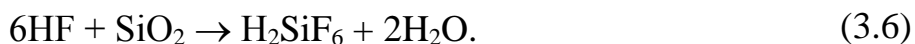
де  $n = 0,5$  або  $2$ .

Основні хімічні реакції процесу розкладання фосфатної сировини екзотермічні. Температуру реакційної маси за умови проектного навантаження реактора підтримують в інтервалі  $358 \text{ K} - 368 \text{ K}$  [177]. На температуру кислій пульпи значною мірою впливає кількість води, що випаровується з реакційної поверхні пульпи в реакторі.

Разом з основними хімічними реакціями, процес розкладання фосфориту супроводжується взаємодією кислот з домішками, внаслідок чого до складу рідкої фази переходять сполуки лужних металів (Na, K) і полуторних оксидів ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [178].

Дослідженнями доведено [179], що в рідкій фазі пульпи розкладання, яка передається на стадію амонізації,  $10 - 15 \%$  перших іонів гідрогену ОФК витиснені катіонами елементів домішок та кальцієм. Ця особливість враховується в процесі визначення стехіометричної потреби у сульфатній кислоті.

Фосфорити також містять достатню кількість силікатів [180], яких достатньо, щоб весь HF, який виділяється за реакцію (3.4), зв'язався у вигляді іона  $\text{SiF}_6^{2+}$ :



Вказана вторинна реакція (3.6) проходить з помітним тепловим ефектом, який рекомендується враховувати в процесі розрахунку теплового балансу.

Слід зазначити, що вміст у фосфориті сполук лужних металів забезпечує зв'язування сполук флуору у вигляді погано розчинних калій гексафлуоросилікату ( $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ) і натрій гексафлуоросилікату ( $\text{Na}_2 \text{SiF}_6$ ) [181,182].

Унаслідок входження флуору до складу погано розчинних сполук і відсутності в рідкій фазі пульпи розкладання вільної сульфатної кислоти, виділення флуоровмісних сполук в газову фазу реактора розкладання низьке і не перевищує, згідно лабораторних даних,  $5 \%$  від всієї маси флуору, що надходить з фосфоритом.

Витрату сульфатної кислоти для стадії розкладання розраховували з урахуванням умов зв'язування з сульфатним аніоном CaO мінералів фосфатної сировини. Стехіометрична потреба в сульфатній кислоті враховувала наступні особливості технології. По-перше, в рідкій фазі пульпи розкладання, що передається на стадію амонізації, не передбачений вміст вільної  $H_2SO_4$ . По-друге, деякі мінерали домішок, наприклад, кальцій флуорит  $CaF_2$ , хоч і містять кальцій, проте практично не розкриваються в процесі розкладання. Не розкладається також частина найкрупніших частинок фосфатного мінералу. В цілому, залучення сполук кальцію в реакції розкладання складає від 90 % до 95 % від всього CaO, що міститься у фосфориті.

Для переробки 1 т алжирського фосфориту, склад якого наведений в таблиці 3.1, стехіометричну потребу в сульфатній кислоті розраховували за формулою:

$$G = 10 \cdot K \cdot [CaO] \cdot 98/56 = 808,7 \text{ кг } 100 \% H_2SO_4/\text{т фосфориту}, \quad (3.7)$$

де  $K = 0,945$  – ступінь залучення CaO в кальцій сульфат;

$[CaO]$  – масова частка CaO у фосфориті, 48,9 %;

98 і 56 – молярні маси, відповідно  $H_2SO_4$  і CaO, кг/моль.

Після виведення технологічного режиму на параметри, що регламентуються, витрата сульфатної кислоти регулювалась за значенням концентрації  $SO_{3\text{заг}}$  в рідкій фазі. За умови регламентованої роботи фактична витрата сульфатної кислоти коливалась в межах 760 – 810 кг 100 %  $H_2SO_4$ /т фосфориту.

Розрахунки теплоти хімічних реакцій (Додаток Б), що перебігають на стадії розкладання фосфориту, виконані згідно із законом Гесса [183].

### 3.2 Експериментальні дослідження і обговорення їх результатів

Експериментальні дослідження проводились у відповідності до методики, що викладена в розділі 2.6.1.

### 3.2.1 Дослідження процесу розкладання фосфориту за температури ~ 325 К

Рецептура досліду:

- 200 г – фосфорит алжирський;
- 405 г – сульфатна кислота, концентрація 40 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- Норма подачі – 810 кг у перерахунку на 100 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 1000 кг

фосфориту; температура досліду 325 К  $\pm$  1,5 К.

В дослідах використовували товарний алжирський фосфорит, що містить 28,5 %  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{заг.}}$ . Дисперсний склад фосфориту наведений в таблиці 3.3. У фосфориті з початковим дисперсійним складом вміст засвоюваної форми  $\text{P}_2\text{O}_5$  складає 20,8 %.

Таблиця 3.3 – Фракційний склад алжирського фосфориту

Розмір фракції, мм	Масова частка, %
Більше 1	5,1
Від 0,63 до 1	3,5
Від 0,315 до 0,63	15,7
Від 0,28 до 0,315	0,9
Від 0,2 до 0,28	9,6
Від 0,1 до 0,2	50,0
Від 0,063 до 0,1	12,2
Менше 0,063	3,0

Перед введенням фосфориту розчин сульфатної кислоти в реакторі підігрівали до 323 К. Інтенсивність піноутворення була порівняно низькою і розкладання вели без додавання піногасника. Результати досліду представлені на рисунку 3.1 (крива 1) та в таблиці 3.4. Виходячи з моменту часу, коли в пульпі надлишок сульфатної кислоти складав +0,55 %, визначено, що  $\tau_{\text{п}} = 8400$  с з моменту змішування реагентів.



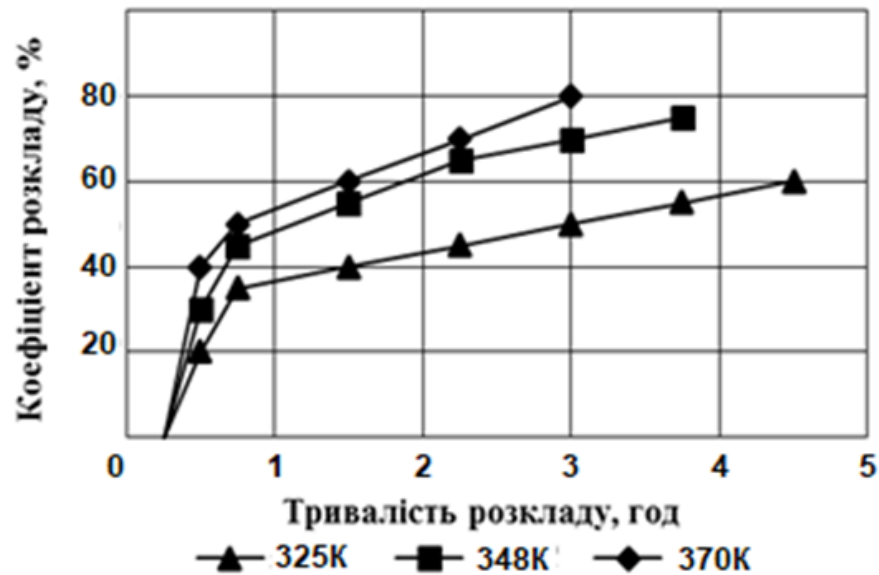


Рисунок 3.1 – Аналіз ресурсозбереження в технології амонізованого суперфосфату (залежність ступеня розкладу від тривалості реакцій та температури за умовної норми 810 кг 100 %  $H_2SO_4$  / т фосфориту)

Відповідно цьому моменту часу –  $C_{п} = 6,9$  %. В пульпі порівняння за  $\tau_{\infty} \approx \infty$  концентрація загальної  $P_2O_5$   $C_{заг.\infty} = 9,95$  %, а концентрація водорозчинної  $P_2O_5$   $C_{\infty} = 9,86$  %. Розраховане значення  $\Delta_{\infty}$  для даного досліджу:

$$\Delta_{\infty} = C_{\infty} - C_{п} = 9,86 - 6,9 = 2,96 \%. \quad (3.8)$$

Таблиця 3.4 – Кінетичні характеристики процесу розкладання фосфориту за температурою 325 К (умовна норма 810 в.ч. 100 %  $H_2SO_4$  на 1000 в.ч. фосфориту)

Параметр процесу	Чисельне значення характеристики							
	2	3	4	5	6	7	8	9
Сумарна тривалість процесу ( $\tau$ ), год	0,5	1	2	3	4	5	6	2-а доба
$P_2O_{5заг.}$ , %	10,0 5	9,99	10,0 5	9,98	9,97	9,95	10,0	9,95

Кінець таблиці 3.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$P_2O_{5\text{засв.}}, \%$	6,18	7,36	7,94	8,0	8,2	8,36	8,8	9,9
$P_2O_{5\text{в.р.}}, \%$	5,64	6,55	6,77	7,14	7,46	7,6	7,84	9,86
$H_2SO_{4\text{вільн.}}, \%$	8,55	4,09	2,4	0,4	(-1,22)	(-2)	(-2,9)	(-3,2)
$K_{\text{засв.}}, \%$	61,49	76,67	79,0 0	80,16	82,24	84,02	88,0	99,5
$K_{\text{в.р.}}, \%$	56,1	65,57	67,3 6	71,15	74,82	76,38	78,4	99,1
Час прояву лімі- туючого проце- су $\tau_p = (\tau_{\text{заг.}} - \tau_{\text{п}})$ , год	-	-		0,7	1,7	2,7	3,7	
$C_i$ – приведена концентрація $P_2O_{5\text{в.р.}}, \%$	5,58	6,52	6,7	7,12	7,45	7,6	7,8	
$\Delta_i = C_i - C_{\text{п}}$	-	-		0,22	0,55	0,7	0,9	
$\Delta_{\infty} - \Delta_i$		-		2,74	2,41	2,26	2,06	
$\Delta_{\infty} / (\Delta_{\infty} - \Delta_{\text{п}})$				1,08	1,228	1,3097	1,45	
$\ln[\Delta_{\infty} / (\Delta_{\infty} - \Delta_{\text{п}})]$	-			0,60 9	1,0654	1,2964	0,36	
$k, \text{год}^{-1}$	-			0,11	0,1209	0,0999	0,110	

Середнє значення константи швидкості за температури процесу 325 К – 0,1102 год<sup>-1</sup> і в межах коливань значення  $k$  на  $\pm 23 \%$  (відносних) можна обґрунтовано прийняти, що константа швидкості не залежить від часу. Це підтверджує, що повільна реакція процесу розкладання є реакцією першого порядку.

Густина кінцевої пульпи розкладання 1,553 г/см<sup>3</sup>. Тверда фаза пульпи містить кристали  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (рис. 3.2).

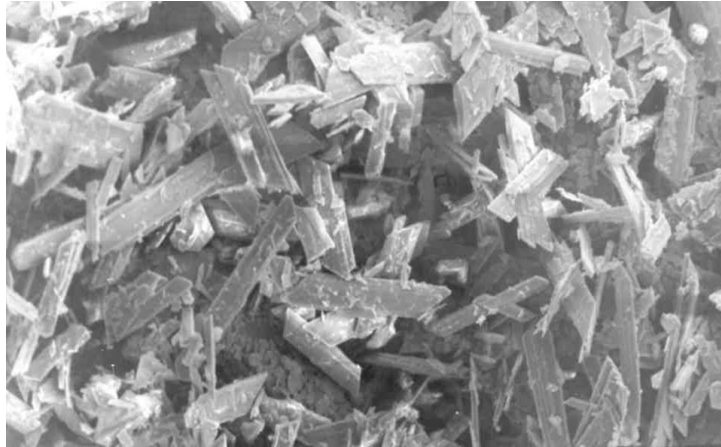


Рисунок 3.2 – Мікроструктура твердої фази пульпи

Частину пульпи після 6-ти годин розкладання нейтралізували до рН 3,85 і висушували за температури 378 К протягом 7200 с.

Досліджений склад готового продукту:  $P_2O_5$  заг. – 15,15 %,  $P_2O_5$  засв. – 14,04 %,  $P_2O_5$  в.р. – 11,21%,  $P_2O_5$  вільн. – 0,59%, N- 4,75 %,  $H_2O$ гіг. – 1,13 %. рН 10% суспензії. - 3,1.  $K_{засв.} = 92,67$  %,  $K_{в.р.} = 75,0$ %. Відношення N:  $P_2O_5$  заг. = 1 : 3,19.

З таблиці 3.4 видно, що процес розкладання фосфориту за  $\sim 325$  К досить тривалий. Крім того, характеристики суперфосфату, який одержано шляхом реалізації типової методики переробки суперфосфатної пульпи, не задовольняють вимогам [177] за вмістом  $P_2O_{5засв.}$ . Однієї із причин зниженого вмісту  $P_2O_5$  засв є порівняно низький ступінь розкладання фосфатної сировини, оскільки частка  $P_2O_{5в.р.}$  складає лише близько 70 %. Крім того, як було нами встановлено, в продукті міститься значна кількість кристалізаційної вологи, яка не встигає видалитись за 7200 с висушування.

### 3.2.2 Дослідження процесу розкладання фосфориту за температури $\sim 348$ К

Умови проведення експериментальних досліджень є аналогічними наведеним вище.

- Температура процесу розкладання  $348 \pm 1,5$  К.
- Перед введенням дози алжирського фосфориту сульфатну кислоту в реакторі підігріли до 343 К. Через значне вспінювання при завантаженні фосфориту в пульпу ввели 2 краплі піногасника Novo Foam – 6015.

Результати дослідження розкладання фосфориту за  $\sim 348$  К представлені на рисунку 3.1 (крива 2) і в таблиці 3.5. Виходячи з моменту часу, коли в пульпі надлишок  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{вільн.}}$  склав більше 0,55 %, визначено, що  $\tau_{\text{п}} = 1,3$  год з моменту змішування вихідних реагентів. Відповідно цьому моменту часу приведена концентрація водорозчинної  $\text{P}_2\text{O}_5$   $C_{\text{п}} = 6,9$  %. В пульпі порівняння при  $\tau_{\infty} \approx \infty$  концентрація загальної  $\text{P}_2\text{O}_5$   $C_{\text{заг.}\infty} = 9,95$  %, а концентрація водорозчинної  $\text{P}_2\text{O}_5$   $C_{\infty} = 9,86$  %.

Розраховане значення  $\Delta_{\infty}$  для даного дослідження:

$$\Delta_{\infty} = C_{\infty} - C_{\text{п}} = 9,86 - 6,9 = 2,96 \%. \quad (3.9)$$

Таблиця 3.5 – Кінетичні характеристики процесу розкладання алжирського фосфориту за температури 348 К (умовна норма 810 в.ч. у перерахунку на 100 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 1000 в.ч. фосфориту)

Параметр процесу	Чисельне значення характеристики, год						
	0,5	1	2	3	4	5	1 доба
Сумарний час процесу ( $\tau$ ), год	0,5	1	2	3	4	5	1 доба
$\text{P}_2\text{O}_{5\text{заг.}}$ , %	9,99	9,04	10,2	10,30	10,0	10,1	9,95
$\text{P}_2\text{O}_{5\text{засв.}}$ , %	6,55	6,74	7,9	9,32	9,53	9,94	9,92
$\text{H}_2\text{SO}_{4\text{св.}}$ , %	6,7	4,6	0,55	(-)	(-3,15)	(-4,59)	(-5,9)
$K_{\text{засв.}}$ , %	65,57	74,56	77,45	90,49	95,3	98,42	99,7
Кв.р., %	63,76	67,04	73,82	82,91	88,8	90,99	99,1
Час прояву лімітуючого процесу $\tau_{\text{р}} = (\tau_{\infty} - \tau_{\text{п}})$ , год	-	-	0,7	1,7	2,7	3,7	
$C_i$ – приведена концентрація $\text{P}_2\text{O}_{5\text{в.р.}}$ , %	6,34	6,65	7,35	8,25	8,84	9,05	
$\Delta_i = C_i - C_{\text{п}}$	-	-	0,45	1,35	1,94	2,15	
$\Delta_{\infty} - \Delta_i$		-	2,51	1,61	1,02	0,81	
$\Delta_{\infty} / (\Delta_{\infty} - \Delta_{\text{п}})$			1,179	1,8384	2,90	3,654	
$\ln[\Delta_{\infty} / (\Delta_{\infty} - \Delta_{\text{п}})]$	-		0,1649	0,609	1,0654	1,2964	
$k$ , год <sup>-1</sup>	-		0,236	0,358	0,394	0,35	

Середнє значення константи швидкості  $k = 0,335 \text{ год}^{-1}$ .

За умови прийняття допущення, що відносна похибка розрахунку константи швидкості складає  $\pm 25 \%$ , константа швидкості повільної реакції є практично постійною у часі, що підтверджує підпорядкованість реакції першому порядку.

Густина одержаної пульпи розкладання складає  $1536 \text{ кг/м}^3$ . Вивчення структури твердої фази пульпи під мікроскопом показало, що в ній спостерігається помітна присутність кристалів гіпсу -  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Для отримання готового продукту частина пульпи розкладання після  $18000 \text{ с}$  взаємодії реагентів нейтралізували амоніачною водою до  $\text{pH } 4,4$ . Нейтралізовану пульпу висушували за температури  $378 \text{ K}$  протягом  $7200 \text{ с}$ .

Встановлений нами склад готового продукту:

$\text{P}_2\text{O}_5_{\text{заг.}} - 15,28 \%$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{засв.}} - 15,24\%$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{в.р.}} - 13,1\%$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{вільн.}} - 0,87 \%$ ,

$\text{N} - 2,94 \%$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{гиг.}} - 1,88 \%$ .  $\text{pH } 10\% \text{ суспензії} - 3,2$ ,  $K_{\text{засв.}} - 99,74 \%$ ,  $K_{\text{в.р.}} - 85,7$

$\%$ , відношення  $\text{N}: \text{P}_2\text{O}_5_{\text{заг.}} = 1:5,2$ .

Не дивлячись на високі значення  $K_{\text{засв.}}$  і  $K_{\text{в.р.}}$ , одержаний продукт має недостатній вміст  $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{засв.}}$ , щоб задовольняти вимогам діючої нормативної документації [178]. За аналізом причин, що призводять до зниження проти нормативних вмісту  $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{засв.}}$ , було висловлено припущення, що умови висушування не забезпечують глибокого видалення кристалізаційної води, що й обумовлює розубожування продукту. Ця гіпотеза підтверджується тим, що додаткове висушування готового продукту за температури  $418 \text{ K}$  протягом  $7200 \text{ с}$  супроводжувалось підвищенням вмісту  $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{заг.}}$  – до  $16,5 \%$  і  $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{засв.}}$  – до  $15,65 \%$ .

### 3.2.3 Дослідження процесу розкладання фосфориту за температури $\sim 370 \text{ K}$

Методика проведення експериментальних досліджень є аналогічною наведеним у п. 3.2.2. Температуру процесу розкладання підтримували на рівні  $370 \pm 1,5 \text{ K}$ . Перед введенням дози алжирського фосфориту сульфатну кислоту в реакторі підігріли до  $363 \text{ K}$ . За фактом сильного вспінювання при завантаженні фосфориту на початку досліду в пульпу вводили 2 краплі піногасника Novo Foam – 6015.

Результати досліджень процесу розкладання фосфориту за температури  $(97 \pm 1,5) \text{ }^\circ\text{C}$  в графічному вигляді представлені на рисунку 3.1 (крива 3) і в

таблиці 3.6. Виходячи з моменту часу, коли в пульпі надлишок вільної сульфатної кислоти складав більше 0,55 %, визначено, що  $\tau_{\text{п}} = 2340$  с з моменту змішування вихідних речовин. У відповідності до цього моменту часу приведена концентрація  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{в.р.}}$   $C_{\text{п}} = 6,9$  %. В пульпі порівняння за  $\tau_{\infty} \approx \infty$  концентрація  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{заг.}}$   $C_{\text{заг.}\infty} = 10,09$  %, а концентрація  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{в.р.}}$   $C_{\infty} = 9,86$  %.

Розраховане значення  $\Delta_{\infty}$  для цього досліджу:

$$\Delta_{\infty} = C_{\infty} - C_{\text{п}} = 9,86 - 6,9 = 2,96 \%. \quad (3.10)$$

Таблиця 3.6 – Кінетичні характеристики процесу розкладання алжирського фосфриту за температури 370 К (умовна норма 810 в.ч. 100 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 1000 в.ч. фосфриту)

Параметр процесу	Чисельне значення характеристики					
	1	2	3	4	5	6
Сумарний час процесу ( $\tau_0$ ), год.	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	1 доба
$\text{P}_2\text{O}_{5\text{заг.}}$ , %	9,99	10,08	10,07	10,0	9,95	10,09
$\text{P}_2\text{O}_{5\text{засв.}}$ , %	8,12	8,56	9,07	9,5	9,81	9,92
$\text{P}_2\text{O}_{5\text{в.р.}}$ , %	6,97	7,35	7,83	8,45	9,15	9,86
$\text{H}_2\text{SO}_4$ вільн., %	2,41	(-0,2)	(-2,4)	(-3,28)	(-4,6)	
$K_{\text{засв.}}$ , %	81,28	84,92	90,07	95,0	98,6	98,32
$K_{\text{в.р.}}$ , %	69,77	72,9	77,76	84,5	91,96	97,72
Час прояву лімітуючого процесу $\tau_p = (\tau_0 - \tau_{\text{п}})$ , год.	-	0,35	1,35	2,35	3,35	
$C_i$ – приведена концентрація $\text{P}_2\text{O}_{5\text{в.р.}}$ , %	6,9	7,36	7,85	8,53	9,15	9,86

Кінець таблиці 3.6

1	2	3	4	5	6	7
$\Delta_i = C_i - C_{\text{п}}$	-	0,46	0,95	1,63	2,25	
$\Delta_{\infty} - \Delta_i$		2,5	2,01	1,33	0,71	
$\Delta_{\infty} / (\Delta_{\infty} - \Delta_{\text{п}})$		1,184	1,473	2,2256	4,164	
$\ln[\Delta_{\infty} / (\Delta_{\infty} - \Delta_{\text{п}})]$	-	0,1689	0,38705	0,800	1,42276	
$k, \text{год}^{-1}$	-	0,4826	0,288	0,3404	0,426	

Як свідчать дані з таблиці 3.6, змішування вихідних реагентів протягом 1800 с супроводжується повним вступом до реакції сульфатної кислоти. Методом подвійного титрування визначено, що в пульпі розкладання за тривалості взаємодії реагентів менше 3600 с вже немає вільної сульфатної кислоти. Подальше перемішування продукту взаємодії супроводжується розкладанням фосфатної сировини розчином ЕФК. Зростання вмісту  $\text{P}_2\text{O}_5$  в.р. обумовлене розкладанням фосфатної речовини фосфориту до  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ .

За дослідними результатами – середнє значення  $k = 0,384 \text{ год}^{-1}$ . Як видно з даних таблиці 3.6, константу швидкості реакції  $k$  в досліджуваній області параметрів можна вважати величиною, незалежною від часу, за допустимого розкиду експериментальних значень  $k$  від середнього значення приблизно  $\pm 25\%$  відносних.

Частину пульпи розкладання після 14400 с взаємодії реагентів нейтралізували амоніачною водою до рН 3,5. Одержана пульпа має густину  $1495 \text{ кг/м}^3$ . Виявлено, що в твердій фазі пульпи кальцій сульфат присутній у вигляді напівгідрату –  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (рис. 3.3).

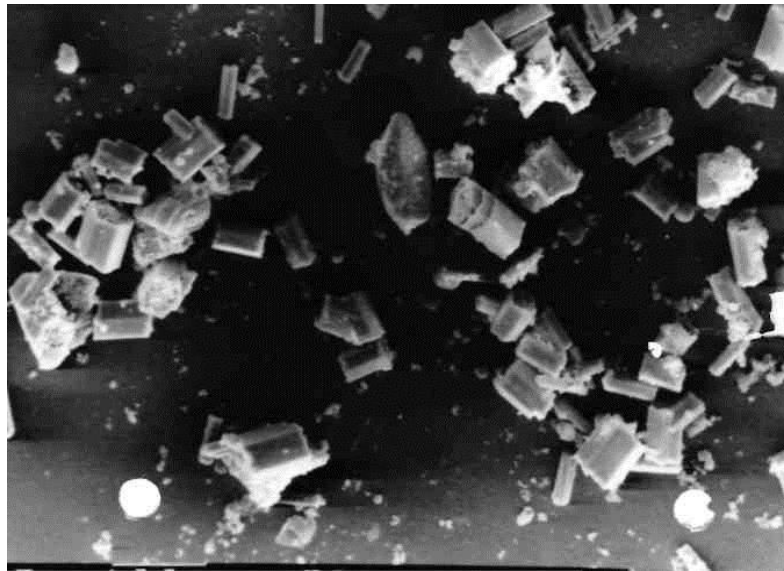


Рисунок 3.3 – Електронна мікрофотографія гіпсу напівгідрату із алжирського фосфориту

Визначений нами склад нейтралізованої пульпи:

$P_2O_{5\text{заг.}}$  – 8,4%,  $P_2O_{5\text{засв.}}$  – 8,28 %,  $P_2O_{5\text{в.р.}}$  – 7,43 %,  $P_2O_{5\text{вільн.}}$  – 0,6%, N – 1,88 %,  $H_2O$  – 45,7 %,  $K_{\text{засв.}}$  – 97,3 %,  $K_{\text{в.р.}}$  – 95,83 %. Відношення N:  $P_2O_{5\text{заг.}}$  = 1: 4,469.

Нейтралізовану пульпу висушували за температури 378 К, готовий продукт розтирали і усереднювали.

Склад готового продукту:

$P_2O_{5\text{заг.}}$  – 16,07%,  $P_2O_{5\text{засв.}}$  – 15,66 %,  $P_2O_{5\text{в.р.}}$  – 15,18 %,  $P_2O_{5\text{вільн.}}$  – 0,72 %, N – 3,47 %,  $H_2O$  – 1,64 %. рН 10% суспензії – 3,55.

$K_{\text{засв.}}$  – 97,44 %,  $K_{\text{в.р.}}$  – 94,46 %. Відношення N :  $P_2O_{5\text{заг.}}$  = 1 : 4,631.

В дослідях одержано продукт, склад якого за вмістом  $P_2O_{5\text{засв.}}$  ще не відповідає вимогам нормативної документації [177]. На рисунку 3.4 показана зміна концентрації  $P_2O_5$  за перебігом лімітуючої реакції в залежності від реальної тривалості реакції і температури.



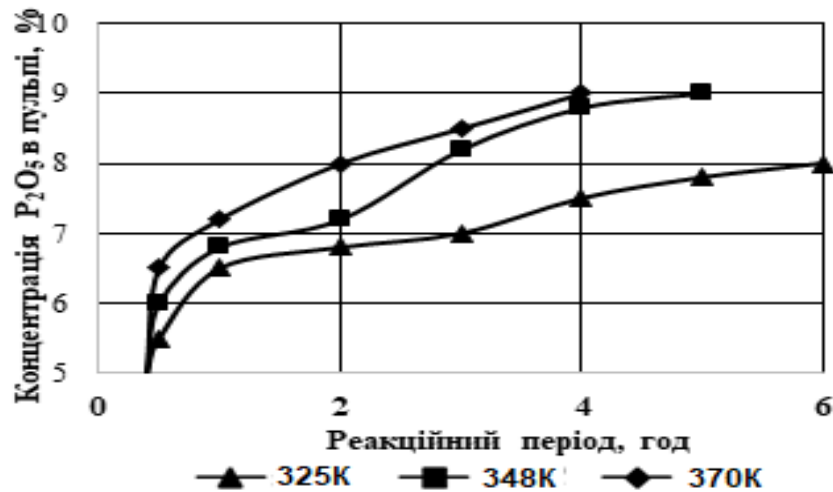


Рисунок 3.4 – Кінетика зміни концентрації  $P_2O_5$  у пульпі в режимі максимального ресурсозбереження

Враховуючи, що в нормативній документації декларується вміст  $P_2O_{5засв.}$ , одним із шляхів досягнення необхідного значення цього показника є зниження норми сульфатної кислоти на одиницю маси фосфориту. Важливим є те, що в цьому випадку буде раціонально використовувється засвоювана форма самої фосфатної сировини.

В наступному експериментальному дослідженні розглянуто умови розкладання фосфатної сировини за температури  $370 \pm 1,5$  K за умови подачі 750 кг 100 %  $H_2SO_4$  на 1000 кг фосфориту. Перед введенням дози алжирського фосфориту сульфатну кислоту в реакторі підігрівали до 363 K. Через сильне вспінювання в процесі завантаження фосфориту на початку дослідження в пульпу вводили 2 краплі піногасника Novo Foam – 6015.

Результати цієї серії кінетичних досліджень розкладання фосфориту за температури  $(370 \pm 1,5)$  K із зниженою нормою сульфатної кислоти представлені в таблиці 3.7. Необхідно відзначити, що за зниженою нормою сульфатної кислоти її дефіцит в пульпі розкладання виявлено вже після взаємодії вихідних реагентів протягом 1200 с. Тому прийнято, що контроль за перебігом повільної реакції доцільно починати з моменту  $\tau_n = 2340$  с після початку змішування початкових реагентів. Відповідно цьому моменту часу приведена концентрація водорозчинної  $P_2O_5$  дорівнює  $C_n = 6,73$  %. В пульпі порівняння за  $\tau_\infty \approx \infty$  концентрація загальної

$P_2O_5$   $C_{заг.∞} = 10,37$  %, а концентрація водорозчинної  $P_2O_5 - C_{∞} = 9,45$  %. Відмінності значень вказаних характеристик складу пульпи обумовлені іншим значенням норми сульфатної кислоти. За меншої норми сульфатної кислоти вільної ЕФК буде в пульпі менше у момент завершення інтенсивних процесів. Відповідно меншою за  $τ_{∞}$  буде концентрація  $P_2O_{5в.р.}$  в пульпі порівняння.

Розраховане значення  $Δ_{∞}$  для дослідів:

$$Δ_{∞} = C_{∞} - C_{п} = 9,45 - 6,73 = 2,72 \%. \quad (3.11)$$

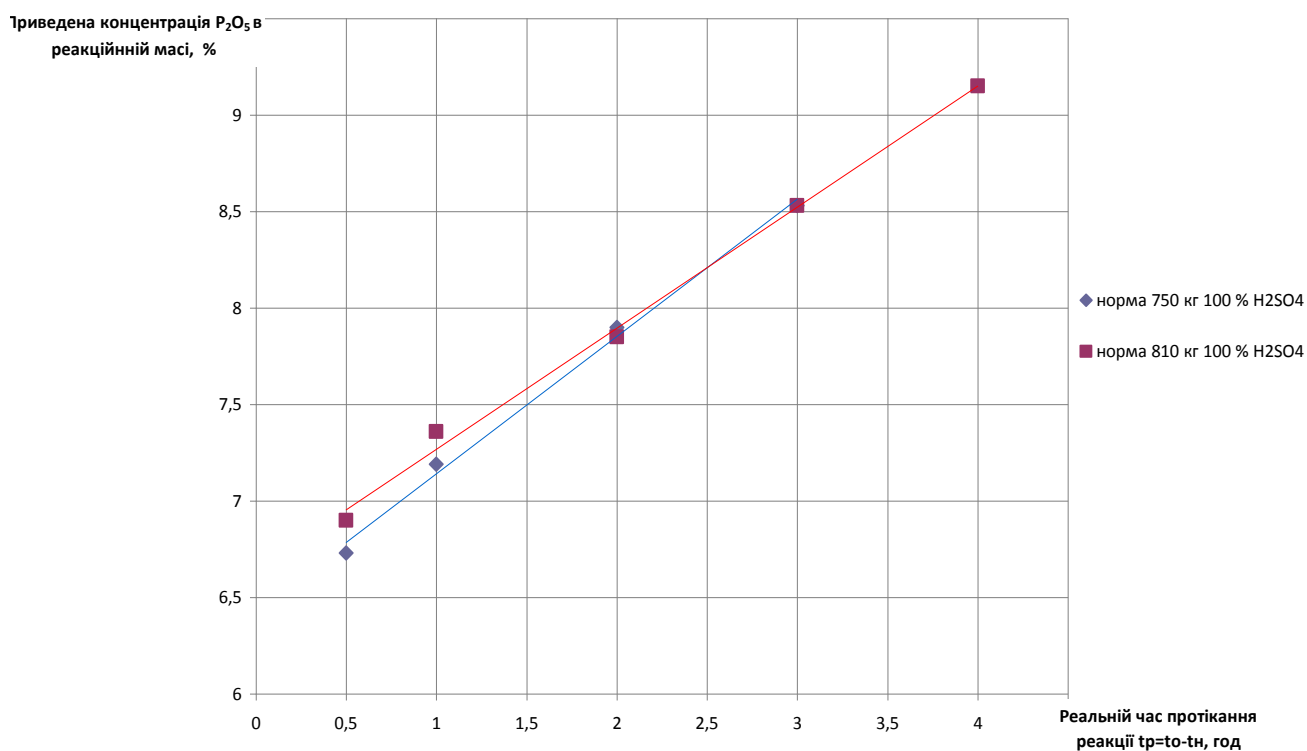
Таблиця 3.7 – Кінетичні характеристики процесу розкладання алжирського фосфориту за температури 370 К (умовна норма 750 в. ч. у перерахунку на 100 %  $H_2SO_4$  на 1000 в. ч. фосфориту)

Параметр процесу	Чисельне значення характеристики, год.				
	2	3	4	5	6
1					
Сумарний час процесу ( $τ$ ), год	0,5	1,0	2,0	3,0	1 доба
$P_2O_{5заг.}$ , %	10,88	10,59	10,94	10,41	10,37
$P_2O_{5засв.}$ , %	8,48	8,96	9,32	9,85	10,05
$P_2O_{5в.р.}$ , %	7,06	7,34	8,33	8,55	9,45
$H_2SO_{4вільн.}$ , %	(-1,55)	( - 3,1)	(-4,35)	(- 4,8)	
$K_{засв.}$ , %	77,94	84,61	85,19	94,6	96,91
$K_{в.р.}$ , %	64,89	69,31	76,17	82,13	91,13
Час прояву лімітуючого процесу $τ_p = (τ_o - τ_п)$ , год	-	0,5	1,5	2,5	
$C_i$ – приведена концентрація $P_2O_{5в.р.}$ , %	6,73	7,19	7,9	8,52	
$Δ_i = C_i - C_п$	-	0,46	1,17	1,79	
$Δ_{∞} - Δ_i$		2,26	1,55	0,93	

Кінець таблиці 3.7

1	2	3	4	5	6
$\Delta_{\infty}/(\Delta_{\infty}-\Delta_{п})$		1,203	1,755	2,925	
$\ln[\Delta_{\infty}/(\Delta_{\infty}-\Delta_{п})]$	-	0,1853	0,5624	1,073	
$k, \text{год}^{-1}$	-	0,3705	0,375	0,429	

З даних рисунку 3.5 видно, що результати розкладання фосфориту за однакової температури, але за зменшеної норми сульфатної кислоти є ідентичними.



Рисунк 3.5 – Характер зміни в часі концентрації  $P_2O_5$  за різних норм  $H_2SO_4$

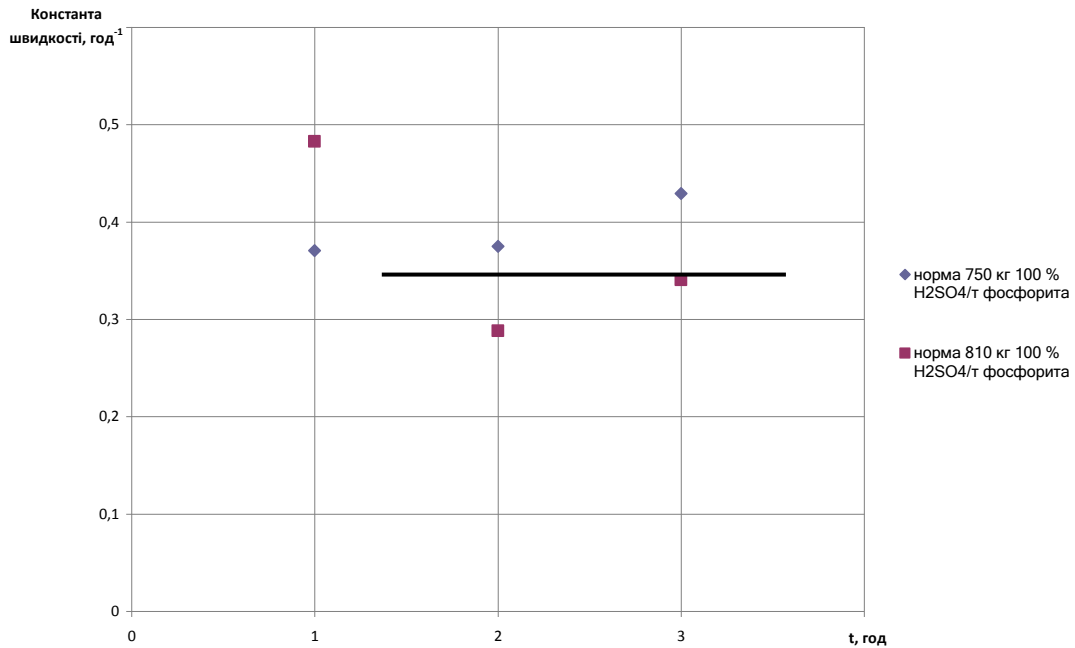


Рисунок 3.6 – Константи швидкості реакції, як функція тривалості процесу та норми подачі сульфатної кислоти

Значення константи швидкості  $k$  в цій серії експериментальних досліджень є близькими до значень константи швидкості в дослідях з нормою подачі сульфатної кислоти 810 кг 100 %  $H_2SO_4$  на 1000 кг фосфориту. Це наочно видно з рисунку 3.6. Тому для отримання більш достовірного середнього значення константи швидкості розкладання були розглянуті спільно результати досліджень за температури ( $370 \pm 1,5$ ) К як за нормою 750 кг 100 %  $H_2SO_4$ , так і за нормою 810 кг 100%  $H_2SO_4$  на 1000 кг фосфориту.

За температури 370 К узагальнене середнє значення константи швидкості складає  $k = 0,387 \text{ год}^{-1}$ . За зниженою нормою сульфатної кислоти густина одержаної пульпи  $1635 \text{ кг/м}^3$ . Виявлено, що в пульпі присутні напівгідратні кристали сульфату кальцію ( $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ ). Частину пульпи розкладання після 10800 с взаємодії реагентів нейтралізували амоніачною водою до рН 3,6. Одержана нейтралізована пульпа мала густина  $1498 \text{ кг/м}^3$ .

Визначений нами склад нейтралізованої пульпи є таким:

$P_2O_{5\text{заг.}}$  – 7,96%,  $P_2O_{5\text{засв.}}$  – 7,72 %,  $P_2O_{5\text{в.р.}}$  – 6,53 %,  $P_2O_5$  вільн. – 0,6 %, N – 1,68 %,  $H_2O$  – 44,2 %,  $K_{\text{засв.}}$  – 97,04 %,  $K_{\text{в.р.}}$  – 82,03 %. Відношення N:  $P_2O_5$  заг. = 1:4,74.

Нейтралізовану пульпу висушували за температури 378 К, готовий продукт розтирали, усереднювали і аналізували.

Встановлено нами склад готового продукту:

$P_2O_5$  заг. – 16,8 %,  $P_2O_5$  засв. – 16,45 %,  $P_2O_5$  в.р. – 14,05 %,  $P_2O_5$  вільн. – 0,3 %, N – 3,3 %,  $H_2O$  – 1,39 %. рН 10% суспензії – 3,55,  $K_{засв.}$  – 97,92 %,  $K_{в.р.}$  – 83,63 %. Відношення N:  $P_2O_{5заг.}$  = 1:5,091.

Готовий продукт задовольняє вимогам ТУ У6-14005076.054-2002 «Суперфосфат аммонизированный» [177], оскільки містить  $P_2O_{5засв.}$  не менше 16 % і N – не менше 3 %.

### 3.3 Визначення енергії активації найповільнішої реакції процесу розкладання

Залежність константи швидкості реакцій від температури в загальному випадку описується диференціальним рівнянням Вант-Гоффа-Арреніуса [183]:

$$d \ln k / dT = E / (R \cdot T^2), \quad (3.12)$$

де  $k$  – константа швидкості реакції, год<sup>-1</sup>;

$T$  – абсолютна температура, К;

$R = 8,314$  універсальна газова постійна, Дж/(моль·К);

$E$  – енергія активації, постійна для даної реакції, Дж/моль.

Інтегральне рішення рівняння (3.12) має вигляд:

$$\ln k = - (E/RT) + C, \quad (3.13)$$

де  $C$  – постійна інтегрування.

Зазначене рівняння дозволяє визначити ефективну (арренісіуську) енергію активації вказаного процесу на підставі отриманих експериментальних даних щодо залежності  $k$  від  $T$ . Для цього експериментальні дані представимо у просторі  $\ln k$  –

$T^{-1}$ , після чого стандартними засобами лінійної регресії (метод найменших квадратів) отримуємо значення  $E$  та  $C$ . На рисунку 3.7 графічно показано результат апроксимації функцією (3.13)  $\ln k = f(1/T)$ .

Значення енергії активації:

$$E = 8,314 \cdot 3455,76 = 28731,2 \text{ Дж/моль}, \quad (3.14)$$

а параметр  $C = 8,55$ .

Таким чином, лімітуюча реакція процесу розкладання знаходиться у перехідній області, де прискоренню процесу сприяє не тільки підвищення температури, але й інтенсифікація дифузійних процесів. Для визначення середнього значення константи інтегрування зіставимо рішення рівняння (3.12) відносно  $C$ , використовуючи графічні дані для  $\ln k$  для відповідних температур.

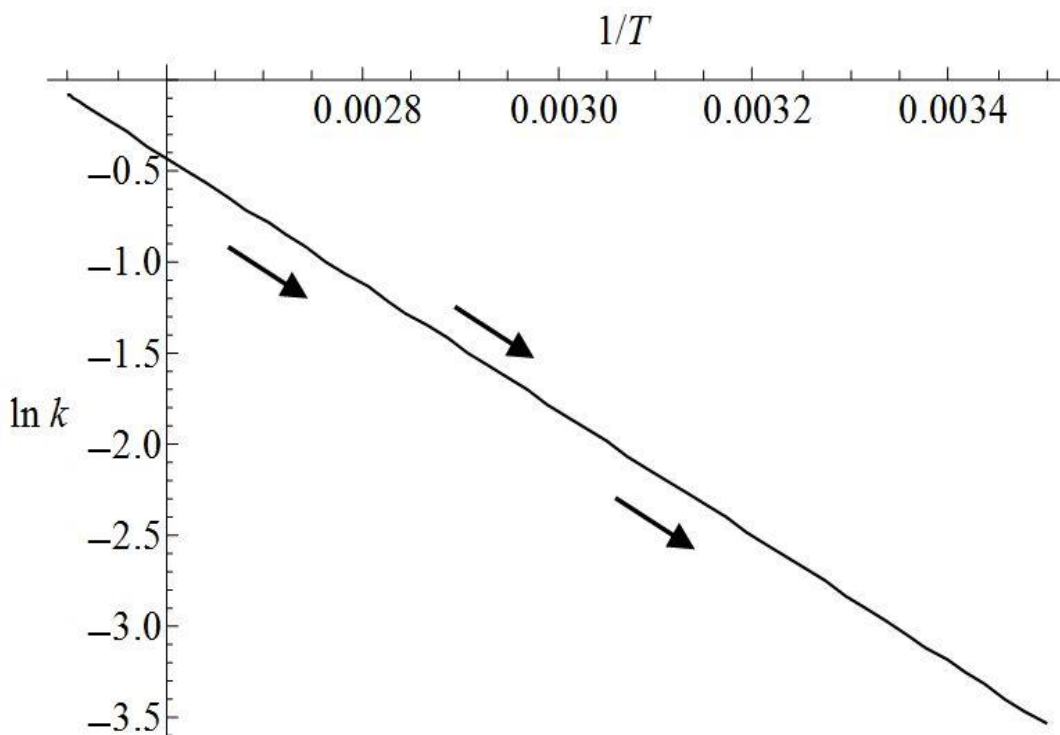


Рисунок 3.7 - Результат лінійної апроксимації  $\ln k = f(1/T)$ :

$$\ln k = 8,55 - 3455,76/T, R^2 = 0,876$$

$$C_1 = \ln k_{1r} - (E/R) \cdot (1/T_1) = -0,8 - 3605 \cdot 27,03 \cdot 10^{-4} = 8,94, \quad (3.15)$$

$$C_2 = \ln k_{2Г} - (E/R) \cdot (1/T_2) = -1,35 - 3605 \cdot 28,74 \cdot 10^{-4} = 9,01, \quad (3.16)$$

$$C_3 = \ln k_{3Г} - (E/R) \cdot (1/T_3) = -1,9 - 3605 \cdot 30,77 \cdot 10^{-4} = 9,19, \quad (3.17)$$

де  $\ln k_{1Г}$ ,  $\ln k_{2Г}$  і  $\ln k_{3Г}$  знаходяться по графіку рисунка 3.7 щодо експериментальних значень  $\ln k_1$ ,  $\ln k_2$  і  $\ln k_3$ .

Середнє значення константи інтегрування  $C = 9,05$ .

Тоді аналітична форма залежності константи швидкості  $k$  від температури  $T$  має вигляд:

$$\ln k = C - (E/R)/T = 9,05 - (3605/T). \quad (3.18)$$

В таблиці 3.8 представлено зіставлення експериментальних та розрахункових значень константи швидкості повільної стадії процесу розкладання алжирського фосфориту сульфатною кислотою.

Таблиця 3.8 – Зіставлення експериментальних і розрахункових значень константи швидкості повільної реакції процесу розкладання

t, °C	T, K	(1/T) · 10 <sup>4</sup>	Експеримент		За рівнянням (3.10)		Похибка для k, %
			k	ln k	ln k	k	
97	370	27,03	0,387	-0,949	- 0,69	0,501	+22
75	348	28,74	0,335	-1,094	-1,31	0,269	-24
52	325	30,77	0,1102	-2,205	-2,042	0,1297	+15

Як видно з таблиці 3.8 за рівнянням (3.18) можна розраховувати константу швидкості  $k$  як функцію від температури, з погрішністю менш  $\pm 25$  %.

### Висновки та узагальнення до розділу 3

1. Проведені дослідження з визначення кінетики розкладу екологічно безпечного алжирського фосфориту в процесі одержання амонізованого суперфосфату.

2. Визначено особливості розкладу алжирського фосфориту сульфатною кислотою. Аналіз ресурсозбереження в технології амонізованого суперфосфату показав, що при підвищенні температури розкладу до 370 К витрати сульфатної кислоти зменшуються з 810 до 750 кг у перерахунку 100 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 1 т алжирського фосфориту, що зменшує екологічне навантаження на навколишнє середовище при виробництві добрива.

3. Встановлено, що за розробленою технологією одержано амонізований суперфосфат, який має високий вміст  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{засв.}}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{в.р.}}$  та низький вміст ВМ і арсену, що дозволяє раціонально використовувати засвоювану форму фосфатної сировини і, таким чином, знизити екологічну небезпеку при застосуванні добрива у сільському господарстві.

4. Доведено, що вміст у фосфориті сполук лужних металів забезпечує зв'язування сполук флуору у вигляді погано розчинних калій гексафлуоросилікату ( $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ) і натрій гексафлуоросилікату ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ), що забезпечує виділення у газову фазу реактора розкладання тільки 5 % від всієї маси флуору, що надходить з фосфоритом.

Основні наукові та практичні результати, представлені у цьому розділі, в повній мірі знайшли своє відображення в публікаціях автора [29, 31].



## РОЗДІЛ 4

### РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ СКЛАДНИХ ФОСФОРОВМІСНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ

У період переходу України в галузі фосфатних добрив на використання алжирського фосфориту замість апатитового концентрату основні виробники добрив ПАТ «Сумхімпром», ПрАТ «Кримський титан» і ПрАТ «Дніпровський завод мінеральних добрив» мали технічні можливості випуску тільки такого добрива як амофос, який містить, залежно від сортності, від 9 % до 12 % N та від 50 % до 52 %  $P_2O_{5\text{заг}}$ . [184]. Внаслідок вказаного, перші дослідження з застосування у виробництві складних добрив гексафлуоросилікату, яка одержана з екологічно безпечного алжирського фосфориту, були спрямовані на виявлення особливостей переробки вказаної кислоти в амофос.

#### 4.1 Дослідження і розробка екологічно безпечної технології одержання амофосу із алжирських фосфоритів

Промислова реалізація технології отримання амофосу складається з трьох основних стадій: нейтралізації ЕФК амоніаком, видалення вологи з продукту амонізації, кристалізації або грануляції зневодненої маси, що містить переважно амоній дигідрофосфат ( $NH_4H_2PO_4$ ). Низка теоретичних аспектів технології отримання амофосу і опис промислових варіантів її реалізації достатньо повно викладені в монографіях [66].

В промислових умовах процес нейтралізації ЕФК проводять рідким або газоподібним амоніаком і лише в окремих випадках амоніачною водою [185]. Кінцеве значення рН в процесі нейтралізації забезпечує повне заміщення першого іона гідрогену ЕФК на амонійний катіон з утворенням  $NH_4H_2PO_4$  за реакцією:



В  $NH_4H_2PO_4$  молярне співвідношення  $NH_3 : H_3PO_4$  складає 1:1.

Як свідчать дані роботи [185] та наші дослідження, в ЕФК із алжирського фосфориту (табл. 2.11) переходить ряд домішок ( $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $MgO$ ), що зв'язують перший іон ЕФК в комплекси виду  $MeH_2PO_4$ , де  $Me$  є сумою  $K$ ,  $Na$ ,  $Mg$  та інших активних катіонів. Методом подвійного титрування встановлено, що від 10 % до 15% перших іонів ЕФК, яку одержано із алжирських фосфоритів, замінено активними катіонами. Таким чином, в одержаній суміші солей буде менший вміст азоту. Тому для підвищення вмісту азоту в готовому продукті потрібно, щоб поряд з амоній дигідрофосфатом був присутній і амоній гідрофосфат [66] шляхом часткової заміни другого іона гідрогену амонійним катіоном за реакцією:



Оскільки ЕФК частково нейтралізована сполуками  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $MgO$ , містить сульфатну кислоту і розчинний кальцій сульфат, в процесі амонізації ці сполуки випадають в осад [186]. Процес екзотермічний, що обумовлює значне випаровування вологи із кислот та кристалізацію солей. В результаті утворюється трифазна гетерогенна система [185]. Реологічні властивості пульпи залежать від її складу, температури, розчинності компонентів [185] – [187]. В роботі [185] наведена залежність розчинності амоній фосфату від молярного співвідношення  $R = NH_3 : H_3PO_4$  за різних температур (рис. 4.1), яка має максимальні екстремуми за  $R = 0,3; 1,4$  та мінімальний за  $R = 1,0$ .

Автори роботи [186] також дослідили залежність молярного співвідношення  $R = NH_3 : H_3PO_4$  від рН для кислот з різною кількістю домішок. Для значень  $R = 1,4 \div 1$  характерний діапазон рН =  $3,2 \div 5,8$  (рис. 4.2).

Як правило, в промисловості у виробництві амофосу в процесі переробки ЕФК, яка одержана з Кіровського апатитового концентрату, для одержання рухливої пульпи амонізацію кислоти ведуть до молярного співвідношення  $NH_3 : H_3PO_4$  в інтервалі  $(1,2 \div 1,3) : 1$  [188]. рН підтримують в інтервалі  $(3,1 - 5,2) : 1$  [189].

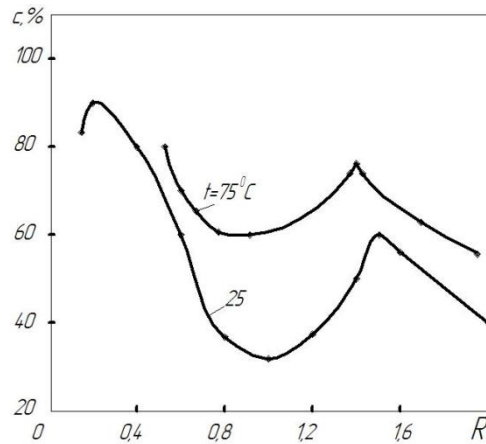
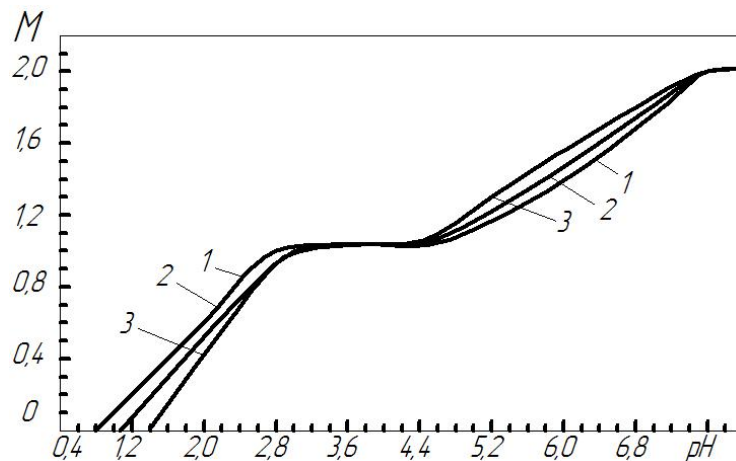


Рисунок 4.1 – Залежність розчинності амоній фосфату С від молярного співвідношення  $R = \text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$  при різній температурі



1 – реактивна кислота; 2 – ЕФК з апатитового концентрату; 3 – ЕФК з фосфоритів Каратау

Рисунок 4.2 – Залежність молярного співвідношення  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$  від рН для кислот різного складу

Розчинність в системі  $\text{NH}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$  детально вивчена в температурному інтервалі 273 – 348 К [190, 191]. Пізніше з'явилися дані про розчинність в системі  $\text{NH}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$  за більш високих температур – майже до 488 К [192].

Діаграми стану відповідних систем наведені на рисунку 4.3 [192]. У системі визначено існування моноамонійфосфату, діамонійфосфату та триамонійфосфату. Крім цих сполук, вказується на можливість існування  $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2$  [192]. Наявність чітко визначеного сингулярного кута на гілці кристалізації моноамонійфосфату свідчить про незначну дисоціацію цієї сполуки у інтервалі температур, що вивчені.

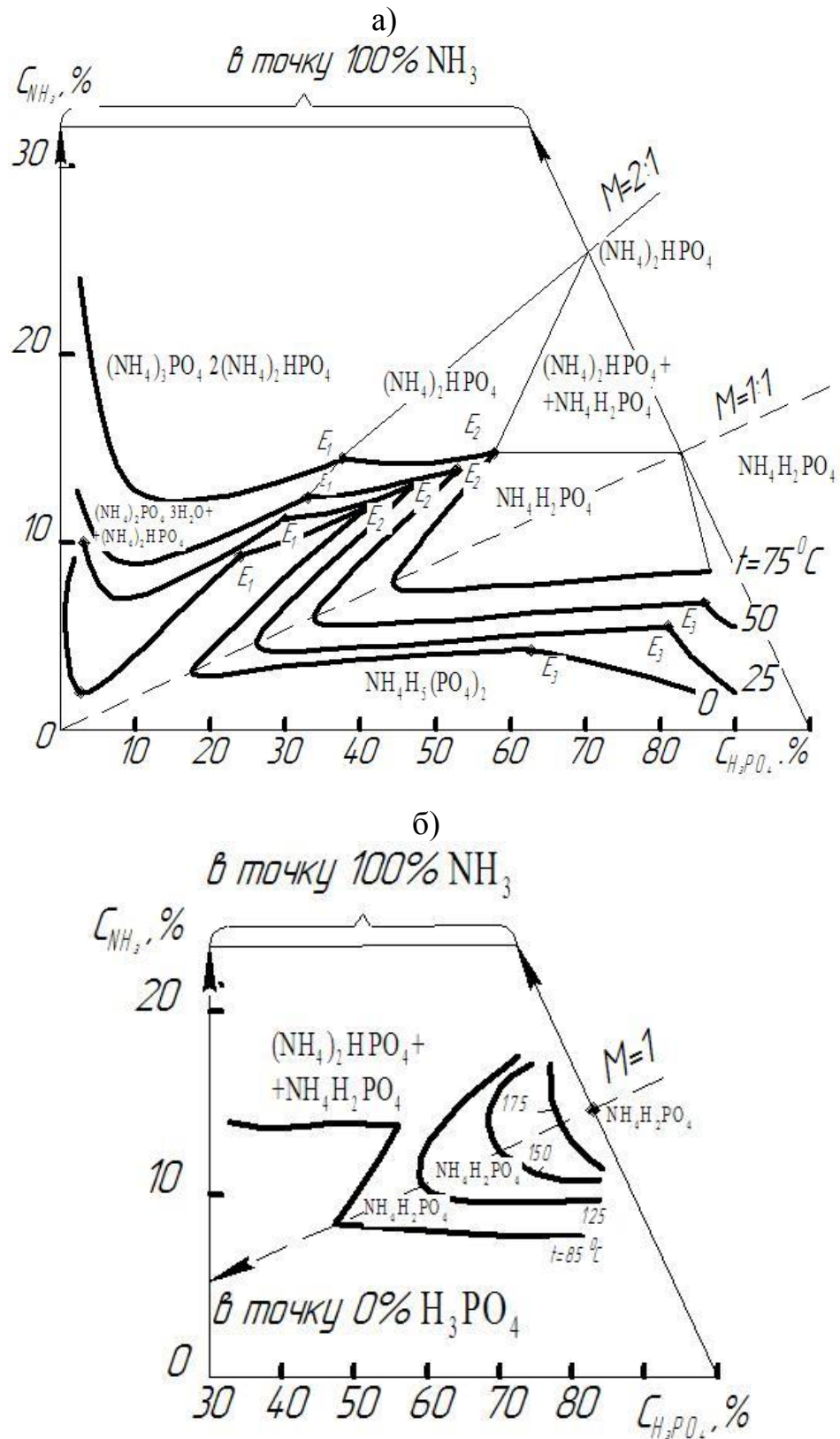


Рисунок 4.3 – Ізотерми 273-348 К (а) та 358-448 К (б)

За допомогою діаграми розчинності проведемо аналіз процесу нейтралізації амоніаком розбавленої ЕФК (рис. 4.4). У відповідності до практичних даних в процесі нейтралізації кислоти концентрацією не більш 30 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до молярного

співвідношення  $R = \text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ , близького до 1, розвиваються температури 348 К – 353 К [186, 191].

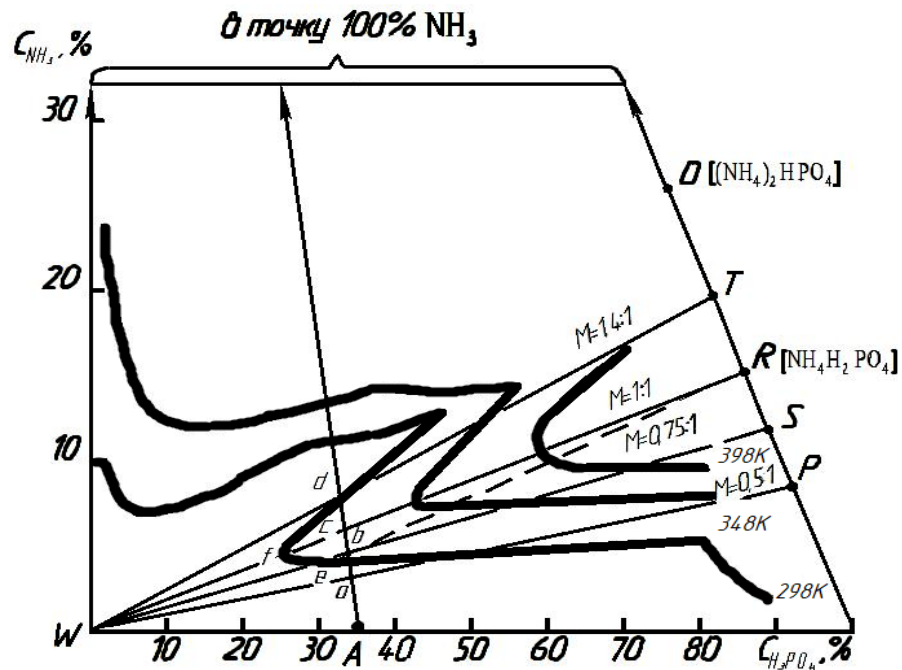


Рисунок 4.4 – Діаграма розчинності для розрахунку процесу нейтралізації ЕФК

На графіку (рис. 4.4), представлена діаграма розчинності для розрахунку процесу нейтралізації амоніаком ЕФК концентрацією 26 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  або 35,8 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . На діаграмі склад вихідної кислоти відображено т. А. Склад нейтралізованих комплексів з R від 0,5 : 1 до 1,4 : 1 відображаються на діаграмі фігуративними точками a, b, c, d. Їх місце визначається перетином ліній нейтралізації AC з променями постійного значення молярного співвідношення  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ , що проведений з водного кута діаграми (прямі WP, WS, WR, WT). У відповідності до практичних даних нейтралізація кислоти відбувається за температури не більше 348 К. Як видно з рис. 4.4, нейтралізація кислоти не супроводжується утворенням твердої фази (фігуративні точки складу нейтралізованого комплексу a, b, c, d розташовані в області ненасичених розчинів). В процесі охолодження до 298 К в нейтралізованих розчинах з R, що дорівнює 0,75 : 1 та 1 : 1, в осад випадає тверда фаза. Оскільки за 298 К точки b, c попадають в область кристалізації  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,

рівноважним з розчином є моноамонійфосфат. Розчин з  $R = 0,5$  та  $M = 1,4 : 1$  залишається ненасиченим і за 298 К. Співвідношення  $P : T$  в одержаних в процесі охолодження сольових системах пропорційна відношенню довжини відрізків  $R_b : b_e, R_c : c_f$ . При  $R = 1, P : T = 8$ .

В процесі виробництва амофосу з ЕФК, яка одержана із алжирського фосфориту, частка заміщення другого іону гідрогену ЕФК амонійним катіоном саме й є одним із об'єктів наукового дослідження, обґрунтування та оптимізації. Чисельне значення цього показника залежить як від якості (характеристик) ЕФК, що переробляється, так і від апаратурного оформлення різних стадій технологічного процесу.

В лабораторних умовах дослідження технології отримання амофосу на основі ЕФК з алжирських фосфоритів нами проводились за загальновідомими методиками [192], що дозволяє, по-перше, одержувати достовірні відомості щодо складу добрив, отриманого в процесі переробки ЕФК певної якості, і, по-друге - одержати обґрунтовані вказівки щодо раціональних температурних умов сушіння амонізованої пульпи та фізико-механічних характеристик гранульованої форми амофосу.

В лабораторних дослідженнях використовувався укрупнений зразок ЕФК, який одержано на модельній установці зі зразку алжирського фосфориту рядової поставки. У складі фосфориту знаходиться:  $P_2O_5 - 28,5 \%$ ;  $CO_2 - 5,8 \%$ ;  $F - 3,7 \%$ ;  $CaO - 48,9 \%$ ;  $MgO - 1,9 \%$ ,  $Al_2O_3 - 0,20\%$ ;  $Fe_2O_3 - 0,9 \%$ ;

Кислоту одержували в дигідратному режимі. Густина ЕФК –  $1282 \text{ кг/м}^3$ . Кінематична в'язкість кислоти, яка визначалась за ДСТУ ГОСТ 33:2003 «Нафтопродукти. Прозорі і непрозорі рідини. Визначення кінематичної в'язкості і розрахунок динамічної в'язкості (ГОСТ 33-2000 (ИСО 3104-94), IDT)» на віскозиметрі капілярному скляному ВПЖ-2 з діаметром сопла  $0,73 \text{ мм}$ , за  $293 \text{ К}$ , склала  $4,55 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Кислота містила такі основні компоненти, % мас:

$P_2O_5 = 26,2$ ;  $CaO = 0,54$ ;  $MgO = 1,55$ ;  $Al_2O_3 = 0,18$ ;  $Fe_2O_3 = 0,22$ ;  $F = 0,84$ ;

$SO_3 = 2,5$ ;  $Cd = 9,3 \text{ мг/кг}$ ;  $Pb = \text{менше } 0,5 \text{ мг/кг}$ .

В одержаній кислоті на 100 м.ч.  $P_2O_5$  міститься: F - 3,21 м.ч., MgO - 5,92 м.ч. ,  $Al_2O_3$  – 0,69 м.ч. ,  $Fe_2O_3$  – 0,84 в.ч. Порівнюючи хімічний склад ОФК з початковим хімічним складом фосфориту, визначили, що кислотою вилучено MgO – 89 %, F – 25 %,  $Al_2O_3$  – 98 %,  $Fe_2O_3$  – 85 %. Таким чином, з фосфориту кислотою вилучається помітна кількість домішок.

В ортофосфатній кислоті молярне співвідношення  $(CaO + MgO) : SO_3 = 1:0,67$ . Недостача сульфат-аніону для зв'язування катіонів домішок свідчить про те, що частина першого іона ЕФК заміщена магнієм. Методом подвійного титрування оцінено, що, в цілому, близько 15 % перших іонів гідрогену у ЕФК, що одержана з алжирського фосфориту, заміщено катіонами домішок [193]. Вказана особливість ЕФК з алжирського фосфориту поза сумнівом повинна враховуватись в промисловій реалізації стадії нейтралізації. У виробництві амофосу для досягнення в амонізованій пульпі однакового співвідношення  $NH_3 : H_3PO_4$  ЕФК, що одержана з алжирського фосфориту, потрібно нейтралізувати до більш високого значення рН, ніж ортофосфатну кислоту, яку виготовляють з апатитового концентрату Кольського родовища.

Для встановлення вимог до рівня амонізації початкової пульпи і температурних умов її сушіння були проведені дослідження із одержанням укрупненого зразка гранульованого амофосу. Для цього в окремій ємності пролонговано нейтралізували  $5,5 \text{ дм}^3$  ортофосфатної кислоти до планованого рівня рН амоніачною водою. Введення у ЕФК амоніачної води проводили за умови інтенсивного перемішування. Кінцева температура реагуючої маси підвищувалась до 343 К – 346 К. Густина усередненої пульпи за 293 К становила  $1235 \text{ кг/м}^3$ . Одержану пульпу заливали в реактор шаром до 8 мм – 10 мм і висушували в сушильній шафі із примусовою циркуляцією підігрітого повітря за температури 378 К до вологості 4 % – 10 % протягом 7200 с. Вологу шихту, яку одержали після видалення з висушеної пульпи основної маси вільної води, усереднювали і гранулювали в тарілчастому грануляторі. Сирі гранули амофосу класифікували з виділенням фракції гранул розміром від 2 мм до 5 мм. Виділену фракцію гранул засипали в піддони в один шар гранул і досушували в сушильній шафі за

температури 368 К до вологості менш 1 % протягом 3600 с. Висушений гранулят класифікували з відбором товарної фракції розміром від 1 до 5 мм з проведенням подальшого аналізу.

На рисунку 4.5 представлено результати оцінки рН амонізованої пульпи. За методикою експерименту початкову ортофосфатну кислоту (~ 26 %  $P_2O_5$ ) нейтралізували амоніачною водою (~ 25 %  $NH_3$ ) і визначали рН із збільшенням значення співвідношення  $NH_3: H_3PO_4$  в суміші.

Розрахунковим та лабораторно-експериментальним шляхами визначено, що для отримання в лабораторних умовах добрива, яке ідентичне за вмістом поживних елементів товарному амофосу (вміст N - 12 % і  $P_2O_5$  - 52 %), амонізацію ЕФК необхідно вести до значення рН = (4,55÷4,65) за молярного співвідношення  $NH_3: H_3PO_4 = (1,2 - 1,3):1$ .

Для визначення відмінних особливостей амонізації досліджуваної кислоти на рисунку 4.5 виділена область значень рН (3,8 – 4,2) і відповідних співвідношень  $NH_3: H_3PO_4$ , що є характерною для умов технологічного процесу переробки в промислових умовах ЕФК, яка виготовлена з апатитового концентрату Хібінського родовища.

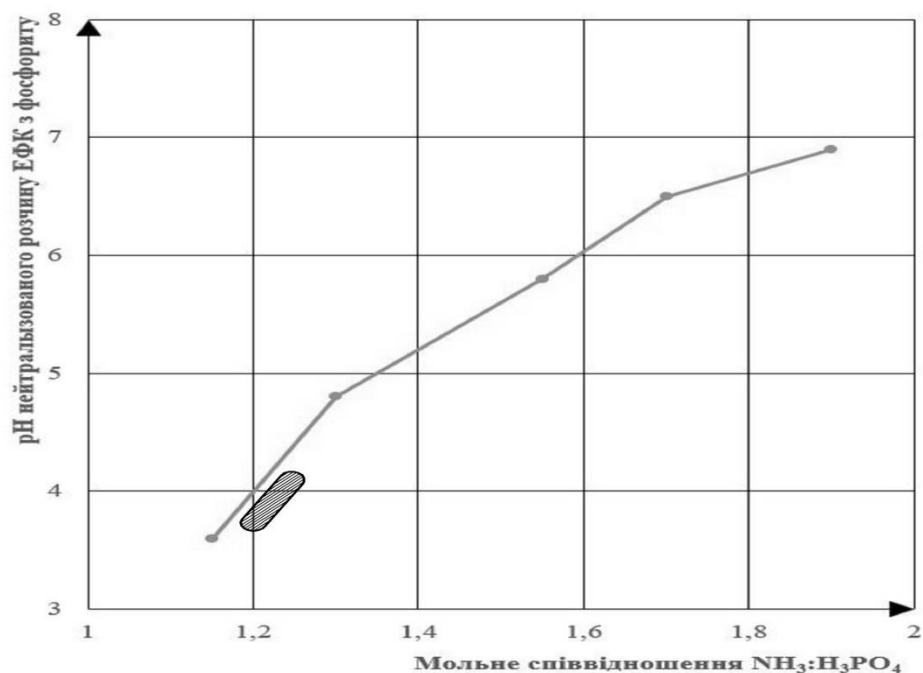


Рисунок 4.5 – Залежність рН розчину від молярного співвідношення  $NH_3: H_3PO_4$  в процесі нейтралізації ЕФК (26 %  $P_2O_5$ ) з фосфориту



Враховуючи певну втрату амоніаку в процесі сушіння, необхідно готувати амонізовану пульпу з дещо більш високим вмістом азоту. Зважаючи на те, що амонізована пульпа, яка одержана з алжирського фосфориту, містить підвищену кількість термонестабільного  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , сушіння пульпи слід вести в умовах, коли температура сушильних газів не перевищує 378 К, а залишкова гігроскопічна волога продукту -  $(0,8 \div 1,5) \%$ .

За таких умов сушіння температура в шарі матеріалу, що висушується, не перевищує 363 К, і за час сушіння (приблизно 3600 с) втрати азоту (перехід у газову фазу) в ході лабораторних досліджень не перевищували допустимого рівня і витратну норму по амоніаку можна підняти не більше ніж на 3 %, що знижує техногенне навантаження на навколишнє природне середовище.

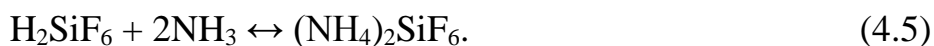
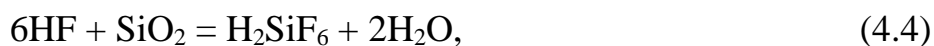
В результаті досліджень одержали зразки амофосу планованого складу за основними показниками. Нижче наведено склад добрива, %, мас.:

$\text{P}_2\text{O}_{5\text{заг.}} = 52,1$ ;  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{засв.}} = 51,9$ ;  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{в.р.}} = 47,9$ ;  $\text{N} = 11,2$ ;  $\text{CaO} = 1,1$ ;  
 $\text{MgO} = 3,1$ ;  $\text{SO}_3 = 4,95$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,35$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,45$ ;  $\text{F}_{\text{заг.}} = 1,55$ ;  $\text{F}_{\text{в.р.}} = 0,58$ ;  
 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{вільн.} - \text{відс.}$ ;  $\text{H}_2\text{O} = 0,94$ .

Вміст важких елементів в продукті, що є екологічно контрольованими:

$\text{Cd}_{\text{заг.}} = 17,6$  мг/кг;  $\text{Cd}_{\text{в.р.}} = 4,6$  мг/кг;  $\text{Pb}_{\text{заг.}} = 1,5$  мг/кг;  $\text{Pb}_{\text{в.р.}}$  – менш 1 мг/кг.

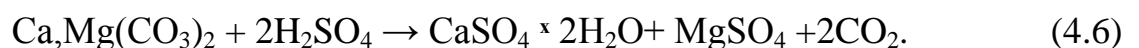
За результатами проведених досліджень була показана принципова можливість одержання на основі ЕФК з алжирського фосфориту добрива, яке за основними показниками задовольняє вимогам ГОСТ 18918 – 85 «Амофос. Технічні умови» [7]. Слід зазначити, що в готовому продукті вміст F дещо знизився з 3,21 до 2,97 м. ч. на 100 м. ч.  $\text{P}_2\text{O}_5$ , за рахунок часткового випаровування  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  [8, 194], що утворилась в процесі сульфатнокислотного розкладу фосфориту та термічного розкладу  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  [195] за нижче наведеними реакціями:



Тому розробляючи рекомендації з упровадження технології отримання амофосу в промислових масштабах слід враховувати, що на газоочисне обладнання поступатимуть відпрацьовані сушильні гази, які забруднені не тільки амоніаком, але і флуоровмісними сполуками. Виявлені в лабораторних умовах особливості переробки у амофос ЕФК, що одержана з алжирського фосфориту, були враховані у вимогах «Регламенту виробництва амофосу» в промислових умовах [196]. В Регламенті враховувалася не тільки більш глибока амонізація пульпи, але була надана також увага проблемі очищення відпрацьованих сушильних газів від амоніаку та флуору в системі абсорбції. Так, для ПрАТ «Кримський титан» було проведено спеціальне обстеження роботи існуючої системи абсорбції в умовах підвищеного навантаження за амоніаком. Результати вказаного обстеження дозволили видати рекомендації про можливість експлуатації системи абсорбції під час переходу виробництва на використання нового виду фосфатної сировини - алжирського фосфориту.

На основі даних, що отримані за результатами лабораторних досліджень технології одержання амофосу і вивчення укрупненого зразку добрива [6], були розраховані витратні норми сировини для одержання амофосу.

Відмінності норм витрати сировини для переробки ЕФК, що вироблена з різних видів фосфатної сировини, мають своє об'єктивне пояснення, а саме: підвищення витрати сульфатної кислоти для переробки алжирського фосфориту у порівнянні з витратою кислоти для переробки апатитового концентрату Хібінського родовища пояснюється присутністю у фосфоритах у вигляді домішок карбонатних мінералів до 6 % – 8 %  $\text{CO}_2$  у порівнянні з вмістом  $\text{CO}_2$  в апатитовому концентраті - 0,15 % (табл. 2.3) за реакцією [191]:



Причина підвищеної потреби в амоніаку уточнювалась нами надалі в процесі промислових випробуваннях технології. Деяке підвищення витрати ЕФК пов'язано з тим, що домішки сировини (а саме, магнію, заліза і алюмінію ) у складі ЕФК, в

процесі її амонізації призводять до ретроградації частини засвоюваної форми  $P_2O_5$ . Реальність даних з цього лабораторно-експериментального факту перевірялась за результатами промислових випробувань.

Як видно з представлених вище матеріалів, за результатами досліджень в лабораторних умовах з одержання амофосу з ЕФК, що вироблена з алжирського фосфориту, не відмічено принципових технологічних труднощів. Домішки магнію, заліза та алюмінію в ЕФК присутні в таких кількостях, що не чинять помітного негативного впливу на фізичні характеристики амофосної пульпи [2, 193]. Пульпа амофосу, не зважаючи на вміст вказаних домішок, була рухомою, ускладнень в процесі її приготування та сушіння не виникало. Амофосна шихта в процесі грануляції не залипала, а гранули в процесі сушіння не деформувались.

#### **4.2 Дослідження і розробка екологічно безпечної технології одержання НРК-добрива марки 14:14:14 із алжирських фосфоритів**

Після переходу цеху фосфатної кислоти на використання фосфоритів замість апатитового концентрату, продуктивність за ЕФК знизилась з двох основних причин. По-перше, технологія отримання ЕФК була налаштована на реалізацію її в дигідратному режимі замість напівгідратного [197, 198]. По-друге, постачання на підприємства сировини за своїми масштабами істотно знизилось. Якщо за роботи цеху ЕФК в напівгідратному режимі в екстрактор завантажували 65 – 70 т/год апатитового концентрату, то за роботи цеху на алжирському фосфориті в дигідратному режимі в екстрактор подавалось всього 25 – 28 т/год фосфориту. Відповідно знизився і випуск амофосу. В цілому, виявилось, що виробництво ЕФК працює досить напружено, а виробництво амофосу використовує тільки 20 – 25 % своєї потужності. Слід зазначити, що у ПАТ «Сумхімпром» аналогічна ситуація складалась і за умови переробки фосфоритів інших родовищ середземноморського регіону (Туніс, Сирія). Для підвищення коефіцієнту використання потужностей цеху амофосу та розширення асортименту добрив, що випускаються, нами було запропоновано на устаткуванні цеху амофосу організувати випуск комплексного

НРК-добрива з масовим співвідношенням поживних компонентів  $N : P_2O_5 : K_2O = 1:1:1$  [30].

В принциповому плані, отримання НРК-добрив може реалізуватися за двома відмінними технологіями. До першого варіанту можна віднести одержання НРК-добрив на базі лише амоній фосфатів та амоній сульфатів з добавкою калій хлориду. Зазвичай урівноважені добрива в цьому випадку за умови переробки ЕФК з хібінського апатиту не перевищують марки 14,5:14,5:14,5 [2, 8, 194]. До другого варіанту відноситься технологія, де з метою підвищення вмісту азоту в НРК-добриві, крім вказаних інгредієнтів, використовують амонійну селітру або сечовину. За реалізації цього варіанту технології на основі ЕФК, що вироблена з апатитового концентрату Хібінського родовища, одержували НРК-добрива марок 17:17:17 і 18:18:18 [2].

Аналіз апаратурних можливостей цеху амофосу на ПАТ «Сумхімпром» показав доцільність реалізації першого варіанту технології. У зв'язку з цим нами опрацьовувався перший варіант технології, причому як основа добрива використовувалась ЕФК, яка була одержана з алжирських фосфоритів. Згідно з отриманими раніше даними (табл. 2.11), ця кислота містить дещо більш інертних домішок на одиницю  $P_2O_5$ , ніж кислота, яка вироблена з хібінського апатиту. У ЕФК з алжирського фосфориту до 10 – 15 % перших іонів гідрогену зв'язано катіонами домішок, а саме  $Mg^{+2}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+2}$  (розділ 4.1). Це було необхідно враховувати для обґрунтування технології. Крім того, для умов промислової апробації технології отримання комплексного добрива було запропоновано уводити КСІ в технологічний процес через установку виробництва суспендованих добрив, яка розміщена поблизу цеху амофосу.

Відомо [199], що отримання комплексного добрива високої марки повинно базуватися, перш за все на одержанні амонійно-фосфатного комплексу, склад якого близький до складу амоній гідроортофосфату  $(NH_4)_2HPO_4$  (диамонійфосфату (далі – ДАФ)). З фосфатної кислоти з алжирської сировини, що було амонізовано за  $pH = 7,6$ , а продукт амонізації висушено за 343 К, одержали амонійно-фосфатний комплекс, склад якого рівноцінний NP-добриву марки 17:46:0. Вказаний склад не

задовольняє вимогам ГОСТ 8515 – 75 «Диамонійфосфат технічний» [200]. В процесі переробки ЕФК, яку одержано з Кіровського апатитового концентрату, ДАФ навіть другого сорту марки Б повинен відповідати NP-добриву зі складом 18,5:50,0:0.

Амонізація фосфатної кислоти з алжирського фосфориту до більш високих значень рН, за нашими даними, безперспективна, оскільки не приводить до отримання продукту, збагаченого за вмістом азоту. Амонізація до підвищених значень рН дозволяє тільки частково компенсувати вплив надходження додаткових інертів на вміст азоту в продукті і супроводжується зміною складу фосфатно-аміачного комплексу добрива у бік зайвого підвищення в ньому частки ДАФ [2] за реакцією 4.2, і, як наслідок, істотним зменшенням термостабільності висушеної пульпи за рахунок термічного розпаду термолабільного  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , що відбувається за реакцією:



Отже, для запобігання надмірної втрати амоніаку на стадії сушіння для промислового варіанту технології буде необхідно знижувати температуру сушильних газів, які надходять до апарату БГС, що буде супроводжуватись певним зменшенням теплової напруги і відповідно зниженням продуктивності апарату БГС. Таким чином, отримання урівноваженого NPK-добрива виявилось пов'язаним з проблемою досягнення необхідного вмісту азоту в готовому продукті тільки за рахунок підтримки підвищеного значення рН в процесі амонізації суміші, що містить ЕФК, яка одержана з алжирського фосфориту. Такі передумови обумовлюють необхідність дослідного обґрунтування рецептури отримання NPK-добрива, зокрема на засадах запропонованого нами введення підвищеної кількості сульфатної кислоти (для забезпечення планованої концентрації азоту в добриві). Звісно, наслідком цього буде уведення до складу продукту «інертного» компоненту (у вигляді сульфатного аніона) і пониження марочності продукту.

У відповідності до запропонованого нововведення, нами виконано розрахунок рецептури приготування добрива на основі амонійно-фосфатного комплексу, який

орієнтований на одержання максимально можливої кількості  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Розрахунок сольового складу NPK-добрива, проведений за вмістом в продукті 1000 кг калій хлориду

Найменування сировини	Маса сировини, кг	Маса поживного компоненту, кг		
		N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
1. Калій хлорид (60 % K <sub>2</sub> O)	1000	0	0	600
2. Бентоніт	24	0	0	0
3. Діамонійфосфат (17:46:0)	1304,35	221,74	600	0
4. Амоній сульфат (20,5 % N)	1845,17	378,26	0	0
5. NPK-добриво	4173,52	600	600	600

Виходячи з даних таблиці 4.1, вміст кожного поживного компоненту в добриві приблизно складає 14,38 %, що забезпечує впевнений запас якості отриманого в промислових умовах NPK-добрива марки 14:14:14.

Розрахункові і проектні витрати основних видів сировини для отримання NPK-добрива марки 14:14:14 приведені в таблиці 4.2.

З використанням виконаних розрахунків проведені лабораторні дослідження з відпрацювання елементів технології і з напрацювання укрупненого зразка NPK-добрива марки 14:14:14. Дослідження велися за методикою, яку ретельно розглянуто в розділі 4.1. Змішувались наважки фосфатної та сульфатної кислот. Суміш кислот нейтралізувалася амоніачною водою до певного значення рН. Саме оптимальне значення рН на стадії амонізації і температура видалення вологи з амонізованої пульпи були предметом експериментального обґрунтування. Одержану NP-пульпу змішували з суспензією калій хлориду, заливали в реактор шаром 10-12 мм і розміщували в сушильну шафу з повітряною циркуляцією. В шафі NPK-пульпа

висушувалась.

Таблиця 4.2 – Витрата сировини для отримання 1 т NPK-добрива марки 14:14:14

Найменування сировини	Маса сировини, кг	Маса компонентів в продукті (проект)		
		N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
1. Калій хлорид (60 % K <sub>2</sub> O)	239,61	-	-	143,77
2. Бентоніт	5,75	-	-	-
3. Ортофосфатна кислота (100 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	143,76	-	143,76	-
4. Сульфатна кислота (100 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	317,22			
5. Амоніак рідкий (100 % NH <sub>3</sub> )	174,57	143,76		
6. NPK-добриво	1000			

Як видно з таблиці 4.2, в NPK-добриві повинен бути високий вміст (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Отже, не тільки в процесі синтезу NP-пульпи, але і в кінцевому продукті необхідно одержувати максимально можливу кількість ДАФ – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Оскільки в суміші інгредієнтів ДАФ має знижену термостабільність, це не дозволяє вести дослідження, особливо на стадії сушіння, в умовах, характерних, наприклад, для отримання амофосу, коли температуру доупарювання та сушіння підтримують в інтервалі 368 К – 388 К [184]. В проведених нами дослідженнях процеси доупарювання і сушіння пульпи проводили за знижених температурах, щоб зменшити розклад ДАФ. Технологічно прийнятною виявилася підтримка для доупарювання та сушіння пульпи в сушильній шафі температури 378 К. Проте за

таких умов різко збільшився час сушіння пульп, що досліджувались, до нормованого рівня.

В дослідженнях використовували ЕФК, одержану з алжирського фосфориту в промислових умовах. Основні характеристики кислоти приведені нижче.

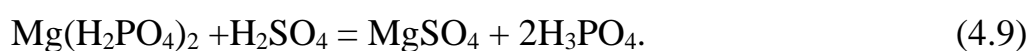
Густина ЕФК становить  $1248 \text{ кг/м}^3$ . Вміст в кислоті основних компонентів:  $\text{P}_2\text{O}_5 = 24,2 \%$ ;  $\text{SO}_3 = 2,6 \%$ ;  $\text{CaO} = 0,4 \%$ ;  $\text{MgO} = 0,8 \%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,21 \%$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,25 \%$ ;  $\text{F} = 0,9 \%$ . В одержаній кислоті на 100 м.ч.  $\text{P}_2\text{O}_5$  доводиться:  $\text{F} - 3,72 \text{ м.ч.}$ ;  $\text{MgO} - 3,31 \text{ м.ч.}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,87 \text{ м.ч.}$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,03,84 \text{ м.ч.}$

На початковому етапі дослідження оцінили і зіставили рівні втрат амоніаку в процесі термораспаду ДАФ з NP- пульпи і NPK-пульпи [2, 186]. В роботі [201] наведено орієнтовне рівняння для розрахунку тиску пари амоніаку над діамонійфосфатом в інтервалі температур  $353 \text{ K} - 398 \text{ K}$ :

$$\lg p_{\text{NH}_3} = - 4211/T + 14,17. \quad (4.8)$$

Приготування NP-пульпи проводили змішуванням 547 г ЕФК з концентрацією  $24,2 \%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ , що містить 142 г у перерахунку на  $100 \%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ , з 338 г розчину сульфатної кислоти з концентрацією  $94 \%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ , що містить 318 г у перерахунку на  $100 \%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Використання концентрованої кислоти обумовлено необхідністю зменшити подачу у систему води. Змішування кислот здійснювали в реакторі з нержавіючої сталі 12X18H10T. Температура початкових кислот  $298 \text{ K}$ . Температура суміші кислот не перевищила  $355 \text{ K}$ , що дозволило використовувати для приготування суміші кислот в промислових умовах існуючі сховища складу кислот цеху амофосу без небезпеки щодо їх суттєвої корозії.

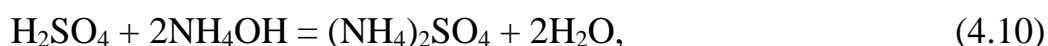
В процесі змішування кислот сульфатна кислота, як більш активна, витискує катіони домішок з дигідрофосфатів, що надходять з технічною ЕФК. Наприклад, магній домішок, що знаходиться в ЕФК у формі  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , бере участь в хімічній реакції:





Таким чином, реакційна суміш містить ортофосфатну, вільну сульфатну кислоти та сульфати катіонів домішок. Цю суміш нейтралізували амоніачною водою з концентрацією 24,2 %  $\text{NH}_3$  до значення  $\text{pH} = 4,6$ . Для цього в суміш кислот ввели 720 г аміачної води, з якої надійшло 174,2 г у перерахунку на 100 %  $\text{NH}_3$ . В одержаній NP-пульпі масове співвідношення  $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5 \approx 1:1$ .

В процесі амонізації суміші кислот проходять реакції:



За значення  $\text{pH}$  більше 4,2 проходить реакція з утворенням ДАФ:



За значення  $\text{pH}$  більше 5 вступають в реакцію водорозчинні сполуки катіонів домішок.

NP-пульпу в реакторі поміщали в сушильну шафу та інтенсивно сушили  $14,4 \cdot 10^3$  с за температури 388 К. Висушена NP-пульпа містить:  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{зар.}}$  - 17,9 %,  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{засв.}}$  - 17,8 %, N - 16,5 %. В продукті, який одержано після сушіння NP-пульпи, масове співвідношення  $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5 = 0,922:1$ . Втрати аміаку в атмосферу склали майже 8 %. Для оцінки втрати амоніаку в процесі висушування NPK - пульпи проведено наступний дослід. Спочатку приготували NP-пульпу за вище описаною рецептурою. Потім до NP-пульпи додали 560 г суспензії калій хлориду, що містить 144 г у перерахунку на  $\text{K}_2\text{O}$ ). Одержана NPK-пульпа мала значення  $\text{pH} = 4,55$ . В процесі змішування NP-пульпи з суспензією калій хлориду до певного рівноважного стану відбувається низка конверсійних хімічних реакцій:



Висушування NPK-пульпи проводили у реакторі, розміщеному в сушильній шафі, за температури 388 К в статичних умовах без перемішування. Оскільки волога видалялася тільки з поверхні пульпи, а перемішування пульпи не проводили, то процес мав повільний розвиток і завершився тільки через  $72 \cdot 10^3$  с.

Висушена NPK-пульпа містила  $P_2O_{5\text{заг.}}$  - 14,0 %;  $P_2O_{5\text{засв.}}$  - 14,0 %;  $P_2O_{5\text{в.р.}}$  - 13 %;  $K_2O$  - 14,5 %; N - 12,67 %;  $H_2O$  - 1,9 %. Масове співвідношення N :  $P_2O_5$  = 0,905:1.

Таким чином, в процесі висушування NPK-пульпи також спостерігається помітна втрата амоніаку, яка, до речі, навіть дещо перевищувала втрату амоніаку в процесі висушування NP-пульпи. Отже, констатуємо, що перебіг конверсійних хімічних процесів, за яких утворюється  $(K,NH_4)HPO_4$ , не підвищує термостабільність системи щодо амоніаку.

За результатами попередніх дослідів можна дійти висновку, що для гарантованого отримання зрівноваженого NPK-добрива необхідна більш глибока амонізація суміші кислот, а висушування NPK-пульпи доцільно провадити за більш низьких температур. Перший з перелічених заходів буде сприяти синтезу додаткової кількості  $(NH_4)_2HPO_4$ , а другий прийом загальмовує його терморозклад на стадії висушування.

В подальших експериментах готували NPK-пульпу за методикою попереднього дослідів, проте змінювали кількість амоніачної води, що уводиться. Відповідно до цього збільшували значення рН пульп, що готуються. Досліди були проведені в умовах отримання значення рН в пульпі 4,6; 6,8; 7,2; 7,65. Сушіння реалізували в умовах підтримки в сушильній шафі температури 378 К протягом  $(90-100,8) \cdot 10^3$  с. Висушені порошкоподібні продукти аналізували.

В лабораторних умовах за температури в сушильній шафі 378 К задане масове співвідношення у висушуваних продуктах  $N:P_2O_5 \approx 1:1$  було забезпечено тільки за надлишку амоніаку в початковій пульпі збільшеному проти розрахункового на 25 % – 30 %. Проведення в лабораторних умовах процесу сушіння за більш низької температури виявилось недоцільним, оскільки сушіння пульпи в реакторі без перемішування завершувалось за дуже тривалий період (за температури в сушильній шафі 358 К процес тривав більше 10 діб).

На рисунку 4.6 показано, як впливають початкова величина рН приготованої NPK-пульпи на характеристики висушеного продукту, склад якого повинен відповідати урівноваженому NPK-добриву.

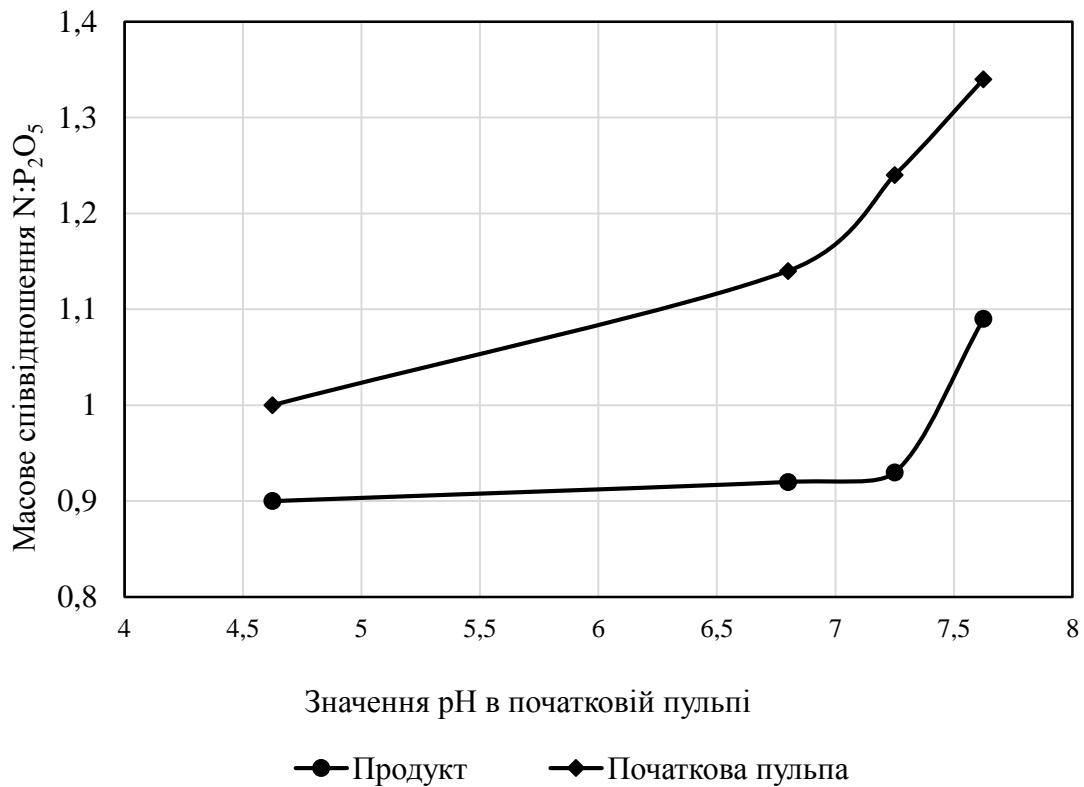


Рисунок 4.6 – Залежність співвідношення N: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в кінцевому продукті від значення рН в початковій пульпі

На завершальній стадії досліджень було напрацьовано зразок гранульованого NPK-добрива марки 14:14:14 масою 1 кг. Складений баланс матеріальних потоків при напрацюванні гранульованого зразка NPK-добрива досить коректно співпав з даними, приведеним в табл. 4.4. В той же час, враховуючи близьку до реальності перспективу реалізації в промислових умовах двоступеневої амонізації, в експериментах суміш 338 г 94 %-ої сульфатної кислоти і 547 г 24,2 %-ої ЕФК масою 885 г у молярному співвідношенні SO<sub>3</sub> : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 4,0 спочатку нейтралізували амоніачною водою до рН = 5,1, увівши з амоніачною водою 183 г 100 % NH<sub>3</sub>. Потім до продукту попередньої нейтралізації додали KCl (560 г натури) і завершили

нейтралізацію суміші, довівши рН пульпи до 7,65. Загальна витрата амоніачної води склала 210 г 100%  $\text{NH}_3$ . За такого введення амоніачної води в одержаній NPK-пульпі очікуване масове співвідношення  $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5$  склало 1,22:1.

Кінцевий склад NPK-пульпи:  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{заг.}}$  – 6,83 %;  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{засв.}}$  – 6,8 %;  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{в.р.}}$  – 6,5 %;  $\text{K}_2\text{O}$  – 6,86 %;  $\text{N}$  – 8,4 %;  $\text{Cl}$  – 11,0 %;  $\text{SO}_{3\text{заг.}}$  – 14,16 %. Масове співвідношення  $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5 = 1,022$ ;  $\text{SO}_{3\text{заг.}} : \text{P}_2\text{O}_5 = 2,07:1$ .

Одержану NPK-пульпу в реакторі висушували за температури 378 К. Через  $57,6 \cdot 10^3$  с пульпа набула консистенції вологої шихти і її досушували за умови перемішування, періодично оцінюючи вміст в ній вільної вологи. За вологості 9,3 % висушувану масу виймали з сушарки і ретельно перемішували. Одержану вологу шихту гранулювали на лабораторному тарільчатому грануляторі. Аналізом визначено, що у вологих гранулах масове співвідношення  $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5 = 1,056:1$ .

В процесі грануляції методом окатування відзначено, що на відміну від амофосної шихти процес грануляції шихти NPK-добрива реалізується переважно з утворенням макрогранул розміром від 4 мм до 10 мм. Одержаний гранулят сушили в сушильній шафі за температури 343 К. Висушування було завершено за  $21,6 \cdot 10^3$  с. Висушену гранульовану масу NPK-добрива подрібнювали, класифікували і фракцію частинок з розмірами від 2 мм до 5 мм аналізували.

Характеристики зразка гранульованого NPK-добрива марки 14:14:14 такі:

- зовнішній вигляд – суміш окатаних шматочків. Колір продукту – світлорожевий;

- хімічний склад добрива:  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{заг.}}$  – 14,26 %;  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{засв.}}$  – 14,2 %;  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{в.р.}}$  – 13,57 %;  $\text{K}_2\text{O}$  – 14,33 %;  $\text{N}$  – 14,4 %;  $\text{H}_2\text{O}$  (сушіння  $10,8 \cdot 10^3$  с при 348 К) – 0,9 %.

Вміст важких елементів в продукті, що є екологічно контрольованими:  $\text{Cd}_{\text{заг.}}$  = 6 мг/кг;  $\text{Pb}_{\text{заг.}}$  = 2,8 мг/кг;

- масове співвідношення  $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5 = 1,01 : 1$ ;

- насипна маса - 980-1010 г/дм<sup>3</sup>;

- статична міцність на стиснення – 1,6 МПа (16 кгс/см<sup>2</sup>).

Склад кінцевого продукту свідчить, що висушування гранул NPK-добрива навіть за зниженої температури супроводжується додатковим розкладанням

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Побічно виявлено, що втрата аміаку знижує міцнісні властивості гранул NPK-добрива. Через виявлені особливості грануляції вологої шихти NPK-добрива та певні складнощі переходу від лабораторного масштабу досліджень до промислових умов за результатами лабораторних досліджень було вирішено уточнити відповідні показники гранулювання за дослідно-промисловими випробуваннями у барабанних грануляторах-сушарках (далі – БГС) (розділ 7).

В ході напрацювання гранульованого зразка продукту була апробована методика аналітичного визначення технологічно обумовленого дозування сульфатної та ортофосфатної кислот. Враховуючи, що у ЕФК вміст сульфатних аніонів коливається у вузькому інтервалі – від 2,5 % до 3,2 %, визнано доцільним, за нашою рекомендацією, контролювати і регулювати в технологічних середовищах масове співвідношення  $\text{SO}_{3\text{заг.}} : \text{P}_2\text{O}_5$ , а саме, за результатами досліджень, представленими в таблиці 4.4, воно повинно складати 1,95:1 до 2,2:1.

Дослідженнями впевнено встановлено, що вміст калію в перерахунку на  $\text{K}_2\text{O}$  достатньо достовірно може бути визначений в добриві розрахунковим шляхом за вмістом С1, який визначається аналітично - експресним методом: в технічному калій хлориді вміст калію добре корелюється з вмістом хлору, а надходження в технологічні середовища як калію, так і хлору здійснюється виключно у формі саме технічного КСІ.

Таким чином, проведеними дослідженнями встановлено фізико-хімічні закономірності, екологічні та технологічні основи одержання нового виду NPK-добрива марки 14:14:14 з фосфатів середземноморських родовищ.

### **4.3 Дослідження і розробка екологічно безпечної технології одержання NPK-добрива марки 15:15:15 із алжирських фосфоритів**

Успішне впровадження в промислових масштабах на устаткуванні цеху амофосу ПАТ «Суміхімпром» технології комплексного NPK-добрива марки 14:14:14 на основі алжирських фосфоритів і реалізація близько 4 тис. т продукту вказаної якості стимулювали прийняття рішення про переоснащення вказаного цеху

на роботу за гнучкою технологією [2, 202]. Під гнучкою технологією розуміли таку технологію, яка могла б надати можливість для випуску на існуючому обладнанні цеху широкого асортименту NPK, NP і NK-добрив [32, 203]. Одним з перших завдань розробки гнучкої технології було наукове обґрунтування і розробка раціонального технологічного режиму виробництва комплексних добрив з підвищеним вмістом азоту з використанням як вихідної сировини алжирських фосфоритів. Зокрема, однією з складових цього завдання була розробка технології NPK-добрив марки 15:15:15 з видачею вихідних даних на реконструкцію цеху амофосу вищезазначеного підприємства для створення технічних передумов промислової реалізації розробленої технології.

Як доведено раніше [2, 204], отримання урівноважених NPK-добрив марок 17:17:17 і 18:18:18 теоретично можливе лише за введенням в технологічний процес нітрату амонію або сечовини. На практиці, в промислових масштабах, реалізуються, в основному, технології, де в кінцевому продукті міститься амоній нітрат [186]. Як правило, нітратна кислота у вказаних технологіях використовується для розкладання фосфатної сировини самостійно або в поєднанні з сульфатною кислотою. За подальшої нейтралізації продукту розкладання амоніаком синтезується амоній нітрат, що містить в своєму складі 34 % N. Рідше можна зустріти технології, де в процес цілеспрямовано вводять плав або розчин амонійної селітри [186]. Приклад введення порошкоподібної амонійної селітри у виробництві NPK-добрив нами не виявлений.

Використанню сечовини з вказаною метою присвячена низка досліджень [186, 205], проте на теренах колишнього СРСР не було підприємства, яке використовувало б сечовину для отримання таких добрив. Навіть у провідній науковій установі з технологій комплексних добрив – НІУІФ не було отримано оптимістичних результатів щодо доцільності використання сечовини і цю пропозицію визнали не технологічною для виробництва NPK-добрив високих марок [206].

Приступаючи до виконання поставленого завдання з обґрунтування технологій NPK-добрив високих марок в цеху амофосу ПАТ «Суміхімпром», нами

був проведений поглиблений аналіз літературних джерел з даної проблеми [18, 19, 73, 72, 207]. Одночасно виявилось, що використання амонійної селітри і застосування нітратної кислоти на виробничих потужностях ПАТ «Суміхімпром» не прийнятне. Існуючі конструкції будівель та споруд цеху амофосу, розташування і характеристики прилеглих до цеху об'єктів підприємства не задовольняють вимогам пожаровибухобезпечності [208] – [210], що висуваються до об'єктів, на яких зберігається або знаходиться в обігу амоній нітрат. Беручи до уваги цю обставину, було прийнято рішення дослідити технологію концентрованих добрив (15:15:15) на базі алжирського фосфориту із введенням  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

Виходячи з фізико-хімічних властивостей сечовини [211] в дослідженнях перш за все відстежувався вплив на технологічні параметри процесу і відповідні обмеження, пов'язані з її схильністю до терморозпаду. Дослідженнями визначались також вимоги до суміші сульфатної та ортофосфатної кислот, до фізико-хімічних характеристик сульфодіамофосної пульпи, до умов введення сечовини, масштабів ретроградації амідного азоту [204, 206].

Серед найбільш істотних проблем, що пов'язані із залученням сечовини у технологію NPK-добрив, є важкокерована ретроградація амідного азоту і небажана пластичність гомогенної суміші компонентів добрив за температур 363 – 413 К. За результатами теоретичних розрахунків втрат амідного азоту в процесі сушіння композицій добрив виявлено, що гарантованого вмісту азоту в кінцевому продукті можна досягти тільки в процесі масового випуску добрива в промислових масштабах, коли коригування цього параметру пов'язується з конкретним проявом ретроградації в промислових апаратах конкретної конструкції. Напроти, у лабораторних дослідженнях було виявлено, що витрата сечовини має бути на 10-15 % більше від теоретично розрахованої. В ході промислових випробувань вказану величину треба буде обов'язково коригувати у бік зниження витрати сечовини, оскільки вартість азоту в сечовині істотно вища, ніж в амоніаку. Висока пластичність суміші сировинних інгредієнтів в гарячому стані не дозволяє вести процес сушіння за традиційним амофосним температурним режимом. Дослідження процесу сушіння проводили за невисоких температур (не більш 353 К), щоб знизити

термогідроліз сечовини і не припускати підплавлення добрива, що висушується.

На рисунку 4.7 із використанням методу конусів наочно представлено, як змінюється пластичність NPK-добрива марки 15:15:15 з вмістом води до 8 % в процесі нагрівання до різних температур. Дані із висушування конусів, що виготовлені з добрива, в сушильній шафі за температур 353 К, 373 К, 383 К, 393 К, 413 К, 473 К і свідчать, що тільки в першому випадку зберігається форма висушеного зразка.



за температури 353 К



за температури 373 К



за температури 383 К



за температури 393 К



за температури 413 К



за температури 473 К

Рисунок 4.7 – Залежність пластичності NPK-добрива марки 15:15:15 із вмістом води до 8 % від температури



Отже, технологічні труднощі варіанту з сечовиною, в основному, пов'язані з фізичними властивостями одержаної композиції за підвищених температур. Висушування в «м'яких» умовах за температури не більш 353 К є найбільш відповідальною стадією технології.

В експериментальних дослідженнях послідовність операцій, що виконувались, базувалась на моделюванні технологічних операцій промислової технології. На першій стадії експериментів проводилось змішування ортофосфатної і сульфатної кислот у регламентованому співвідношенні. Нейтралізація суміші кислот в лабораторних умовах провадилась амоніачною водою. У промислових же масштабах цей процес рекомендується здійснювати в два етапи (тобто в двох конструктивно різних апаратах) за умови використання газоподібного амоніаку: першу стадію - в сатураторі з мішалкою (з доведенням рН до 5), а остаточну амонізацію - в трубчастих реакторах.

За лабораторними даними (рис. 4.8), оптимальне значення рН готової пульпи знаходиться в інтервалі 6,2 – 7. За результатами промислової апробації це значення було підтверджено (розділ 7). В процесі нейтралізації амоніаком суміші кислот до вказаного рН проходять також реакції: 4.1, 4.2, 4.5.

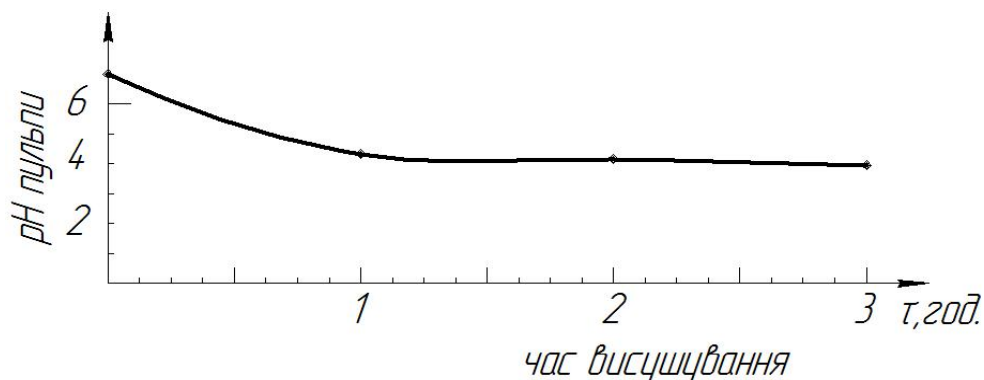


Рисунок 4.8 – Залежність рН пульпи від часу висушування



Газова фаза над нейтралізованою сумішшю кислот мала лужний характер, що свідчить про високий тиск пари амоніаку над пульпою сульфодиамофосу. Про

лужний характер газової фази над пульпою, що містить суміш  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  і  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , свідчать також дані, що наведені в таблиці 4.3 [212].

Таблиця 4.3 – Залежність концентрацій  $\text{NH}_3$  і флуору в газовій фазі від складу і температури розчину амоній фосфатів

Характеристика розчину			Характеристика газової фази			
Склад розчину, мас. %		Значення рН розчину	Молярне співвідношення $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	Значення рН конденсату газової фази	Вміст в сухому повітрі, г/м <sup>3</sup>	
$\text{NH}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$				$\text{NH}_3$	$\text{F}_{\text{зар.}}$
Температура 353 К						
7,08	29,49	2,2	1,0	5	0,0143	0,0222
10,27	28,53	4,83	1,5	10	0,4109	0,0029
11,69	30,27	5,2	1,61	10	1,3476	0,0026
Температура 363 К						
7,27	29,3	2,0	1,03	5	0,0354	0,0571
10,27	28,53	4,81	1,5	10	0,9478	0,0071
11,79	30,80	5,35	1,59	10	4,4573	0,0067
Температура 373 К						
7,36	29,48	2,0	1,04	5	0,1389	0,2851
8,26	27,16	3,55	1,25	8-9	0,4646	0,1155
10,37	29,09	4,86	1,49	10	8,1616	0,0375
11,57	30,77	6,0	1,57	10	18,8939	0,0317

Нейтралізація суміші кислот (ортофосфатної і сульфатної) амоніаком відбувається з виділенням значної кількості теплоти, що сприяє помітному підупарюванню пульпи. Теплоти реакцій амонізації залежать від початкової концентрації кислот і ступеня амонізації. Виходячи з того, що виділення вказаної теплоти супроводжується випаровуванням води з пульпи, оцінена кількість води, яку слід вводити в реакційне середовище для отримання рухомої пульпи визначеної густини (табл. 4.4).

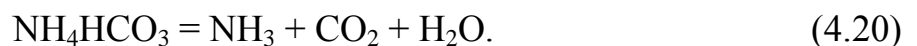
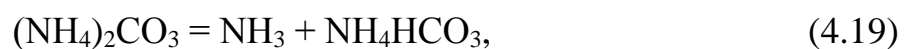
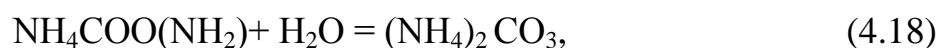
Таблиця 4.4 – Визначення рухомості пульпи сечовини

Концентрація розчину сечовини, %	Температура розчину, К	Температура суспензії, К	Стан пульпи
85	385	363	рухлива
70	385	303	рухлива
60	385	295	рухлива

Закономірності перетворення сечовини в реакційній пульпі слід оцінювати з урахуванням її властивостей. Сечовина  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  – добре розчинна у воді речовина. Її розчинення супроводжується значним ендотермічним ефектом [213]. За підвищеною температурою розчину сечовина гідролітично розкладається з поступовим зниженням частки амідного азоту. Спочатку за температури близько 353 К перебігає реакція утворення з сечовини амоній карбамату:



Далі перебігають реакції глибшої ретроградації амідного азоту, що супроводжуються втратою амоніаку в газову фазу.



Крім вказаної послідовності процесів гідролітичного розкладу, сечовина схильна й до безпосереднього термічного розкладу як в розчині, так і в сухому вигляді. Продуктом такого розпаду є біурет  $(\text{NH}_2)_2(\text{CO})_2(\text{NH})$ :

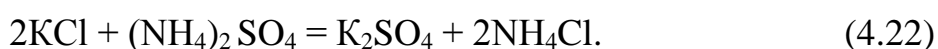


За літературними даними, в розчині за температури 353 К – 373 К швидкість

утворення біурету досягає 0,1 % у годину [213].

Процес утворення біурету особливо помітний у випадку висушування продуктів, що містять сечовину. Розкладання сечовини гальмується у присутності вільного амоніаку в технологічних середовищах. В цьому відношенні присутність  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  в рецептурі одержання добрива відіграє позитивну роль внаслідок підвищення тиску  $\text{NH}_3$  при його частковому терморозкладі (4.5).

Отримання NPK-добрива за наявності рідкої фази супроводжується перебігом деяких конверсійних процесів:



Сечовина з  $\text{NH}_4\text{Cl}$  утворює подвійну сіль  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ , яка й визначає, головним чином, гігроскопічність готового продукту та схильність його до злежування [214]. Отже, складні добрива, що містять сечовину, вимагають кондиціонування з метою зменшення злежуваності за час їх зберігання і транспортування. Розрахунок рецептури (табл. 4.5) для отримання NPK-добрива марки 15:15:15 проводили відповідно методики, висвітленої вище (розділ 4.2).

Таблиця 4.5 – Розрахункові норми інгредієнтів для одержання 1 т NPK-добрива марки 15:15:15

Найменування інгредієнту	Марка N:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :K <sub>2</sub> O сировини	Маса, кг	Маса поживного компоненту, кг		
			N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
Амоній дигідро-гідроортофосфати	14,8:48:0	317,71	47,04	152,5	0
Амоній сульфат	20,8:0:0	361,6	75,21	0	0
Калій хлорид	0:0:60	254,17	0	0	152,5
Сечовина	45,5:0:0	66,52	30,26	0	0
РАЗОМ	15:15:15	1000	152,5	152,5	152,5

За цією методикою, добриво розглядається як синтезована суміш інгредієнтів: амоній сульфату ( $N = 20,8 \%$ ), калій хлориду ( $K_2O = 60 \%$ ), сечовини ( $N = 45,5 \%$ ) і дигідро- і гідроортофосфатамонійної пульпи, що в висушеному вигляді відповідає  $N:P_2O_5$  – добриву марки 14,8:48. З метою забезпечення певного запасу якості продукту за поживними елементами у розрахунку приймали, що вміст кожного поживного компонента дорівнює 15,25 %.

Екстраполяція технології NPK-добрива марки 15:15:15 на промислові апаратурні можливості і умови показала, що сечовину необхідно буде вводити в сульфодіамофосну пульпу - продукт амонізації суміші фосфатної та сульфатної кислот. Оскільки будь-які дані щодо закономірностей імовірної ретроградації амідного азоту у вказаному середовищі відсутні, виникла необхідність у постановці відповідних досліджень.

За розрахунковими нормами, наведеними в таблиці 4.5, приготували сульфодіамофосну пульпу. Для цього змішали 293,9 г діамонійфосфату, 374,96 г амоній сульфату з наважкою ЕФК, що містила 6,35 г у перерахунку на 100 %  $P_2O_5$ . Після введення у суміш 654 г води, суміш підігріли до 353 К. Густина одержаної сульфодіамофосної пульпи склала  $1290 \text{ кг/м}^3$ , вологість 49,1 %,  $pH = 6,2$ , масова частка  $N_{\text{амон.}}$  – 9,28 %. Після введення у пульпу 65,86 г сечовини одержали пульпоподібну суміш з вмістом 10,95 %  $N_{\text{заг.}}$ , у тому числі  $N_{\text{амон.}}$  – 9,03 % і  $N_{\text{амід.}}$  – 1,92 %. Отже частка амідного азоту склала 17,5 % від загальної маси азоту в пульпі. Одержану суміш підігрівали, підтримуючи температуру 353 К. Через 3600 с, 7200 с і  $10,8 \cdot 10^3$  с проби пульпи відбирали для аналізу. Крім того, через  $64,8 \cdot 10^3$  с після завершення підігріву пульпу аналізували додатково. У пробах пульпи нами встановлювались темпи зниження значення  $pH$  пульпи і зміни частки амідного азоту у складі загального азоту (рис. 4.9).

Як видно з рисунку 4.9 експериментально зафіксовано зниження значення  $pH$ . Це пояснюється нами зменшенням вмісту в пульпі амонійного азоту внаслідок часткового термороспаду  $(NH_4)_2HPO_4$ . Зафіксоване деяке підвищення частки амідного азоту в сульфодіамофосній пульпі пояснюється тим, що термогідроліз карбаміду не перебігає інтенсивно. Це дозволяє оптимістично припускати, що в

промислових умовах саме на цій стадії виробництва ретроградацію амідного азоту не слід очікувати.

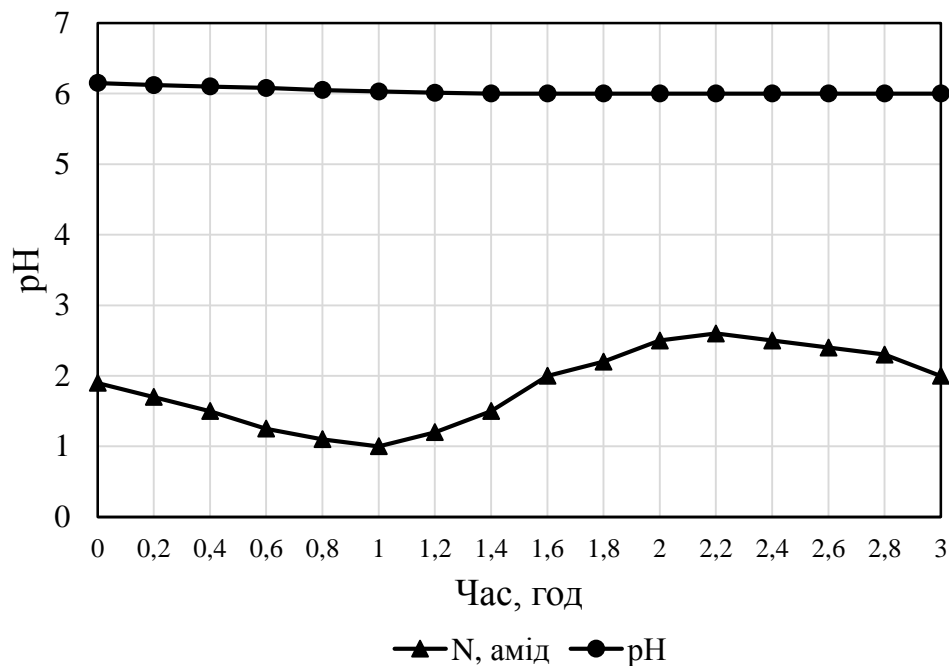


Рисунок 4.9 – Залежність зміни амідного азоту від часу висушування NP-пульпи

Припускаючи, що хлорид-іони можуть якимось негативно впливати на стабільність сечовини, нами перевірено поведінку сечовини в сульфодіамофосній пульпі, що містить КС1. У промислових випробуваннях технології отримання NPK-добрива марки 14:14:14 (розділ 7) нами були визначені масштаби надходження калій хлориду на стадію нейтралізації суміші кислот. Калій хлорид надходить у фосфатну кислоту й у випадку використання останньої як абсорбенту в системі мокрого пилогазоочищення сушильних газів. Маса цього надходження створювала в продуктах амонізації концентрацію  $K_2O$  близько 1 % – 1,2 %. Виходячи з саме цих даних, в лабораторному експерименті у сульфодіамофосну пульпу перед введенням сечовини подавали наважку калій хлориду у встановленій за промисловими даними кількості. Після введення всіх компонентів, включаючи сечовину, одержана пульпа мала наступні характеристики: густина пульпи  $1402 \text{ кг/м}^3$ , рН – 6,15, масова частка  $K_2O$  – 1,14 %,  $N_{\text{заг.}}$  – 14,6 %, у тому числі:  $N_{\text{амон.}}$  – 10,9 % і  $N_{\text{амід.}}$  – 3,7 %; масова

частка амідного азоту у складі загального азоту склала - 25,3 %. Одержану суміш підігрівали, підтримуючи температуру 363 К. За тригодинним експериментом відзначено підупарювання пульпи, внаслідок чого густина пульпи зросла з  $1402 \text{ кг/м}^3$  до  $1530 \text{ кг/м}^3$ . Нами встановлювались темпи зниження значення рН пульпи та зміни частки амідного азоту у складі загального азоту (рис. 4.10).

В процесі підупарювання рН дещо знизилося з 6,15 до 6,0 (за рахунок 10%-ї втрати  $\text{NH}_3$  з діамонійфосфату), проте в концентраційному відношенні вміст загального азоту практично залишався в межах  $14,6 \pm 0,65 \%$ , причому скільки-небудь помітного прояву гідролітичного розкладання сечовини не відмічено. Отже, в промисловому втіленні технології запас сечовини в системі повинен компенсувати його ретроградацію тільки на стадії висушування.

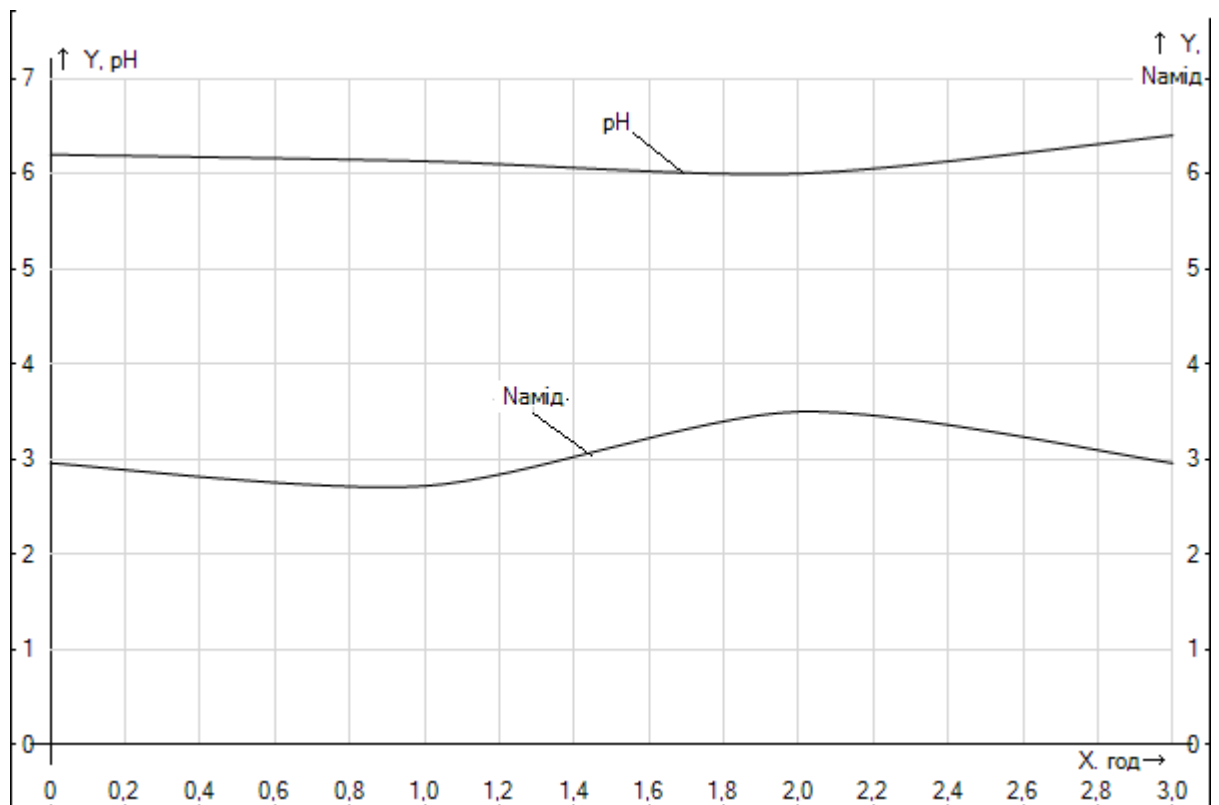


Рисунок 4.10 – Залежність зміни амідного азоту від часу висушування NPK-пульпи

За результатами досліджень рекомендується у пусковий період промислових випробувань технології NPK-добрива марки 15:15:15 на стадії приготування NP-

пульпи, що збагачена сечовиною, вводити останню на 10 % – 15 % більше кінцевої розрахункової потреби.

Після встановлення на малих лабораторних зразках вихідних речовин деяких властивостей NPK-добрива марки 15:15:15 особливостей ретроградації сечовини на окремих стадіях процесу, було проведено дослідження з укрупненим зразком гранульованого добрива, який отримали безпосередньо з суміші сульфатної та ортофосфатної кислот. Норми інгредієнтів було прийнято за даними таблиці 4.5. Відзначимо, що лабораторні досліди не зовсім адекватно моделюють промисловий процес нейтралізації, тому що замість газоподібного амоніаку (як це передбачається в промислових умовах) використовувалась амоніачна вода. Отже, з'являється додаткова вимушена операція - упарювання пульпи, що одержана після амонізації суміші кислот. Проте за вимушеного характеру цієї операції, дослідження особливостей її реалізації не є зайвим, оскільки і в промислових умовах проведення упарювання пульп не виключається.

У дослідженнях змішували 458,5 г сульфатної кислоти (в натурі) концентрацією 73,16 %  $H_2SO_4$  і 750 г (в натурі) розчину ЕФК концентрацією 27,04 %  $P_2O_5$  і 2,29 %  $SO_3$ . Густина одержаної суміші кислот склала  $1407 \text{ кг/м}^3$ , масові частки в суміші кислот  $P_2O_5$  – 17,8 %,  $SO_3$  заг – 22,98 %. Нейтралізацію суміші кислот проводили 25%-ою амоніачною водою. Для досягнення в суміші, що нейтралізується,  $pH = 4,7$ , витрачено  $1010 \text{ см}^3$  амоніачної води. За досягненням в пульпі  $pH = 6,95$  витрата амоніачної води склала  $1200 \text{ см}^3$ . Кількість введеного амоніаку з завершенням процесу нейтралізації до вказаного значення  $pH$  виявилась на 18 – 20 % вище за теоретично розраховану потребу. Амонізована пульпа мала густину  $1263 \text{ кг/м}^3$ . Оскільки в промислових умовах після амонізації суміші кислот газоподібним амоніаком густина пульпи знаходиться в межах  $1400 - 1450 \text{ кг/м}^3$ , то пульпу, що одержали в лабораторних умовах, упарювали за режимами кипіння протягом  $10,8 \cdot 10^3 \text{ с}$  до густини  $1430 \text{ кг/м}^3$ . Температура кипіння пульпи на завершальній стадії її упарювання складала 390 К. Кінцева упарена пульпа була рухома, мала густину  $1430 \text{ кг/м}^3$  і містила 12,98 %  $N_{\text{заг}}$  і 16,4 %  $P_2O_5$ .

На основі упареної пульпи проведені подальші етапи досліджень: отримання



НРК-суміші та її грануляція. Для цього до 902,4 г упареної пульпи додали спочатку 67,1 г сечовини. В'язкість НР-пульпи, яку було збагачено сечовиною, за температури 293 К склала 55 кПа·с. Потім в НР-пульпу додавали, за ретельного перемішування 246,65 г технічного калій хлориду. Після змішування було одержано густу малорухливу пульпу з густиною 1485 кг/м<sup>3</sup>. Склад НРК-пульпи такий: N<sub>заг.</sub> – 12,69 %; P<sub>2</sub>O<sub>5 заг.</sub> – 12,72 %; K<sub>2</sub>O – 12,32 %; H<sub>2</sub>O – 25,7 %. Вміст в пульпі основних поживних речовин практично однаковий з відношенням компонентів N:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:K<sub>2</sub>O ≈ 1:1:1.

Частину пульпи висушили за температури 353 К з наступною зміною складу: N<sub>заг.</sub> – 15,2 %; N<sub>амон</sub> – 11,8 %; N<sub>амід</sub> – 4,0 %; P<sub>2</sub>O<sub>5 заг.</sub> – 15,6 %; P<sub>2</sub>O<sub>5 в.р.</sub> – 14,8 %; K<sub>2</sub>O – 15,5 %; H<sub>2</sub>O – 1,8 % . Другу частину пульпи використовували в процесі грануляції з додатком ретуру: на 261,2 г пульпи ввели 157,1 г ретуру. В якості ретуру використовували подрібнений зразок промислової партії НРК- добрива такого складу: N<sub>заг.</sub> – 14,7 %; P<sub>2</sub>O<sub>5заг.</sub> – 13,55 %; K<sub>2</sub>O – 17,25 %; H<sub>2</sub>O – 2,34 % . Відношення маси ретуру до маси пульпи близько 0,6:1. Вологість суміші 16,9 %. Суміш гранулювалась незадовільно: на грануляторі формувались крупні гранули несферичної малиноподібної форми. Протягом висушування гранул за температури 353 К відмічалась деформація гранул і їх злипання. В той же час, склад висушеного продукту був задовільний: N<sub>заг.</sub> – 15,0 %; N<sub>амон</sub> – 11,2 %; N<sub>амід</sub> – 3,8 %; P<sub>2</sub>O<sub>5 заг.</sub> – 14,7 %; P<sub>2</sub>O<sub>5 засв.</sub> – 14,7 %; P<sub>2</sub>O<sub>5 в.р.</sub> – 12,67 %; K<sub>2</sub>O – 17,3 %; H<sub>2</sub>O – 2,13 %.

Цей продукт в подрібненому вигляді було використано як ретур в завершальному лабораторному досліді з отримання НРК-добрива у гранульованому вигляді. Особливість досліді, що описується, полягала в тому, що пульпу амонізованої суміші кислот випарювали не в режимі кипіння, а в режимі тривалої витримки в сушильній шафі за температури 378 К. Такий температурний режим істотно подовжив час підупарювання. Тільки через 57,6·10<sup>3</sup> с. пульпа мала густину 1470 кг/м<sup>3</sup>. За таким режимом концентрування пульпи не вдалося запобігти невеликій (3 % - ної) втрати амоніаку. Відмічено що, характеристики одержаної таким чином пульпи виявилися близькими до характеристик пульпи, яка одержана в режимі кипіння протягом 10,8·10<sup>3</sup> с (табл. 4.6).

Таблиця 4.6 – Характеристики сульфодіамофосної пульпи після концентрування

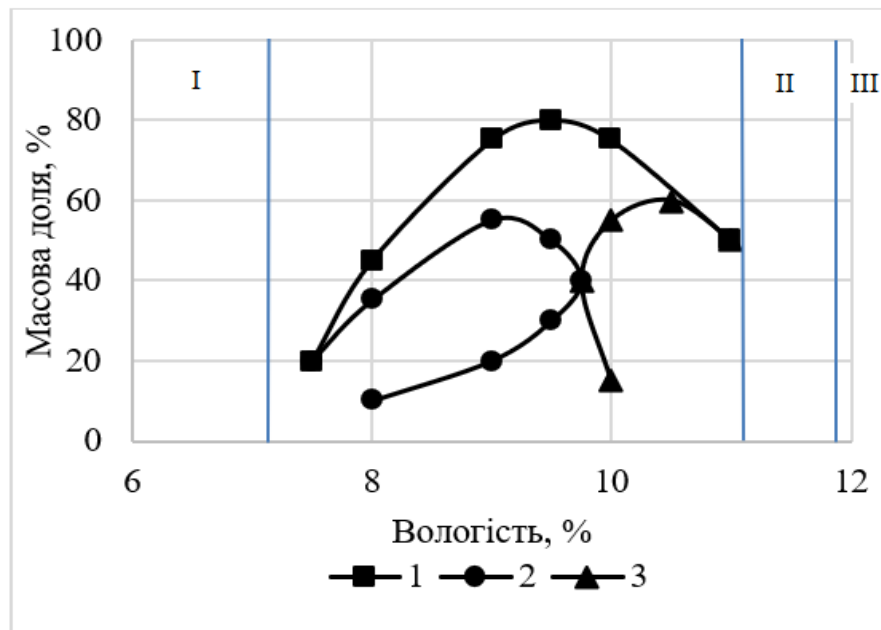
№ досліджу	Режим концентрування	Показник пульпи після концентрування					
		Густина, кг/м <sup>3</sup>	Значення рН	Масова частка компоненту в пульпі, %			
				P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	SO <sub>3</sub> , %	N <sub>амон.</sub> , %	Співвідношення N:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1	Кипіння пульпи (10,8·10 <sup>3</sup> с)	1430	4,95	16,48	26,0	12,98	0,78:1
2	Підупарка при 378 К (57,6·10 <sup>3</sup> с)	1470	5,03	16,7	22,88	12,5	0,75:1

Отже, визначено, що режим концентрування NP-пульпи практично не впливає на її кінцеві характеристики.

До 683,7 г NP-пульпи, що одержано шляхом підупарювання амонізованої суміші кислот, додали 95,33 г водної суспензії сечовини, що містить 57,2 г сечовини і 190,3 г калій хлориду, з формуванням суміші такого складу: N<sub>зар.</sub> – 13,2 %; P<sub>2</sub>O<sub>5зар.</sub> – 13,3 %, K<sub>2</sub>O – 13,4 %, H<sub>2</sub>O – 27,8 %. Масове співвідношення в NPK-пульпі N:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:K<sub>2</sub>O ≈ 1:1:1, що задовольняє нормативним вимогам.

Одержану NPK-пульпу використовували в дослідях з відпрацювання процесу грануляції в залежності від зміни вологості гранульованої маси. Вологість задавали шляхом зміни масового співвідношення пульпи та ретуру. За критерій ефективності процесу грануляції було прийнято вміст товарної фракції гранул (2-4 мм) в загальній масі грануляту.

З експериментальних даних, зображених на рисунку 4.11, випливає, що грануляцію методом окатування доцільно проводити за вологості суміші в межах 8-10 %. Так, в отриманому укрупненому зразку гранульованого NPK-добрива 15:15:15 із середньою вологістю 9,4 % масова частка гранул цільової фракції 2-4 мм становила 81 %. Відмічено, що маси гранул фракції 2-3 мм та фракції 3-4 мм є практично однаковими. Маса некондиційних гранул фракції понад 4 мм становила майже 15 %.



1 – цільова фракція 2–4 мм; 2 – фракція від 2 до 3 мм; 3 – фракція від 3 до 4 мм;  
 I – зона нестабільної грануляції та саморуйнування гранул; II – зона формування макрогранул (> 6мм); III – зона повного порушення процесу грануляції

Рисунок 4.11 – Залежність масової частки товарної фракції гранул від вологості суміші

Упарену NPK-пульпу (356 г) гранулювали з 702 г ретур, тобто в гранулятор надходила суміш із масовим відношенням ретур : пульпа  $\approx$  2:1. Вологість гранульованої маси – 9,4 %. Гранули висушували за температури 353 К протягом  $21,6 \cdot 10^3$  с . Висушені гранули класифікували і фракцію гранул з розміром від 2 до 4 мм виділяли як товарну фракцію готового продукту. Характеристики готового гранульованого NPK-добрива наведені в таблиці 4.7.

Таблиця 4.7 – Склад гранульованого NPK-добрива марки 15:15:15

Найменування проби	Масова частина компоненту в продукті, %								
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> заг	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> засв	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> л.р.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в.р.	N <sub>заг</sub>	N <sub>амон</sub>	N <sub>амід</sub>	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
Гранульоване NPK-добриво марки 15:15:15	15,25	15,25	15,25	14,4	15,0	11,2	3,8	15,5	1,4

Продукт характеризувався такими фізичними показниками: статична міцність

продукту, МПа (кгс/см<sup>2</sup>) – 3,5 (35,2); рН 10%-ої суспензії готового продукту – 5,35 од. Таким чином, достовірно доведено, що використання сечовини у формі суспензії не привнесе в технологічний процес принципових труднощів, за винятком деякого підвищення ретурності на стадії гранулювання. Вміст N<sub>заг.</sub> в кінцевому продукті був на 0,14 % нижче теоретично очікуваного, що пояснюється втратами азоту в процесі висушування.

Використання в укрупнених за масштабом дослідах водної суспензії замість порошкоподібної сечовини обумовлено намаганням наблизити експерименти до умов майбутньої технології NPK-добрива марки 15:15:15. Раціональна концентрація сечовини у водній суспензії складає 60 %. Одержана суміш є однофазною з температурою 373 К. Охолоджена до 303 К система була рухомою суспензією. Після охолодження до 283 К суспензія залишалась рухомою.

На підставі проведених досліджень розраховані витратні норми сировини і енергоресурсів на 1 т NPK-добрива марки 15:15:15.

#### **4.4 Розробка гнучкої екологічно безпечної технологічної схеми одержання гранульованого NPK- добрива**

Аналіз результатів експериментальних досліджень та проведених науково-дослідних робіт щодо одержання складних фосфоровмісних добрив на основі ЕФК із алжирських фосфоритів дозволив розробити принципи реконструкції технологічної схеми виробництва амофосу для створення гнучкої технологічної схеми одержання складних NP та NPK добрив з можливістю регулювання співвідношення поживних речовин [34]. Особливістю пропозиції є попередня подача ЕФК на абсорбер для вловлювання газоподібного амоніаку. Потім кислота, що збагачена азотовмісними сполуками, направляється в змішувач кислот, куди подається також сульфатна кислота. Амонізація суміші кислот відбувається в два ступеня. Амонізована пульпа змішується з сечовиною. Пульпу, що збагачена сечовиною, спрямовують в апарат БГС для грануляції та сушіння. В гранулятор разом із зовнішнім ретуром дозують кристалічний калій хлорид. Суміш компонентів

гранулюють, сушать та спрямовують на класифікацію, а потім на склад. Запропонована технологічна схема наведена на рисунку 4.12.

Запропонована технологічна схема дозволяє організувати випуск широкої номенклатури складних NPK добрив шляхом коригування витратних норм сировини.

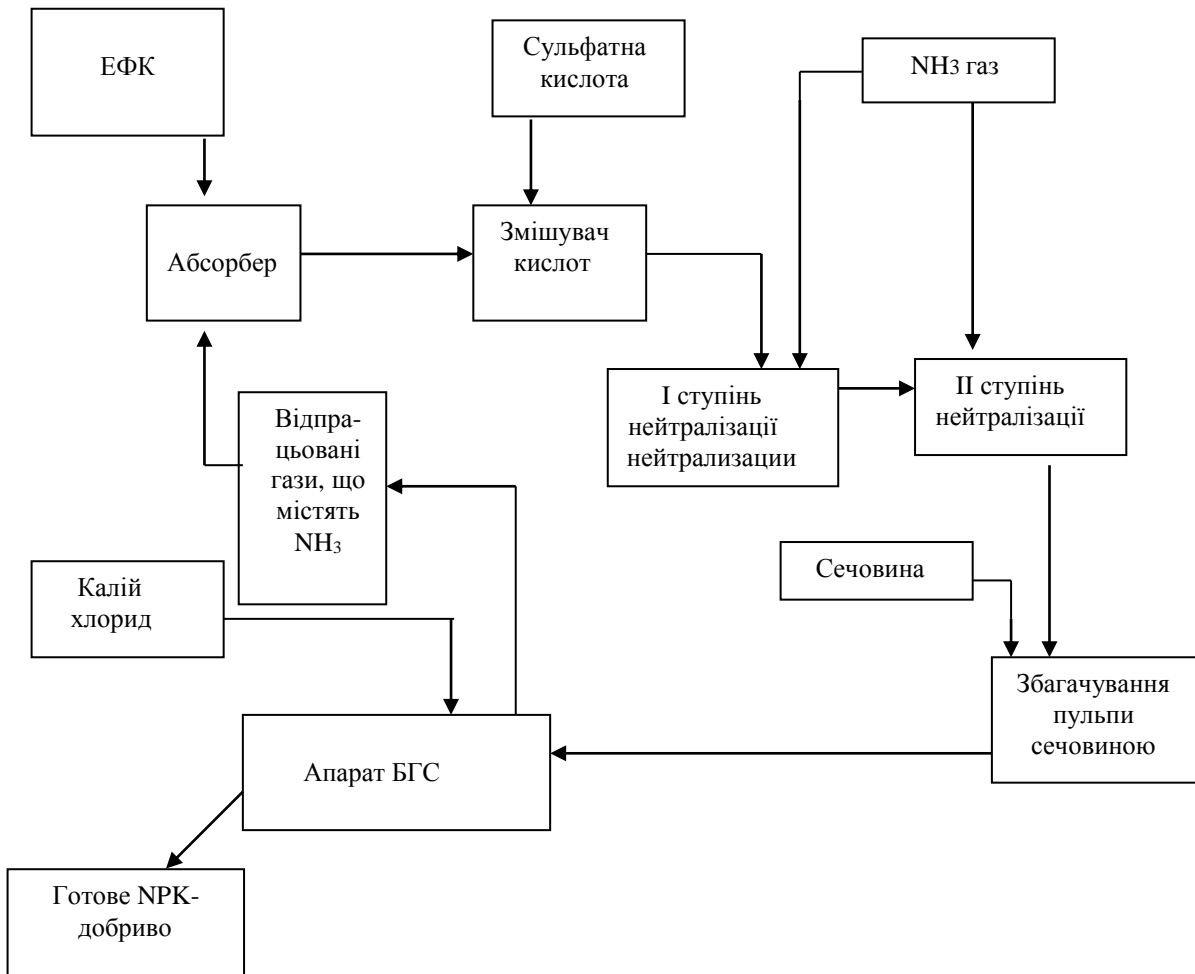


Рисунок 4.12 – Гнучка технологічна схема одержання складних мінеральних добрив

#### 4.5. Одержання екологічно безпечних гуміфікованих органо-мінеральних добрив

В практиці одержання гуміфікованих ОМД, частіше за все, реалізуються шляхом рівномірного введення та розподілу гумінових сполук в мінеральному

добриві в ході технологічного процесу одержання останнього. Відпрацьовуються і методи внесення гуматів в добрива шляхом створення гумінової оболонки на гранулах типових добрив [215].

Для обґрунтування технології мінерального добрива з додатком гумату натрію потрібно було вирішити такі завдання:

1. Визначити надійні сировинні ресурси технології, дослідити і науково обґрунтувати закономірності перебігу відповідних процесів, покладених в її основу, створити і провести апробацію установки одержання, збереження та дозування гумату натрію.

2. Обґрунтувати апаратурне оформлення технології одержання розчину гумату натрію.

3. Розробити проектні рішення з розміщення в цеху амонізованого суперфосфату установки одержання, зберігання та дозування гумату натрію.

4. Провести дослідно-промислові випробування розробленої технології з одержанням дослідної партії добрива з добавкою гумату натрію.

Запланована робота мала за мету практично вперше вирішити проблему обґрунтування функціонального зв'язку стадії активізації гумінових сполук торфу з виготовленням активованого торфу з технологічною лінією виробництва амонізованого суперфосфату продуктивністю до 15 т/год продукту в натурі. Для вибору та обґрунтування технології одержання гумату натрію нами проведено ряд попередніх тестових дослідів з інтенсивним масообмінним апаратом – кавітатором [216]. У такому апараті можуть бути створені тонкі емульсії і суспензії на основі водного розчину луку та органічних речовин рослинного походження. Аналіз результатів тестових дослідів, які проведені з застосуванням ротаційного кавітатора, показав перспективність зазначеного методу для одержання кондиційного концентрату гумату натрію в процесі лужної обробки торфу. Попередніми дослідженнями підтверджено, що за рахунок кавітаційного ефекту поблизу поверхні турбіни кавітатора створюються високоенергетичні гідродинамічні умови для виникнення, росту й схлопування парогазових бульбашок на поверхні твердих частинок торфу [217]. В процесі схлопування пухирця виникає гідродинамічний

удар з короткочасним підвищенням тиску, який в сотні разів перевищує атмосферний. Кумулятивний струмінь в момент схлопування пухирця вдаряючись до поверхні твердої частинки торфу поводитья як тверде тіло й руйнує вказані частинки [217]. Руйнування твердих часток торфу, вочевидь, до субмікронних розмірів, істотно підвищує площу контакту твердих частинок та рідини і створює метастабільну дисперсійну систему [218, 219]. Крім того, кавітаційні явища супроводжуються й короткочасним локальним підвищенням температури [217, 220], що сприяє прискореному перебіганню ряду хімічних перетворень (окислювально-гідролітичній деструкції) матеріалу сировини [221].

#### **4.5.1 Експериментальні дослідження процесу одержання суспензії гумату натрію**

Експериментальні дослідження з можливості одержання гуматів натрію за допомогою механічного кавітатора і визначення оптимальних параметрів процесу проведені у відповідності до методики, що викладена в розділі 2.7.2. Експерименти проводились з низинним торфом з такими характеристиками: насипна маса – 0,56 кг/дм<sup>3</sup>; рН (10 % розчину) – 7,0; масова частка Н<sub>2</sub>О – 70,2 %; масова частка в сухій речовині залишку торфу, нерозчинного в НСl – 19,8 %; масова частка в сухій речовині торфу органічних речовин – 10 %. Ситовий аналіз вихідного торфу наведено в таблиці 4.8.

Таблиця 4.8 – Ситовий аналіз вихідного торфу

Розмір частки	Масова частка, %
більше 10 мм	24,8
від 5 мм до 10 мм	17
від 4 до 5 мм	6,2
від 3 до 4 мм	6,2
від 2 до 3 мм	10,7
від 1 до 2 мм	25,2
менше 1 мм	9,9

Фракція найбільших за розмірами частинок вихідного торфу містила кореневі волокна і подовжені фрагменти чагарників.

Результати досліджень цієї серії експериментів представлені в таблиці 4.9. Згідно ТУ У 24.1-00191129-010-2002 [222], масова частка гуматів у сухій речовині готового продукту повинна становити  $30 \pm 3$  %.

В лабораторних дослідженнях, які проведені із використанням описаного зразка торфу, за умови введення 2,72 г 100 % NaOH на 100 г торфу були отримані продукти, які містили від 20 % до 29,5 % гумату натрію. Умови дослідів забезпечували необхідний рівень активації й вилуговування гумінових сполук з торфу. Для більш глибокої активації гуматів необхідно збільшувати витрату натрій гідроксиду. Одночасно для підвищення транспортабельності суспензії необхідно підвищити витрату води на одиницю маси торфу. У ході досліджень було встановлено, що торф погано змочується лугом і визначення вологості суспензії торфу було запропоновано виразити через співвідношення маси сухої речовини торфу до загальної маси води  $M_{\text{сух.}}:M_{\text{вод.}}$ . Для збільшення рухливості суспензії торфу в ході дослідів було збільшене співвідношення  $M_{\text{сух.}}:M_{\text{вод.}}$  і визначене його оптимальне значення. Також було прийняте рішення про окреме приготування розчину натрій гідроксиду і суспензії торфу. Підвищення температури розчину натрій гідроксиду позитивно впливає на процес вилучення гумату натрію. Для оцінки якості подрібнення торфу в процесі кавітації одержана рухлива маса суспензії була пропущена через набір сит із круглими отворами розміром 0,2, 0,5, 1, 2 та 5 мм (рис. 4.13).

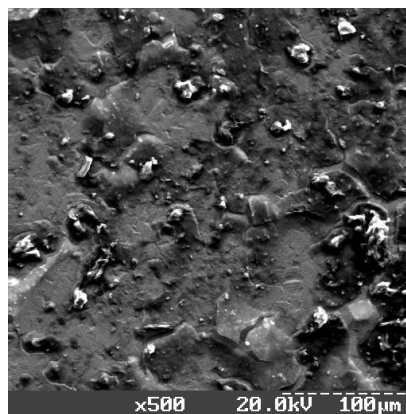


Рисунок 4.13 – Електронна фотографія гумату натрію (збільшення 500)



Таблиця 4.9 – Результати досліджень одержання гумату натрію в кавітаторі

№ досліду	Компонент, кг			% NaOH по відношенню до вмісту органічних речовин	Характеристика продукту					
	Торф, кг	NaOH 100 %, КК	H <sub>2</sub> O, кг		Питома вага г/см <sup>3</sup>	В'язкість 100 см <sup>3</sup> /сек.	H <sub>2</sub> O, %	Гумати, %	pH	Примітка
1	0,1	0,0689	0,60				73,45	39,9	12,05	
2	34,88	0,370	39,75	10	0,996	Дуже густа	86,25	14	10	Кавітатор (без циркуляції)
3	7	0,110	15	15,7	0,976	7,5 (t =23 °C) 5,9 (t =50 °C)	90,3	25	10,8	Кавітатор (циркуляція 5 хв.)
4	7	0,220	15	31,4	0,990	58 (t =23 °C) 16 (t =50 °C)	89,5	27,9	11,65	Кавітатор (циркуляція 5 хв.)
5	7	0,330	15	47,1	0,980	80 (t =23 °C) 18 (t =50 °C)	88,9	28,5	12,0	Кавітатор (циркуляція 5 хв.)
6	7	0,220	15	31,4	0,980	45 (t =23 °C) 20 (t =50 °C)	88,8	28,3	11,65	Кавітатор (циркуляція 5 хв.)
7	7	0,220	15	31,4	0,978	50 (t =23 °C) 16 (t =50 °C)	88,77	28,0	11,6	Кавітатор (циркуляція 10 хв.) Об'єм гумату збільшився

Тільки на ситі з отворами 0,5 мм зафіксований невеликий залишок часток торфу. У ході досліджень було відзначене збільшення в'язкості суспензії гумату натрію у випадку підвищення витрати лугу і її зниження у випадку підвищення температури води на розчинення лугу. Параметри реалізації досліду 7 можна прийняти за оптимальні.

Збільшення часу знаходження в кавітаторі суміші розчину лугу і суспензії торфу (більше 10 хв.) не приводить до підвищення вмісту гумату натрію в одержаному продукті.

Як показали досліди, застосування кавітатора як основного агрегату у технологічному процесі активації гумінових сполук торфу сприяє одержанню однорідної суспензії торфу в лужній воді. Аналізи суспензії (табл. 4.9) показали, що в кавітаторі дійсно швидко досягається певний рівень вмісту гуматів [216], причому цей рівень за своїм значенням близький до тих даних, які повідомляються в літературних джерелах. Таким чином, у кавітаторі в процесі активації гумінових сполук істотної деградації гуматів не виявлено. Технічне рішення з одержання комплексного органо-мінерального добрива захищене корисною моделлю № 57307 [12]. На гумат натрію розроблені технічні умови ТУ У 20.1 – 14005076 – 077:2016 «Концентрат торф'яний». Розроблена технологія з позитивним результатом також апробована для одержання гуматів калію та кальцію, має певні відмінності і може бути застосована у виробництві після проведення біологічних випробувань.

#### **4.5.2 Розробка екологічно безпечної технології одержання органо-мінерального добрива з добавкою гумату натрію**

Експериментальні дослідження з одержання амонізованого суперфосфату з добавкою гумату натрію проведені на основі технології одержання цього продукту. Попередніми дослідями було визначено, що введення водного розчину гумату натрію доцільно проводити на стадії приготування амонізованої пульпи. Кількість гумату натрію в дослідях приймалась від 0,5 до 1,2 % від маси добрива. Результати аналізу амонізованої пульпи до і після введення водного гумату натрію представлені в таблиці 4.10.

Таблиця 4.10 – Результати аналізу нейтралізованої суперфосфатної пульпи

Найменування показника	До введення гумату натрію	Після введення гумату натрію
N <sub>амон</sub> , %	1,8	1,8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> заг., %	11,2	11,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> засв., %	11,0	10,8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> вільн., %	1,9	1,2
H <sub>2</sub> O <sub>заг.</sub> , %	46,5	45,7
SO <sub>3</sub> , %	13,9	14,0
Питома вага, г/см <sup>3</sup>	1,53	1,52
Гумати натрію, %	-	0,8
Масове співвідношення P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : SO <sub>3</sub>	0,8	0,78

Наведені в таблиці 4.10 дані свідчать, що суттєвої зміни параметрів амонізованої пульпи не відбувається і сумісна пульпа може бути в подальшому переробленою. Дослідження процесу грануляції та сушки амонізованого суперфосфату показали відсутність зміни реології пульпи в процесі розпилювання та якісних показників одержаного продукту. Результати хімічного аналізу одержаного продукту за своїми основними показниками відповідають ТУ У 14005076.048 – 97 «Суперфосфат гранулированный из фосфорита зарубежного» марки 4:19 і представлені в таблиці 4.11.

Таблиця 4.11 – Результати аналізу суперфосфату амонізованого з добавкою гумату натрію

Найменування показника	Норма за ТУ У 14005076.048-97	З добавкою гумату натрію
1	2	3
N <sub>амон</sub> , %	4 ± 1	3,8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> заг., %	не нормується	20,4

Кінець таблиці 4.11

1	2	3
$P_2O_5$ засв, %, не менше	19,0	19,9
$P_2O_5$ вільн, %, не більше	3,0	1,8
$H_2O$ заг, %, не більше	3,0	2,2
Питома вага, г/см <sup>3</sup>	1,53	1,52
Гумати натрію, %	-	0,8
Статична міцність, МПа, не менше	3	2,87

### Висновки та узагальнення до розділу 4

1. Вперше запропоновано, досліджено і впроваджено екологічно безпечну технологію одержання амофосу на основі алжирських фосфоритів. Доведено, що для отримання товарного амофосу (вміст N – 12 % і  $P_2O_5$  – 52 %) амонізацію ЕФК необхідно вести до значення рН = (4,55÷4,65) із молярним співвідношенням  $NH_3$ :  $H_3PO_4$  = (1,2-1,3) : 1, а граничну температуру сушіння амонізованої пульпи підтримувати не вище (378 К), що зменшить розклад термонестабільного  $(NH_4)_2HPO_4$  в новоствореній амофосній пульпі і кількість амоніаку, що надходить в систему абсорбції.

2. За результатами досліджень встановлені особливості масштабу та закономірностей виділення флуору за запропонованим режимом одержання амофосу з алжирських фосфоритів. Зокрема, за відмінним від технології ЕФК на основі Хібінських апатитових концентратів співвідношення F :  $P_2O_5$ , надходження F, надмірним вмістом  $NH_3$  в сушильних газах призводить до коригування роботи очисних систем.

3. Обґрунтовано і експериментально доведено, що отримання урівноваженого NPK-добрива на основі ЕФК з алжирського фосфориту марки 14:14:14 можливе на основі амонійно-фосфатного комплексу, близького до складу амоній гідроортофосфату  $(NH_4)_2HPO_4$ , з введенням підвищеної кількості сульфатної

кислоти, що дозволяє зменшити витрати амоніаку для забезпечення планованої концентрації азоту та знизити викиди цього газу при сушінні грануляту.

4. Розрахунковим та експериментальним шляхами доведено можливість використання  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  в якості добавки до фосфатів і сульфатів  $\text{NH}_4$  в технології концентрованих складних добрив марки 15:15:15 на основі переробки сульфодіамофосної пульпи. Дослідженнями визначено, що ретроградація амідного азоту в сульфодіамофосній пульпі і аналогічній пульпі, що містить до 1-2 %  $\text{K}_2\text{O}$ , однозначно відсутня. Ретроградація сечовини проявляє себе на стадії сушіння, де зафіксовані втрати сечовини в кількості не більше 10 % від всієї маси добавки сечовини, що вводиться.

5. На основі проведених науково-дослідних робіт з одержання складних фосфоровмісних добрив на основі ЕФК розроблені принципи реконструкції технологічної схеми виробництва амофосу у напрямку створення гнучкої технологічної схеми складних NP та NPK добрив, особливістю якої є попередня подача ЕФК на абсорбер для вловлювання газоподібного амоніаку, що підвищує рівень екологічної безпеки виробництва.

6. Розроблено теоретичні основи і технологічні закономірності реалізації принципово нової технології одержання баластних ГР з торфу в апараті інтенсивної дії, в якості екологічно безпечної добавки до складу мінеральних добрив.

7. За результатами досліджень впливу технологічних параметрів одержання екологічно безпечного суперфосфату амонізованого з добавкою гумату натрію встановлено, що процес одержання ОМД може бути реалізований в промислових умовах без суттєвої зміни технології.

Основні наукові та практичні результати, представлені у цьому розділі, в повній мірі знайшли своє відображення в публікаціях автора [2, 6, 7, 8, 12, 18, 19, 30, 32, 73, 203].

## РОЗДІЛ 5

### РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ФОСФОРОВМІСНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРІВ БЕЗКИСЛОТНИМ МЕТОДОМ

До позитивних якостей вітчизняних фосфоритів слід віднести вміст у ряді випадків в їх складі глауконіту, що містить калій, та високу екологічну чистоту за рахунок низького вмісту в них кадмію, плюмбуму та арсену, а також і низького рівня радіоактивності, що з екологічної точки зору дозволяє застосовувати їх без обмежень. Разом з тим невисокий вміст в концентратах  $P_2O_5$  заг та висока дисперсність борошна суттєво знижують комерційну вартість такого добрива. За результатами дослідно-промислових випробувань застосування у виробництві ЕФК фосфоритів вітчизняних та закордонних родовищ було визначено, що залучення у виробництво фосфатної сировини з  $P_2O_5$  заг менше 24 % є економічно недоцільним. Підвищити агрохімічну вартість такого типу фосфоритів доцільно шляхом гранулювання та модифікування їх іншими поживними для рослин речовинами.

#### **5.1. Розробка технології одержання екологічно доцільних NP-добрив безкислотним методом**

З метою залучення в виробництво українських зернистих фосфоритів проведені дослідження з агломерації зразків фосфоритового борошна розчинами амоній сульфату з одержанням добрива марки NP. Дана пропозиція ґрунтується на основі проведених досліджень щодо розробки способу агломерації порошкоподібного амоній сульфату. Спосіб захищений патентом на корисну модель [9]. При розробці технології агломерації амоній сульфату була визначена необхідність подрібнення часток амоній сульфату до розмірів не більше 0,3 мм та оцінено в'язучі властивості розчину амоній сульфату. Дослідженнями встановлено, що розчин амоній сульфату має в'язучі властивості в широкому діапазоні концентрацій: від 1 до 37 %, при цьому температуру води потрібно підтримувати

(323-358) К. Постановка дослідів з одержання гранульованих форм добрив напівсухим способом проводилась за такою методикою. В змішувачі змішувались сухі наважки фосфоритного борошна та азотного добрива. Частину азотного добрива направляли на розчинення для приготування пластифікатора. Потім в змішувач подавалась частина пластифікатора і перемішувалася з сухими компонентами. Волога маса дозувалася на тарілчастий гранулятор і, за необхідності, додатково через гідравлічну форсунку на таріль подавався пластифікатор. Після початку гранулоутворення подачу пластифікатора зупиняли. Гранулятор зупиняли, коли вся суміш була згранульована. Вологий гранулят розсівали на ситах з розміром комірок 1 мм та 5 мм і сушили в статичних умовах. Товарну фракцію передавали на хімічний аналіз та визначення фізико-механічних характеристик. В якості пластифікатора в процесі агломерації фосфоритового борошна використовували пульпу амоній сульфату такої характеристики: густина пульпи –  $1287 \text{ кг/м}^3$ ; масова доля азоту в пульпі – 12,1 %; масова доля  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 57,04 \%$ .

Процес агломерації фосфоритового борошна потребує в першу чергу визначення оптимального ступеня подрібнення сировини. З позицій відомої технології [223], якісному процесу агломерації фосфоритового борошна сприяє відсутність у ньому часток з розмірами більше 0,4 мм. Саме таким характеристикам відповідає фосфоритне борошно ряду українських родовищ (Волинське, Ратнівське), які і були використані в якості модельної речовини.

У відповідності до методики, яка викладена в розділі 2.6.3, проведені дослідження процесу агломерації з визначенням залежності міцності гранул від дисперсного складу сировини. Окатування агломератів проводилося в інтервалі вологості шихти (9-11) %. Хімічний та гранулометричний склад досліджуваних зразків фосфоритового борошна представлений в таблиці 5.1.

Для агломерації використовували волинський концентрат різного гранулометричного складу: вихідний – зразок 1; фракція менша 0,2 мм – зразок 2; фракція менша 0,1 мм – зразок 3. За результатами експерименту можна відмітити, що процес агломерації відбувався у всіх випадках, але більш якісно у першому випадку. Зразки 2 та 3 потребували більше часу на рівномірне зволоження борошна.

Таблиця 5.1 – Хімічний і гранулометричний склад досліджуваних зразків українських фосфоритів

Найменування показника і одиниця вимірювання	Найменування фосфориту	
	Волинський	Ратнівський
1 Масова доля загальних фосфатів в перерахунку на $P_2O_5$ , %	35,4	12,8
2 Масова частка засвоюваних фосфатів в перерахунку на $P_2O_{5засв.}$ , %	17,8	10,3
3 Масова частка води, %	0,9	0,2
4 Масова частка кадмію, мг/кг	0,5	0,3
5 Масова частка плюмбуму, мг/кг	99,5	9,5
6 Масова частка арсену, мг/кг	1,4	3,0
7 Гранулометричний склад:		
більше 5 мм, %	-	-
більше 3 мм, %	-	-
більше 2 мм, %	-	-
більше 1,0 мм, %	0,03	0,01
більше 0,63 мм, %	0,06	0,02
більше 0,4 мм, %	23,7	0,03
більше 0,315 мм, %	12,4	0,03
більше 0,2 мм, %	24,2	18,9
більше 0,1 мм, %	24,2	32,7
більше 0,05 мм, %	12,2	20,7
менше 0,05 мм, %	2,6	27,4

В процесі грануляції методом агломерації відбуваються тільки фізико-механічні процеси. В таблиці 5.2 наведено хімічний склад зразків азотно-фосфорного добрива, які одержані методом агломерації.



Таблиця 5.2 – Фізико-хімічний склад зразків гранульованого NP-добрива одержаного з Волинського фосфоритового борошна

Найменування показника і одиниця вимірювання	Номер зразка		
	1	2	3
1 Масова частка загального азоту, %	2,5	2,1	2,4
2 Масова частка загальних фосфатів в перерахунку на $P_2O_5$ заг., %	31,3	32,1	31,6
3 Масова частка засвоюваних фосфатів в перерахунку на $P_2O_5$ засв., %	16,4	17,8	17,6
4 Співвідношення масової частки $P_2O_5$ засв. до масової частки $P_2O_5$ заг., %	52,4	55,3	55,8
5 Статична міцність гранул, МПа	3,07	2,68	1,42

Як свідчать дані таблиці 5.2 одержаний продукт марки NP – 2:31 містить 2 % N та 31 %  $P_2O_5$  заг і має високу міцність гранул не залежно від вихідного дисперсного складу фосфоритового борошна. Разом з тим, полідисперсний склад вихідного борошна у зразку 1 дозволяє одержувати гранули більшої статичної міцності, що дозволяє зробити висновок про доцільність розмелу фосфоритового борошна тільки до фракції менш 0,4 мм. Тонкодисперсний склад зразка 3 потребує більшої кількості вологи для початкового зволоження шихти та точного підтримання параметрів ведення процесу агломерації.

З метою перевірки отриманих результатів, на умовах попереднього дослід, були проведені дослідження з агломерації фосфоритового борошна Ратнівського родовища. Ратнівський фосфорит за гранулометричним складом представлений полідисперсною фракцією менше 0,315 мм. В таблиці 5.3 представлений аналіз одержаного добрива. Дані таблиці 5.3 свідчать, що запропонований варіант технології може бути реалізований також на інших видах фосфоритового борошна, але невисокий вміст  $P_2O_5$  в добриві потребує покращення його споживчої цінності.

Таблиця 5.3 – Фізико-хімічний склад зразків гранульованого NP-добрива одержаного з Ратнівського фосфоритового борошна

Найменування показника і одиниця вимірювання	Результат аналізу
1 Масова частка загального азоту, %	1,6
2 Масова частка загальних фосфатів в перерахунку на P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> заг., %	10,45
3 Статична міцність гранул, МПа	2,1

У відповідності до методики, що викладена в розділі 2.6.3, були проведені дослідження процесу агломерації з визначенням залежності міцності гранул від вологості шихти в інтервалі (8 – 18) %. Дослідження проводились на зразках Брянського фосфоритового борошна, яке за своїми фізико-хімічними показниками є аналогом високозбагаченого Ново-Амвросіївського фосфоритового борошна, випуск якого налагодило ЗАТ «АГРОФОС» [63]. Хімічний та гранулометричний склад досліджуваного зразка фосфоритового борошна представлений в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4 – Хімічний і гранулометричний склад досліджуваних зразків брянських фосфоритів

Найменування показника і одиниця вимірювання	Результат аналізу
1	2
1 Масова частка загальних фосфатів в перерахунку на P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	17,4
2 Масова частка води, %	1,2
3 Масова частка кадмію, мг/кг	менше 0,5
4 Масова частка плюмбуму, мг/кг	4,9
5 Масова частка арсену, мг/кг	5,5
6 Гранулометричний склад:	
більше 0,1 мм, %	68,5

Кінець таблиці 5.4

1	2
більше 0,063 мм, %	7,1
менше 0,063 мм, %	24,2

Результати досліджень представлені на рисунку 5.1.

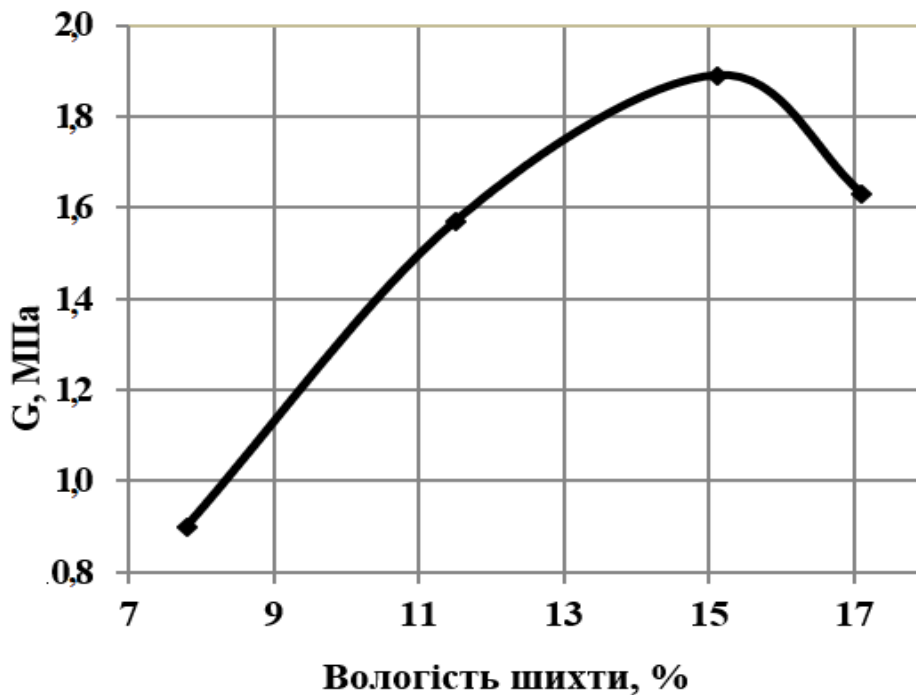


Рисунок 5.1 – Залежність міцності гранул фосфориту від вологості шихти

Аналіз представлених на рисунку 5.1 даних показує, що залежність має екстремальний характер. Для одержання гранул міцністю більше 1 МПа з фосфоритового борошна такого дисперсного складу можна рекомендувати вологість (11 – 13) %.

Іншим важливим показником гранульованого фосфоритового борошна є вихід товарної фракції при агломерації. Проведені досліди на умовах попередніх значень вологості шихти показують, що вихід товарної фракції (1 – 4) мм має найбільше значення при вологості шихти 15 %. (табл. 5.5).

Таблиця 5.5 – Вихід товарної фракції NP-добрива марки 2:16

Найменування показника	Номер досліду							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Вологість, %	8	10	11	11	11,5	14	15	17
Вихід товарної фракції 1-4 мм, %	57	54	66	61,5	66	68	71,5	63,5
Міцність гранул, МПа	1,15	1,27	1,36	1,46	1,50	1,52	1,89	1,27

Разом з тим, у межах визначених оптимальних значень вологості шихти можна стало отримувати вихід товарної фракції більше 50 %, що для ретурної схеми одержання добрив є цілком достатнім.

## **5.2 Розробка технології одержання екологічно доцільних РК-добрив безкислотним методом**

Відомо, що високий вміст  $P_2O_5$  засв в фосфоритному борошні дозволяє використовувати його як самостійне добриво. Разом з тим, як показано Прянишніковим Д. Н. [224], підвищення ефективності такого добрива можливе за умови спільного внесення з фізіологічно кислими добривами, якими є калійні. В умовах мінімальних енерговитрат технологію грануляції можна провести шляхом агломерації порошкоподібних матеріалів в внесенням в їх склад вологого пластифікатора. Попередніми дослідями встановлено, що технологічний процес агломерації порошкоподібних добрив відбувається за вологості суміші (8 – 15) %, що значно менше, ніж вологість пульп, і вмісті дрібних часток фосфориту розміром менш 0,071 мм не менше 30 % та відсутності часток розміром більше 0,4 мм. Таким чином можна суттєво зменшити теплове забруднення навколишнього середовища. Особливістю технології отримання фосфорно-калійних добрив є напівсухий метод гранулювання, за якого фосфоритне борошно гранулюється за допомогою пластифікатора на основі сполук калію. Технічне рішення щодо розробки способу

агломерації порошкоподібного калій хлориду, згідно, патенту на корисну модель [225], полягає в попередньому змішуванні порошку калій хлориду з 25 % водним розчином калій хлориду з подальшою подачею зволоженої суміші в гранулятор. При розробці технології агломерації калій хлориду була визначена необхідність його подрібнення до розмірів не більше 0,4 мм та визначена температура водного розчину пластифікатора, яка дорівнювала 328 К. Процес отримання гранульованого фосфорно-калійного добрива в цілому складається з таких стадій: змішування компонентів, грануляції та сушіння. Одержання фосфорно-калійного добрива опрацьовувалось на модельних зразках фосфоритового борошна Єгор'ївського родовища з вмістом  $P_2O_5$  не менше 20 % та калій хлориду з вмістом  $K_2O$  більше 40 % та вмістом  $MgCl_2$  в перерахунку на  $MgO$  – 4,1 %. В якості пластифікатора застосовувався водний розчин калій хлориду. Гранулометричний склад калій хлориду представлений в таблиці 5.6.

Таблиця 5.6 – Гранулометрична характеристика калій хлориду

Найменування показника і одиниця вимірювання	Результат аналізу
Гранулометричний склад:	
більше 0,4 мм, %	відсутній
від 0,2 до 0,4 мм, %	34,3
від 0,1 до 0,2 мм, %	28,1
від 0,071 до 0,1 мм, %	6,4
менше 0,1 мм, %	31,2

Гранулометричний склад фосфоритового борошна представлений в таблиці 5.7.

Оскільки гранулометричні характеристики задовольняли вимогам до розміру часток сировини, менш 0,4 мм, то додатковий помел компонентів не проводився.

Таблиця 5.7 – Гранулометрична характеристика фосфоритового борошна

Найменування показника і одиниця вимірювання	Результат аналізу
Гранулометричний склад:	
більше 0,63 мм, %	відсутній
від 0,315 до 0,63 мм, %	2,9
від 0,2 до 0,315 мм, %	10,8
від 0,1 до 0,2 мм, %	29,8
від 0,063 до 0,1 мм, %	23,6
менше 0,063 мм, %	33,7

Згідно методики, що викладена в розділі 2.6.3, були проведені дослідження процесу агломерації суміші фосфоритового борошна з порошкоподібним калій хлоридом розчином калій хлориду із визначенням залежності міцності гранул від концентрації розчину калій хлориду. Результати досліджень щодо агломерації фосфоритового борошна пластифікатором на основі калій хлориду зведені в таблиці 5.8.

Таблиця 5.8 – Результати досліджень одержання РК-добрива методом агломерації фосфоритового борошна та калій хлориду

№ п/п	Пластифікатор (водний розчин калій хлориду)	Вологість шихти	Вміст K <sub>2</sub> O, %	Вміст P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	Міцність гранул, МПа
1	20%	14,0	13,0	13,4	1,1
2	21%	14,5	12,8	13	0,41
3	22%	14,6	13,0	13,05	0,73
4	25,5%	13,8	13,1	12,94	1,54

Як свідчать дані таблиці 5.8 підвищення концентрації калій хлориду в складі пластифікатора позитивно впливає на міцність гранул добрива і обмежується тільки його розчинністю. Досліджуваний варіант технології дозволяє також отримувати добрива з іншими співвідношеннями фосфорної та калійної складової, що, беззаперечно розширює можливості технології.

### 5.3 Розробка технології одержання екологічно доцільних NPK-добрив бескислотним методом

Проведені дослідження із одержання азотно-фосфорних та фосфорно-калійних добрив на основі фосфоритового борошна слугують базою опрацювання технології агломерації фосфориту з одержання NPK-добрив. Дослідження проведені на зразку фосфат-глауконітового борошна Ново-Амвросіївського родовища, який містить до 23 %  $P_2O_5$  (одержаний шляхом флотаційного збагачення). Фізико-хімічний аналіз зразка представлений в таблиці 5.9.

Таблиця 5.9 – Хімічний і гранулометричний склад досліджуваного зразка фосфат-глауконітового борошна Ново-Амвросіївського родовища

Найменування показника і одиниця вимірювання	Результат аналізу
1 Масова частка загальних фосфатів в перерахунку на $P_2O_5$ , %	22,7
2 Масова частка засвоюваних фосфатів в перерахунку на $P_2O_{5засв.}$ , %	10,7
3 Масова частка загального калію в перерахунку на $K_2O$ , %	7,8
4 Масова частка води, %	0,82
5 Гранулометричний склад:	
більше 0,2 мм, %	8
від 0,1 до 0,2 мм, %	53
від 0,063 до 1 мм, %	14
менше 0,063 мм, %	15

В якості азотовмісної сировини застосовували карбамід, а в якості калійної складової – калій хлорид. Перед проведенням досліджень всі компоненти були розмолоті до фракції менше 0,4 мм. У відповідності до методики, яка викладена в розділі 2.6.3, в шихту вводився пластифікатор у вигляді 60 % розчину карбаміду. Визначення складу пластифікатора спиралось на результати попередніх досліджень агломерації порошкоподібного амоній сульфату водним розчином карбаміду [226]. Вся наважка карбаміду розділялася на два потоки: порошкоподібний - для приготування шихти; рідкий – як пластифікатор. Особливістю процесу сушіння карбамідовмісного добрива є температура сушіння не більше 343 К. Висушений продукт розсівався із виділенням товарної фракції 2 мм – 5 мм. Фракції з частками розміром до 2 мм і більше 5 мм об'єднували в окрему пробу та після подрібнення застосовували в якості ретура. Результати досліджень агломерації суміші азотного добрива, фосфат-глауконітового борошна та калій хлориду пластифікатором на основі розчину карбаміду з одержанням добрива представлені в таблиці 5.10.

Таблиця 5.10 – Хімічний склад зразка NPK-добрива на основі фосфоритового борошна Ново-Амвросіївського родовища

Найменування показника і одиниця вимірювання	Значення
1 Масова частка загального азоту, %	11,1
2 Масова частка загальних фосфатів в перерахунку на $P_2O_5$ заг., %	15
3 Масова частка засвоюваних фосфатів в перерахунку на $P_2O_5$ засв., %	7,2
4 Масова частка загального калію в перерахунку на $K_2O$ , %	11,0
5 Масова частка води, %	0,75
6 Статична міцність гранул, МПа	1,0

Проведені дослідження підтвердили можливість одержання не лише добрива марки 11:15:11, а й цілого класу складних добрив на основі фосфоритового борошна



із вмістом  $P_2O_5$  засв більше 80 % та порошкоподібних сечовини, амофосу, калію хлориду, де в якості пластифікатору застосовується один з компонентів добрива. Розроблена технологія напівсухого способу агломерації дозволила опрацювати також такі марки NPK-добрив як 19:19:19, 16:16:16, 20:10:0 на основі порошкоподібних складових добрива водним розчином карбаміду. При цьому визначено, що кількість пластифікатору має екстремальний характер в залежності від складу добрива.

Математична обробка експериментальних досліджень щодо визначення вологості суміші порошків ( $w$ ) в залежності від вмісту азоту в розчині пластифікатору ( $a$ ) та суми компонентів  $P_2O_5$  і  $K_2O$  ( $b$ ) в порошку показала, що ця залежність описується рівнянням регресії першого порядку, яка представлена на рисунку 5.2.

$$W = 11,648 - 0,3709 \cdot a + 0,0635 \cdot b \quad (5.1)$$

Коефіцієнт детермінації рівняння (5.1) складає  $R^2 = 0,9743$ .

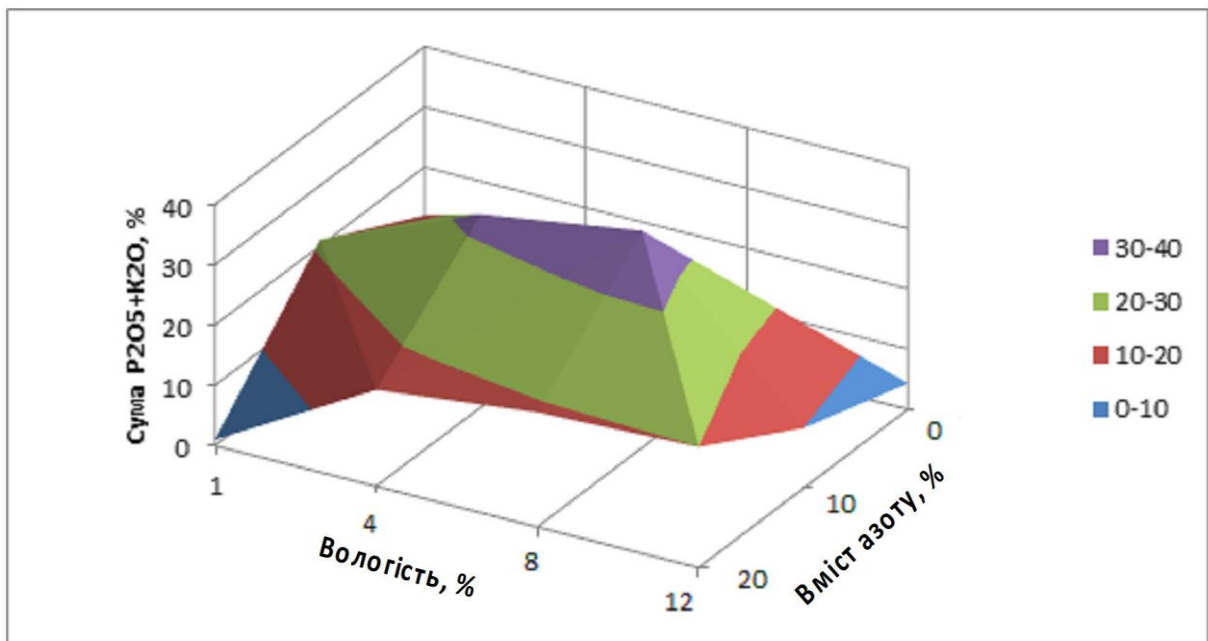


Рисунок 5.2 – Залежність вологості суміші добрив від умісту азоту в рідкій фазі і суми фосфору і калію в твердій фазі

## 5.4 Енергетичні аспекти енерговитрат у виробництві фосфоровмісних добрив

Виробництво гранульованих мінеральних добрив є досить енергоємним процесом, що негативно впливає на навколишнє середовище через його теплове забруднення, тому для розробки та впровадження у виробництво ОМД важливо оцінити енергетичні витрати на виробництво туків.

### 5.4.1 Ексергетична оцінка енергоефективності технології одержання амонізованого суперфосфату.

Відомо [227], що отримання амонізованого та подвійного суперфосфатів із застосуванням СГБ (далі - сушильний грануляційний барабан) як основного апарату, в порівнянні з виробництвом складних добрив (амофосу та нітроамофоски), характеризується найменшою енергетичною ефективністю. Енергетичні витрати на виробництво суперфосфатів, за однакової продуктивності, будуть в (1,5-1,7) рази вищі, величина їх визначається як відношення продуктивності за продуктом до витрат енергії (електричної або теплової), що споживається апаратом. Тому для визначення ефективності технології амонізованого суперфосфату важливим є аналіз повноти використання підведеної теплової енергії до основного технологічного устаткування з метою подальшої модернізації виробництва з метою випуску ОМД. Застосування теплового балансу для зазначених цілей недоцільно [228]. Об'єктивно оцінити якість використаної теплової енергії технічною системою і теплових втрат дозволяє ексергетичний баланс [228, 229]. Складові ексергетичного балансу (величини ексергії і ексергетичного ККД) визначалися згідно з методикою [13, 14, 229], яка в загальному вигляді розраховується наступним чином.

1) На першому етапі необхідно позначити основні матеріальні потоки з визначенням температур всередині технологічних апаратів та зовні.

2) Ексергія основних потоків визначається виходячи з їх агрегатного стану:

- якщо потік – рідина або тверде тіло:

$$E_{нульн} = m \cdot c \cdot \left[ (T - T_0) - T_0 \ln \frac{T}{T_0} \right], \quad (5.2)$$

де  $m$  – кількість компонента (потіка), кг;  
 $c$  – питома теплоємність компонента, Дж/(кг·К);  
 $T$  – температура компонента при вході в апарат, К;  
 $T_0$  – температура навколишнього середовища (температура всередині апарата), К;  
 - якщо потік – пара або газ:

$$E = m \cdot e, \quad (5.3)$$

де  $m$  – кількість компонента (потіку), кг;  
 $e$  – його питома ексергія, Дж/кг.

$$e = (i - i_0) - T_0(s - s_0), \quad (5.4)$$

де  $i$  та  $s$  – відповідно ентальпія і питома ентропія речовини; (в кінці фазового переходу, наприклад, конденсата пари);

$i_0$  та  $s_0$  – те ж саме для речовини в умовном стані відліку (на початку процесу, перед спрямуванням в апарат, наприклад, пара перед подачею в реактор).

Ентропії визначаються як:

$$S = i_{жк} / T_0, \quad (5.5)$$

$$S = i_n / T_0, \quad (5.6)$$

де  $i_{жк}$ ,  $i_n$  – ентальпії конденсату пари і вихідної пари, Дж/кг (якщо це газ (повітря), тоді ентальпія на вході в апарат і на виході з нього).

За вказаними рівняннями визначаємо ексергії потоків на вході в кожен технологічний апарат (статті приходу) і на виході з них (статті витрат).

3) Різниця між величинами надходжень і витрат складає втрати ексергії. Але це в загальному випадку, як констатація того факту, що існують втрати ексергії з

вихідними технологічними потоками (хоча і це важливо для аналізу). Можна розшифрувати дані втрати - на зовнішні (в основному через теплову ізоляцію при теплообміні з навколишнім середовищем) і внутрішні (в основному через недосконалість теплообміну при кінцевих різницях температур і зміні гідравлічного опору в апаратах).

Перший вид втрат буде мінімальним при достатній теплоізоляції стінок апарату (тоді температура ізоляції дорівнює температурі навколишнього середовища і ексергія дорівнює 0). Визначається такий вид втрат як:

$$E = Q (1 - T_{oc} / T_u), \quad (5.7)$$

де  $Q$  - кількість тепловтрат, Дж;

$T_{oc}, T_u$  - відповідно температура навколишнього середовища і ізоляції, К.

Втрати ексергії від кінцевої різниці температур:

$$E = T_{oc} W \ln(T_{хк} T_{гк} / T_{хн} T_{гн}), \quad (5.8)$$

$$W = G_г c_г \approx G_х c_х, \quad (5.9)$$

де  $G_г, G_х$  - кількість гарячого і холодного потоків, кг;

$c_г, c_х$  - теплоємність гарячого і холодного потоків, Дж/кг К;

$T_{хк}, T_{гк}, T_{хн}, T_{гн}$  - відповідно температури кінцеві і початкові холодного і гарячого потоків.

Чим вище буде кінцева температура холодного потоку і чим нижче буде кінцева температура гарячого потоку, тим менше будуть втрати цього виду втрат.

Втрати ексергії від гідравлічного опору:

$$E = T R \ln((P_{вх} + \Delta P) / P_{вх}), \quad (5.10)$$

де  $R$  - газова постійна;

$\Delta P = P_{вх} - P_{вих}$ ;  $P_{вх}, P_{вих}$  - тиск на вході і на виході з апарату.

Якщо в апараті не відбувається зміни тиску потоків щодо входу в апарат і виходу з нього, тоді дані втрати прагнуть до 0.

Ексергетичний ККД ( $\eta_e$ ) дорівнює:

$$\eta_e = \frac{E_{pac}}{E_{np}} = \frac{E_{np} - E_{nom}}{E_{np}}, \quad (5.11)$$

де  $E_{np}$  – прихід ексергії з технологічними потоками в апарат;

$E_{pac}$  – витрата ексергії з технологічними потоками з апарату;

$E_{nom}$  – втрати ексергії.

Ексергетичний ККД ( $\eta_e$ ) буде більш точно, в порівнянні з тепловим ККД, визначати ексергетичну цінність як вихідних сировинних потоків, так і продукційних. Причому, ексергетичний ККД повністю відповідає: для ідеального процесу, за відсутності втрат ексергії,  $\eta_e = 1$  (100%); якщо підведена ексергія повністю втрачається в процесі, то  $\eta_e = 0$ ; різниця між надходженням ексергії в об'єкт і виході з нього завжди дорівнює сумарним втратам і в реальних процесах  $0 < \eta_e < 1$ .

Дана методика відноситься тільки до аналізу матеріальних потоків при їх русі по технологічному ланцюжку і не охоплює процесів, що відбуваються всередині апаратів.

Для тепловикористовуючого устаткування виробництва амонізованого суперфосфату втрати ексергії обумовлені трьома основними видами: за рахунок зміни величини тиску середовища на кордоні «вхід-вихід», втратами тепла через стінки апаратів в навколишнє середовище і за рахунок теплообміну за кінцевих різниць температур на вході в апарати і на виході з них [230]. Перші два види втрат відносяться до технічних, тобто для їх зменшення необхідно проводити тільки технічні заходи: збільшувати прохідний перетин робочого об'єму, зменшувати кількість контактних елементів, збільшувати товщину теплоізоляційного шару на зовнішніх стінках обладнання. Такий підхід є екстенсивним і для його реалізації у ряді випадків необхідні значні капітальні інвестиції. Третій вид ексергетичних втрат

можна віднести до технологічних і для їх зменшення необхідно прагнути до максимізації кінцевої температури холодного потоку і мінімізації кінцевої температури гарячого потоку на виході з апарату (інтенсивний підхід). Таким чином, чим менше різниця температур для технологічних потоків на вході в апарат і виході з нього, тим менше ексергетичні втрати, вище значення  $\eta_e$  і апарат має більшу енергоефективність.

Принципова схема матеріальних потоків виробництва амонізованого суперфосфату з розрахунку на 1 т готового продукту без урахування механічних втрат показана на рисунку 5.3.

Розрахунок матеріального і теплового балансів по стадіях: розкладання сировини і нейтралізація пульпи розкладання в реакторах, грануляція пульпи і сушка гранул в СГБ, розсів отриманих гранул на механічних ситах, охолодження продукту в апараті «киплячого» шару наведено в Додатку В. Результати розрахунків за статтями ексергетичного балансу і значень ексергетичного ККД для кожної з стадій наведені в таблиці 5.11.

Ексергетичний аналіз на стадії розкладання сировини показав значні втрати ексергії (74 %) від кількості підведеної, тому й ексергетичний ККД становить малу величину – 26 %. Як впливає з аналізу втрат, останні обумовлені недосконалістю теплообміну при кінцевих різницях температур. По-перше, в даному випадку відсутній в чистому вигляді гарячий потік, так як на вході в реактор є два холодних потоки, гарячий утворюється тільки за рахунок тепла хімічної реакції всередині реактора, по-друге, гарячий потік на виході з реактора охолоджується тільки на 5 К. Аналогічна ситуація і на стадії нейтралізації пульпи розкладання, лише втрати ексергії трохи нижчі (55 %) і тому  $\eta_e$  підвищується і складає 45 %. Більше значення  $\eta_e$  пояснюється лише меншою ексергією з вхідними потоками. Тому на стадіях розкладу та нейтралізації раціональні шляхи підвищення ексергетичного ККД відсутні, оскільки їх величини обумовлені тільки типом застосовуваних для зазначених цілей реакторів.

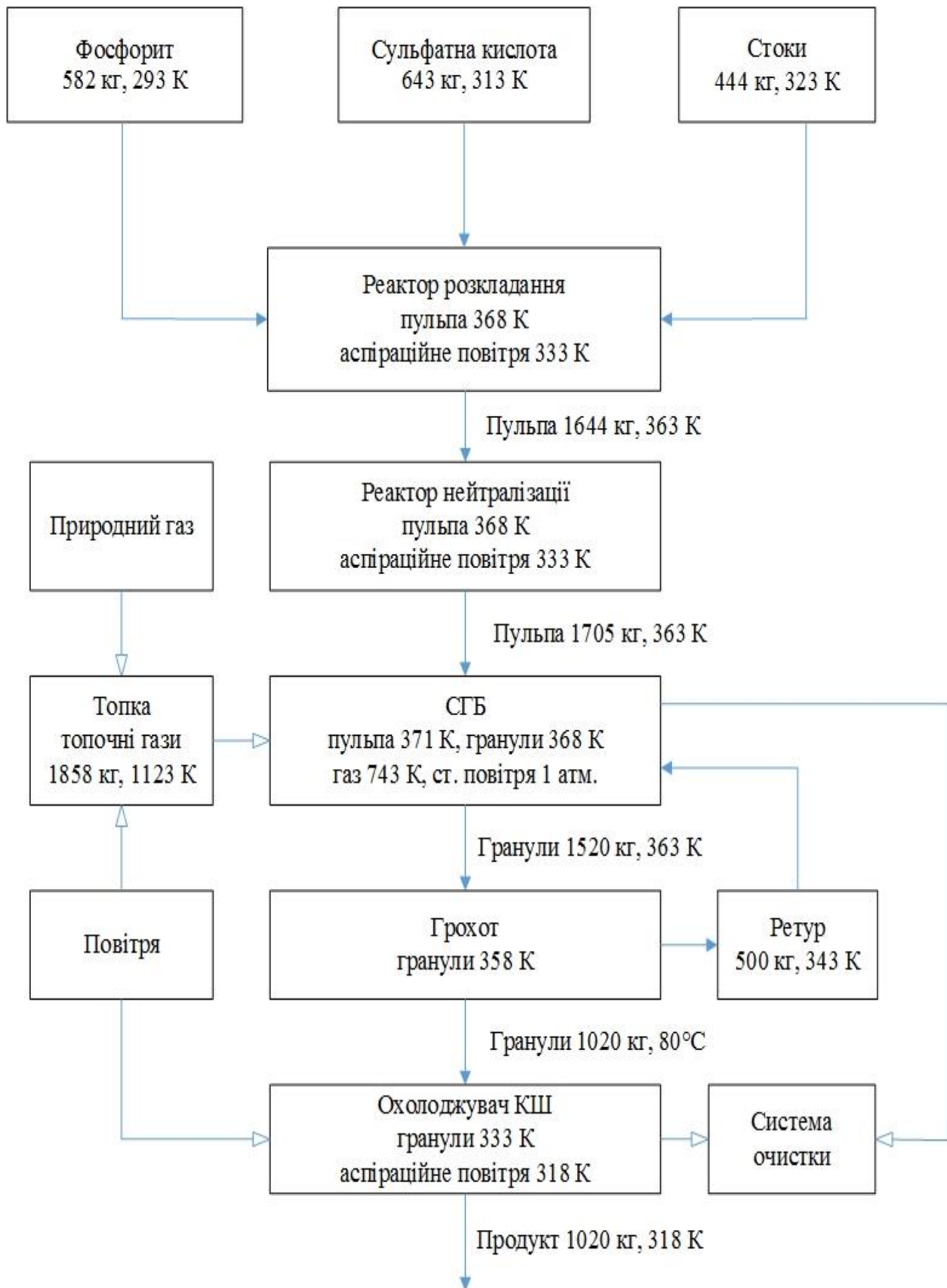


Рисунок 5.3 – Структурна схема виробництва амонізованого суперфосфату

Таблиця 5.11 – Зведений ексергетичний баланс виробництва амонізованого суперфосфату(з розрахунку на 1 т продукту)

Стаття балансу	Ексергія, кДж/т	Доля від суми статей приходу, %	Ексергетичний ККД ( $\eta_e$ ), %
1	2	3	4
1. Розклад сировини			26
Прихід:			
- с фосфоритом (582,1 кг/т; 293 К)	5837,6	18,7	
- с сульфатною кислотою (642,4 кг/т; 313 К)	7454,4	23,9	
- зі стоками (443,8 кг/т; 323 К)	5336,5	17,2	
- з аспіраційним повітрям (1604,5 кг/т; 288 К)	12515	40,2	
Разом	31143,5	100	
Витрата:			
- з пульпою розкладу (1643,8 кг/т; 363 К)			
- з аспіраційним повітрям (1628,9 кг/т; 328 К)	138,1	0,4	
Разом	7818,9	25,1	
Втрати	7956,9	25,6	
з них:	23186,5	74,5	
- через недосконалість теплообміну при кінцевій різниці температур	23186,5	100	
- від теплообміну з навколишнім середовищем	0	-	
2. Нейтралізація пульпи			45
Прихід:			
- з пульпою розкладу (1643,8 кг/т; 363 К)	138,1	0,9	
- з амоніаком водним (139,9 кг/т; 293 К)	4819,1	32	
- з аспіраційним повітрям (1296,9 кг/т; 288 К)	10116,4	67,1	
Разом	15073,6	100	
Витрата:			
- з пульпою нейтралізації (1705 кг/т; 363 К)	127,9	0,8	
- з аспіраційним повітрям (1374,9 кг/т; 328 К)	6599,9	43,8	
Разом	6727,8	44,6	
Втрати	8345,8	55,4	
з них:			
- через недосконалість теплообміну при кінцевій різниці температур	8345,8	100	
- від теплообміну з навколишнім середовищем	0	-	



Продовження таблиці 5.11

1	2	3	4
3. Гранулювання пульпи і сушка гранул			67
Прихід:			
- з пульпою нейтралізації (1705 кг/т; 363 К)	375,3	0,06	
- з ретуром (500 кг/т; 343 К)	0,6	0,00009	
- з топковими газами (1857,7 кг/т; 773 К)	628628,8	98,8	
- зі стиснутим повітрям (55,1 кг/т; 288 К; 6 ат.)	7427,2	1,17	
Разом	636431,9	100	
Витрата:			
- з гранулами (1520,4 кг/т; 363 К)	76,6	0,01	
- з газами, що відходять (2597,9 кг/т; 368 К)	423719,1	66,58	
Разом	423795,7	66,59	
Втрати	212636,2	33,4	
з них:			
- через недосконалість теплообміну при кінцевій різниці температур	0	-	
- від зміни тиску стиснутого повітря	8476,1	1,3	
- від теплообміну з навколишнім середовищем	204160,1	32,1	
4. Розсів гранул			51
Прихід:			
- з гранулами (1520,4 кг/т; 363 К)	67	1,1	
- з аспіраційним повітрям (938 кг/т; 288 К)	6031,7	98,9	
Разом	6098,7	100	
Витрата:			
- з гранулами (1020,4 кг/т; 353 К)	45	0,7	
- з ретуром (500 кг/т; 343 К)	201,6	3,3	
- з аспіраційним повітрям (938 кг/т; 313 К)	2889	47,4	
Разом	3135,6	51,4	
Втрати	2963,1	48,6	
з них:			
- через недосконалість теплообміну при кінцевій різниці температур	2963,1	48,6	

Кінець таблиці 5.11

1	2	3	4
5. Охолодження товарної фракції			23
Прихід:			
- з гранулами (1020,4 кг/т; 353 К)	416,6	4	
- з охолоджуючим повітрям (1530,6 кг/т; 388 К)	10010,3	96	
Разом	10426,9	100	
Витрата:			
- з гранулами (1020,4 кг/т; 318 К)	776,6	7,5	
- з повітрям, що відходить (1530,6 кг/т; 313 К)	1653,1	15,9	
Разом	2429,7	23,4	
Втрати	7997,2	76,7	
з них:			
- через недосконалість теплообміну при кінцевій різниці температур	7997,2	76,7	
- від теплообміну з навколишнім середовищем	0	-	

За даними [226] енергоефективність реакторів камерного та ємнісного типів, що застосовуються на сьогоднішній день на багатьох підприємствах, дуже низька і становить відповідно 0,08 кг/кДж і 0,12 кг/кДж. Реактори ж швидкісного типу характеризуються більш високими значеннями енергоефективності, близько (0,66 – 2,54) кг/кДж, і їх застосування дозволяє знизити металоємність і енергоємність, а також краще використовувати тепло хімічної реакції [226]. Отже, раціональним шляхом зниження енерговитрат на стадіях розкладу та нейтралізації є заміна типу реакторів.

Утилізація тепла аспіраційного повітря з метою зменшення втрат ексергії за схемою, що розглядається, не має практичного сенсу, оскільки розрахунки показали, що у випадку використання такого низькопотенційного (328 К) тепла для нагріву води (для технологічних або побутових цілей) можна підвищити її температуру тільки на 9 К від вихідної, а поверхня теплообміну досягне (70 – 80) м<sup>2</sup>. Такий шлях неприйнятний, тому що значно підвищує капітальні та експлуатаційні витрати.

У випадку застосування одного реактора з секціями для проведення процесів розкладання та нейтралізації сумарні ексергетичні втрати через недосконалість теплообміну за кінцевої різниці температур становлять 25334 кДж/т (81 % від приходу), а від теплообміну з навколишнім середовищем підвищуються до 5810 кДж/т (19 % від приходу), що обумовлено збільшенням поверхні тепловтрат від великогабаритної стінки реактора.

На стадії грануляції пульпи та сушіння гранул основним апаратом є СГБ, який має, за даними [226], дуже низьку енергоефективність, що дорівнює (0,02-0,03) кг/кДж. Це пояснюється підвищеними витратами насамперед електричної енергії на привід для обертання багатотонної конструкції. З газами, що відходять, йде 423719 кДж/т ексергії (67 % від загального приходу), яка, безумовно, становить практичний інтерес для утилізації тепла відхідних газів з температурою 368 К. Але проблема полягає в тому, що газ, крім вологи і пилу, містить фтористий водень у кількості (3 – 5) г/м<sup>3</sup>, який необхідно вилучати абсорбцією [231]. Після зрошення відпрацьованого газу абсорбентом температура його значно знижується і такий газ перетворюється в низькопотенційний, утилізація якого економічно недоцільна, оскільки призводить до значних капітальних та експлуатаційних витрат.

Аналіз ексергетичних втрат на стадії грануляції та сушіння показав, що значне зниження температури сушильного агенту від 1123 К до 368 К обумовлює відсутність втрат від недосконалості теплообміну за кінцевої різниці температур. Тобто, як тепловикористовуючий апарат, що працює за принципом теплообмінника, СГБ працює ефективно. Однак, втрати від теплообміну з навколишнім середовищем, в цьому випадку значні (96 % від загальних втрат). Вони обумовлені, перш за все, тепловими втратами через стінки барабану і бункерів, відкриті люки, недосконалі ущільнення. І якщо дві останні обставини виправляються технічними рішеннями (удосконалення ущільнень) або дисциплінарно-технологічними (своєчасне закриття люків), то перше - шляхом накладення теплоізоляційного шару на зовнішні стінки барабана. Теплоізоляція призведе до економії витрат природного газу до (4 – 5) % та зменшення кількості топкового газу на (2 – 3) %, що знизить електроспоживання витяжного вентилятора. З іншого боку, теплоізоляційний шар збільшить масу СГБ

на (12 – 15) тонн, що призведе до зростання електроспоживання приводу барабана. Окрім цього необхідно враховувати витрати на теплоізоляційний матеріал та кожух та їх складний монтаж. Тому економічність підходу неоднозначна і залежить від співвідношення капітальних та експлуатаційних витрат.

Ексергетичні втрати, що обумовлені зміною тиску у випадку використання стисненого повітря на розпорошення пульпи, дуже малі (всього 4 % від загальних витрат). Тому розглядати питання заміни розпилювальних форсунок на відцентрові з точки зору економії стисненого повітря недоцільно.

Таким чином, СГБ, як найбільш енергоємна ланка в технологічному процесі, є досить ефективним апаратом. Ексергетичний аналіз показує, що, незважаючи на втрати (33 % від загального приходу), величина ексергетичного ККД задовільна і досягає 67 %. Це підтверджує, що тепло сушильного агенту досить раціонально використовується для видалення вологи в процесі сушіння диспергованої пульпи. На стадії розсіву готових гранул, ексергія втрачається тільки через недосконалість теплообміну за кінцевої різниці температур, але утилізувати тепло низькопотенційного (313 К) аспіраційного повітря не раціонально з вищезгаданих причин.

З точки зору ексергетичного аналізу, найменш ефективною стадією є процес охолодження гранульованого продукту: найбільші ексергетичні втрати (до 77 % від загального приходу) і найменший ексергетичний ККД, рівний 23 %. Ексергетичні втрати обумовлені тільки недосконалістю теплообміну за кінцевої різниці температур, як і можуть бути зменшені підвищенням температури відпрацьованого повітря. Застосовані ж охолоджувачі «киплячого» шару, що працюють за принципом «ідеального змішування», дозволяють забезпечити температуру повітря, що відходить, не вище (323-328) К [232]. Крім цього, охолоджувачі «киплячого» шару працюють за завищених питомих витрат охолоджуючого повітря, рівних (1,4-2,8) м<sup>3</sup>/кг [233]. Зважаючи на значні обсяги відпрацьованого повітря після охолоджувача «киплячого» шару, стає не вигідною не лише утилізація низькопотенційного тепла, але і його пилогазоочистка, багатоступінчасте устаткування якої дуже громіздке і енергозатратне, як нами показано в роботі [234].

Докладний аналіз питань модернізації ділянки класифікації та охолодження гранульованого суперфосфату викладено в роботі [235].

Виконаний ексергетичний аналіз всіх стадій виробництва амонізованого суперфосфату показує, що на стадії нейтралізації можливе введення незначної кількості (до 1 %) гуматів лужних металів без суттєвої зміни статей ексергетичного балансу. Разом з тим, зважаючи на значну температуру процесу нейтралізації доцільно введення гумату натрію розглядати з позиції мінімального часу перебування гумату натрію в зоні високих температур.

#### **5.4.2 Ексергетична оцінка енергоефективності технології одержання гранульованих фосфорно-калійних добрив.**

Фосфорно-калійне добриво марки  $NPK = 0: 13: 13$  є певною альтернативою простому суперфосфату і дозволяє знизити дефіцит потреби аграріїв в простому добриві [14]. Вміст в цьому добриві калію і магнію компенсує витрати, пов'язані з тим, що за фосфором 1 т простого суперфосфату в натурі еквівалентна 1,42 т даного добрива. Добриво призначене для застосування в сільському, лісовому господарствах та на присадибних ділянках на всіх типах ґрунтів і під всі сільськогосподарські культури.

Переваги напівсухого методу гранулювання, за якого фосфоритне борошно гранулюється за допомогою пластифікатора на основі сполук калію за вологості шихти не більше 12 % полягають в наступному:

- 1) можливість безпосереднього застосування фосфоритів без їх помелу для виробництва гранульованого добрива;
- 2) можливість використання як пластифікатора калієвмісної сировини без підбору додаткових в'язучих компонентів;
- 3) істотне зниження вологості вихідної шихти, що дозволяє знизити витрати теплової енергії в процесі сушіння гранульованої суміші і отримати значний економічний ефект;
- 4) можливість відмовитися від обробки отриманого добрива препаратами-антизлежувачами.

Процес отримання гранульованого фосфорно-калійного добрива складається з таких стадій: підготовки сировини, змішування компонентів, грануляції, сушіння та очищення газів. Стадія підготовки сировини полягає в прийомі та складуванні сировини, подрібненні сировинних компонентів і приготуванні пластифікатора на основі калієвмісної сировини. На стадії приготування пластифікатора відбувається підготовка в'язучого і попереднє зволоження фосфатної сировини до вологості не більше 12 % для подальшої її грануляції. На стадії грануляції і сушіння попередньо зволожена шихта додатково зволожується водою і в барабанному грануляторі відбувається процес формування зародків гранул і зростання частинок за механізмом агломерації. Сформовані гранули потім надходять в сушильний барабан, де в процесі сушіння в газову фазу виділяються пари води і кількість рідкої фази в гранулах зменшується. На стадії сухого очищення газів в батарейному циклоні попередньо уловлюються досить великі тверді частинки і як ретур повертаються на стадію змішування, а дрібні частинки уловлюються на стадії мокрого очищення в скрубєрі. Частина відпрацьованої скрубєрної рідини відводиться на стадію приготування пластифікатора. Одночасно до циркуляційних систем вводиться технічна вода.

Принципова схема матеріальних потоків за технологічними стадіями в розрахунку на 1 т готового продукту без урахування механічних втрат показана на рисунку 5.4.

Ексергетичний аналіз технології фосфорно-калійних добрив виконувався аналогічно розділу 5.2.1 за стадіями: змішування сировини в змішувачі, грануляція шихти в барабанному грануляторі; сушіння гранул в сушарці барабанній, розсівання отриманих гранул на механічному розсіювачі. Результати розрахунків за статтями ексергетичного балансу і значення ексергетичного ККД для кожної стадії наведені в таблиці 5.12.

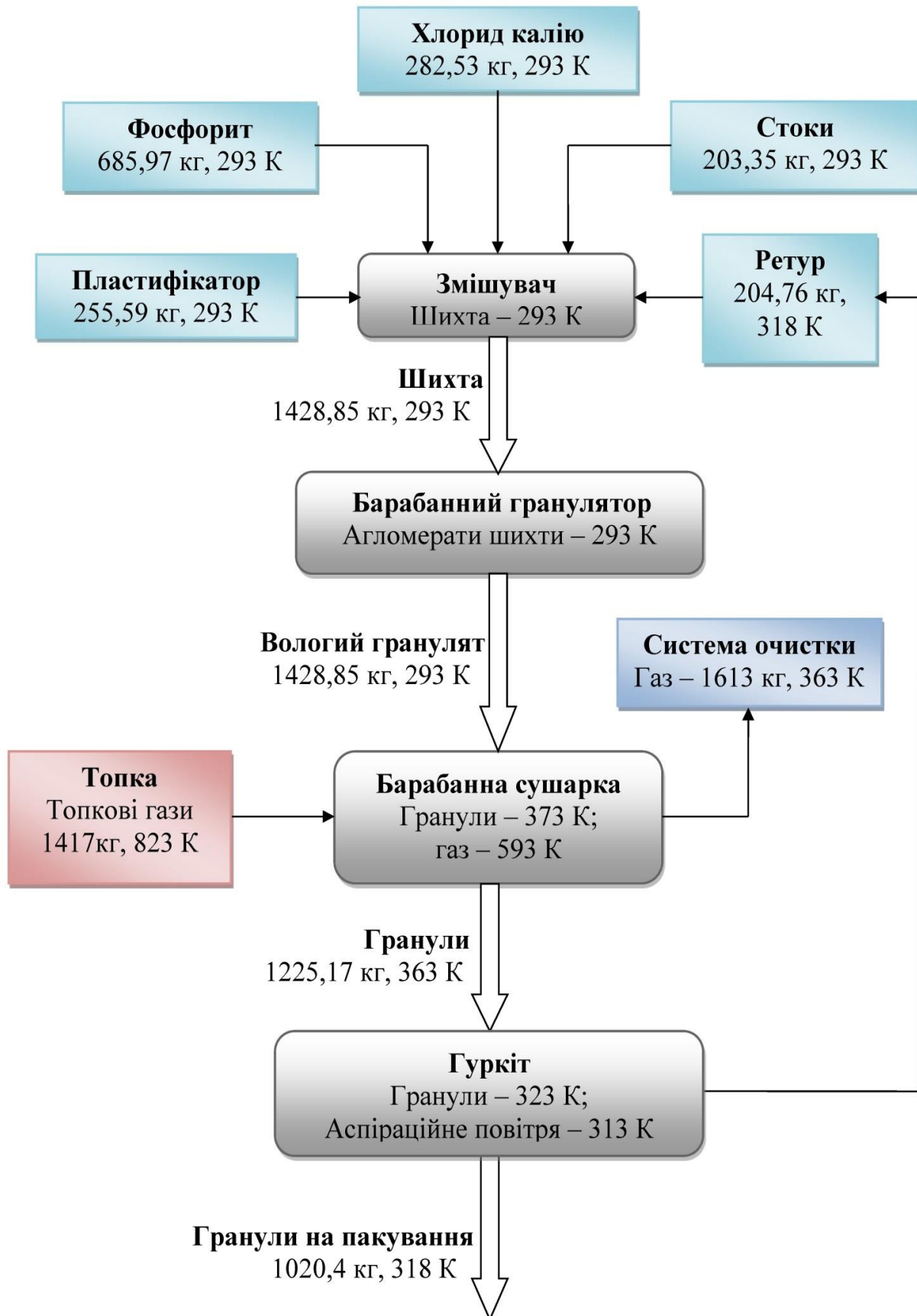


Рисунок 5.4 – Принципова схема технології фосфорно-калійних добрив

Таблиця 5.12 – Зведений ексергетичний баланс технології фосфорно-калійних добрив

Стаття балансу	Ексергія, кДж/т	Частка від суми статей витрат, %	Ексергетич- ний ККД ( $\eta_e$ ), %
1	2	3	4
1 Змішування сировини	0	0	0
2 Гранулювання шихти	0	0	0
3 Сушка гранул			84,7
Прихід тепла:			
- з гранулами (1428,85 кг/т; 393 К)	14947,2	3,31	
- з топковими газами (1417 кг/т; 550 К)	436430,3	96,69	
Всього	451377,5	100	
Витрати тепла:			
- з гранулами (1225,17 кг/т; 363 К)	181,94	0,04	
- з відхідними газами (1613,85 кг/т; 363 К)	382321,07	84,7	
- з пилом фосфориту і калій хлориду (6,83 кг/т, 363 К)	1,01	0	
Всього	382504,02	84,74	
Втрати тепла	68873,48	15,3	
з них:			
- через недосконалість теплообміну при кінцевій різниці температур	669,24	0,2	
- від теплообміну з навколишнім середовищем	68204,24	15,1	



Кінець таблиці 5.12

1	2	3	4
4 Розсівання гранул			16
Прихід тепла:			
- з гранулами (1225,17 кг/т; 363 К)	3086,2	35,4	
- з аспіраційним повітрям (756,1 кг/т; 293 К)	5640,5	64,6	
Всього	8726,7	100	
Витрати тепла:			
- з гранулами (1020,41 кг/т; 318 К)	43,78	0,5	
- з ретуром (204,76 кг/т; 318 К)	8,78	0,1	
- з аспіраційним повітрям (756,1 кг/т; 308 К)	1383,7	15,9	
Всього	1436,3	16,5	
Втрати тепла	7290,4	83,5	
з них:			
- через недосконалість теплообміну при кінцевій різниці температур	0	0	
- від теплообміну з навколишнім середовищем	7290,4	83,5	

Оскільки на стадіях змішування сировини та грануляції шихти не відбувається зміни температур технологічних потоків, то ексергія цих потоків дорівнює нулю і ексергетичні втрати відсутні.

На стадії сушіння гранул центральним апаратом є барабанна сушарка, яка має, згідно з даними [236], дуже низьку енергоефективність, що дорівнює 0,02 кг/кДж – 0,03 кг/кДж. Це пояснюється підвищеними витратами, насамперед, електричної енергії на привід для обертання багатотонної конструкції. З газами йде 436430 кДж/т ексергії (97 % від загального приходу), яка, безумовно, становить практичний інтерес для утилізації тепла відхідних газів з температурою 363 К – 368 К. Але проблема полягає в тому, що газ, який відходить, крім вологи містить

дрібні частинки фосфориту і калій хлориду, які необхідно вилучати з потоку сухим та мокрим очищенням, відповідно, в циклонах і скруберах [237].

Після зрошення відпрацьованих газів скруберною рідиною температура його значно знижується, і такий газ перетворюється в низькопотенційний, утилізація якого економічно не вигідна, оскільки призводить до значних капітальних і експлуатаційних витрат.

Аналіз ексергетичних втрат на стадії сушіння показав, що значне зниження температури сушильного агента від 823 К до 363 К обумовлює практичну відсутність втрат (всього 0,2 %) від недосконалості теплообміну за кінцевої різниці температур. Тобто, як тепловикористовуючий апарат, що працює за типом теплообмінника, барабанна сушарка працює ефективно. Однак втрати від теплообміну з навколишнім середовищем в цьому випадку значні (99 % від загальних втрат стадії сушіння). Вони обумовлені, перш за все, тепловими втратами через стінки барабана і бункерів, відкриті оглядові вікна, недосконалі ущільнення. І якщо дві останні причини теплових втрат усуваються технічними (удосконалення ущільнень) або дисциплінарно-технологічними (своєчасне закриття оглядових вікон) рішеннями, то перша - шляхом накладення теплоізоляційного шару на зовнішні стінки барабана. Теплоізоляція призведе до економії витрат природного газу до 4 – 5 % і зменшенню кількості топкового газу на 2 – 3 %, що знизить електроспоживання витяжного вентилятора. З іншого боку, теплоізоляційний шар збільшить масу барабанної сушарки, що збільшить електроспоживання приводу барабана. Крім цього, необхідно враховувати витрати на теплоізоляційний матеріал і кожух і їх складний монтаж. Тому економічність такого підходу неоднозначна і залежить від співвідношення капітальних і експлуатаційних витрат.

Таким чином, барабанна сушарка як найбільш енергоємна ланка в технологічному процесі, є досить ефективним апаратом. Ексергетичний аналіз показує, що ексергетичної втрати незначні (всього 15 % від загального приходу), тому ексергетичний ККД досягає досить високого значення 85 %. Це підтверджує, що тепло сушильного агента досить раціонально використовується для видалення вологи в процесі сушіння вологої шихти.

На стадії розсіювання готових гранул ексергетичні втрати значні (84 %) і вони обумовлені тільки теплообміном з навколишнім середовищем. Тепло від нагрітих висушених гранул значно втрачається в процесі підйому норією і перевалки через бункери і транспортери, тому температура гранул на розсіювачі досягає всього 323 К, а температура аспіраційного повітря, що відходить, тільки 308 К. Зважаючи на це ексергетичні втрати через недосконалість теплообміну за кінцевої різниці температур відсутні.

Утилізація тепла аспіраційного повітря з метою зменшення втрат ексергії не має практичного сенсу, оскільки розрахунки показали, що у випадку використання такого низькопотенційного (308 – 318 К) тепла для нагріву води (для технологічних або побутових цілей) можна підвищити її температуру тільки на 278 – 282 К від вихідної, а поверхня теплообміну досягне 70 – 100 м<sup>2</sup>. Такий шлях абсолютно не прийнятний, оскільки значно підвищить капітальні та експлуатаційні витрати.

#### **5.4.3 Зіставлення енергетичних витрат виробництва фосфорно-калійних добрив і амонізованого суперфосфату.**

Оскільки фосфорно-калійне добриво за своєю поживною цінністю ідентичне амонізованому суперфосфату, то доцільно порівняти енерговитрати на виробництво зазначених видів добрив. Порівняння енергетичних втрат за основними технологічними стадіями показує відсутність втрат на стадії переробки сировини в процесі отримання фосфорно-калійних добрив через сталі температури технологічних потоків і охолодження товарної фракції через відсутність даної технологічної стадії у виробництві, оскільки структура гранул формується за рахунок агрегування, нашарування та ущільнення частинок з подальшим «закріпленням» структури сушінням гранул.

В таблиці 5.13 наведено сумарні ексергетичні втрати на основні технологічні стадії виробництва фосфорно-калійного добрива і амонізованого суперфосфату.

Таблиця 5.13 – Ексергетичні втрати виробництв фосфорно-калійного добрива і амонізованого суперфосфату

Технологічна стадія	Ексергетичні втрати, кДж/т	
	Амонізований суперфосфат [3]	Фосфорно-калійне добриво
1 Переробка сировини	31532	0
2 Гранулювання і сушка	212636	68874
3 Розсіювання гранул	2963	7290
4 Охолодження товарної фракції	7997	-
Всього на виробництво	255128	76164

Збільшення ексергетичних втрат в 2,5 рази для виробництва фосфорно-калійних добрив зумовлено наявністю додаткового транспортно-бункерного обладнання, що призводить до більш значних втрат тепла через стінки обладнання. Але кількість цих втрат у відношенні до загальних втрат становить відповідно для фосфорно-калійних добрив 10 % і для амонізованого суперфосфату всього 1,2 %. Тобто зазначені величини втрат істотно не впливають на виробництво в цілому. Основні ж ексергетичні втрати зосереджені на стадіях грануляції та сушіння у виробництві обох видів добрив. Причому у отриманні фосфорно-калійних добрив ексергетичної втрати складають тільки 30 % від виробництва амонізованого суперфосфату. Ексергетичний ККД технологічної стадії сушіння в технології отримання фосфорно-калійних добрив вище на 18 % в порівнянні із стадією грануляції і сушіння виробництва амонізованого суперфосфату [238] (відповідно 85 % і 67 %). Таким чином, загальні ексергетичної втрати, а відповідно і енергетичні витрати, в процесі отримання фосфорно-калійних добрив на 70 % менше аналогічних витрат на виробництво амонізованого суперфосфату.

Дані висновки підтверджуються регламентними нормами порівнювальних технологій, що наведені в таблиці 5.14.

Таблиця 5.14 – Норми витрат енергоресурсів при виробництві мінеральних добрив за різними технологіями на 1 татури добрива

Найменування показника і одиниця виміру	Суперфосфат амонізований за поточною схемою ПАТ «Сумхімпром»	РК добриво марки 13:13 напівсухим способом, ТОВ «Компанія Неоком»
Проектна потужність	160000 т/(рік 100 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	9400 т/рік натуре
Природний газ, т.у.п.	0,45	0,03
Електроенергія, кВт/год	600	140
Стиснене повітря, м <sup>3</sup>	2100	11800
Технічна вода, м <sup>3</sup>	13,4	0,2

При порівнянні витрат природного газу, як основного забруднювача повітряного басейну таким парниковим газом як CO<sub>2</sub>, можна зробити висновок про суттєве зниження витрат газу на 1 тону РК-добрива, що при приведенні до однакових одиниць вимірювання, складає  $2,85 \cdot 10^3$  м<sup>3</sup>. При вартості викиду 1 т CO<sub>2</sub>, що дорівнює 20 євро [239], економічний ефект зниження викидів парникового газу на виробництво 1 т РК-добрива становить  $20 \cdot 2,85 = 57$  євро.

Отже, показники енергоефективності виробництва фосфорно-калійних добрив будуть вище і ця технологія є більш енергозберігаючою. Таким чином зниження теплового забруднення навколишнього середовища та зменшення викидів парникових газів в процесі отримання добрив безкислотним способом буде нижче і дана технологія буде більш екологічно ошадлива.

### **Висновки та узагальнення до розділу 5**

1. Розроблено теоретичні основи і встановлено технологічні закономірності реалізації нової технології одержання екологічно доцільних NP, РК та NPK добрив на основі екологічно безпечного фосфоритового борошна вітчизняних родовищ безкислотним методом без застосування ЕФК та добрив на її основі, що дозволило

істотно знизити вологість вихідної шихти та витрати теплової енергії в процесі сушіння гранульованої суміші і зменшити викиди газів при сушінні грануляту.

2. Теоретично і експериментально доведено, що застосування в якості пластифікатору водних розчинів азотовмісних та калієвмісних компонентів добрив при агломерації порошкоподібних компонентів простих і складних добрив знижує вміст води, що видаляється при сушінні готового продукту.

3. З метою оцінки рівня теплового забруднення навколишнього середовища вперше виконано ексергетичний аналіз виробництв амонізованого суперфосфату потоковим методом та РК-добрив безкислотним методом і визначена ефективність кожної стадії виробництва.

4. За результатами ексергетичного розрахунку виробництва амонізованого суперфосфату потоковим методом визначено, що СГБ є найбільш енергоємною ланкою в технологічному процесі і одночасно досить ефективним апаратом. Аналіз показує, що, незважаючи на втрати (33% від загального приходу), величина ексергетичного ККД задовільна і досягає 67%.

5. Показано, що найбільш енергоємною стадією в технології РК-добрив безкислотним методом є сушіння гранул, для якої ексергетичні втрати найбільші, але складають всього 15 % від загального підводу теплової енергії на сушіння, тому ексергетичний ККД досягає значення 85 %.

6. Порівняльний аналіз енергетичних витрат виробництв амонізованого суперфосфату потоковим методом та РК-добрив безкислотним методом показав, що у виробництві РК-добрив енергетичні витрати і теплове забруднення навколишнього середовища на 70 % зменшуються у порівнянні з виробництвом амонізованого суперфосфату.

7. Вперше оцінено зменшення викидів парникового газу  $\text{CO}_2$  при впровадженні у виробництво технології одержання добрив безкислотним методом, яке дорівнює 57 євро на 1 т добрива.

Основні наукові та практичні результати, представлені у цьому розділі, в повній мірі знайшли своє відображення в публікаціях автора [9, 12–14, 225, 227, 234, 235].

## РОЗДІЛ 6

### ДОСЛІДЖЕННЯ АГРОЕКОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЕКОЛОГІЧНО ДОЦІЛЬНИХ ДОБРИВ

Метою досліджень, викладених в цьому розділі дисертаційної роботи, була оцінка агроекологічної та агрохімічної ефективності екологічно безпечних добрив, які виготовлені (розділи 3 – 5) із закордонних та вітчизняних фосфоритів та складних сумішей на їх основі у порівнянні з традиційними туками та визначення доцільності модифікування добрив на основі фосфоритів неорганічними та органічними добавками [240].

#### 6.1 Агрохімічна ефективність фосфорного добрива «суперфосфат гранульований амонізований»

Полеві дослідження з вивчення ефективності суперфосфату, виготовленого на основі туніських фосфоритів, проведено Інститутом землеробства УААН і НВФ «Агроєкосистема» в їх дослідній мережі в зонах Полісся, північного і правобережного Лісостепу. Випробування суперфосфату, виготовленого на основі туніської фосфатної сировини, в Україні виконані вперше [241]. Хімічна характеристика суперфосфату амонізованого наведена в таблиці 6.1.

Таблиця 6.1 – Хімічна характеристика суперфосфату амонізованого, виготовленого (розділ 3) на основі туніського фосфориту

№ п/п	Показник	Одиниця виміру	Норматив за ТУ-06-14005076.048-97	Вміст
1	2	3	4	5
1	Вміст загального фосфору (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	%, не менше	17–18	17
2	Вміст засвоюваних фосфатів (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	%, не менше	16–17	17

1	2	3	4	5
3	Вміст загального азоту (N)	% не більше	2–3	3
4	Вода (H <sub>2</sub> O)	% не більше	2–3	3
5	Кадмій (Cd)	мг/кг	10	10
6	Арсен (As)	мг/кг	6	2
7	Стронцій (Sr)	мг/кг	–	249
8	Ефективна питома активність ЕРН	Бк/кг	1860	258

### 6.1.1 Вплив суперфосфату амонізованого на агроекологічні показники родючості ґрунту

Внесення помірних (до 60 кг/га P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) і високих доз (до 300 кг/га P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) фосфорних добрив на сірому лісовому ґрунті в дослідному господарстві «Чабани» дозволило прийти до висновку, що тільки внесення добрив «в запас» за одноразового застосування на 35–40 % підвищило вміст рухомих форм фосфору в орному шарі ґрунту. Вміст гумусу в ґрунті більше залежав від його структури, ніж від кількості внесених добрив. Зміни фізико-хімічних властивостей азоту, що легко гідролізуються, та обмінного калію не залежали від форм мінеральних добрив та різних видів суперфосфату – їх коливання були в межах 6–9 %, що свідчить про універсальність дії добрив, незалежно від його походження. Певне підкислення ґрунтового розчину, очевидно, пов'язане з посиленням процесів мінералізації органічної речовини в ґрунті, викликане надходженням енергетичного матеріалу у вигляді добрив.

### 6.1.2 Вплив суперфосфату амонізованого на формування врожайності сільськогосподарських культур

Вирощування картоплі на дерново-підзолистому глинисто-піщаному ґрунті Поліської дослідної станції показало, що використання суперфосфату, який виготовлено на основі туніського фосфориту, у складі повного мінерального удобрення забезпечило одержання 216 ц/га, що в 3,5 рази перевищувало контроль без добрив. Внесення помірної дози суперфосфату (P<sub>60</sub>), який виготовлено на основі



туніського фосфориту, а також внесення його «в запас» забезпечило достовірний приріст врожаю порівняно з аналогом (суперфосфатом, який виготовлено на основі алжирських фосфоритів), що більше всього пов'язано з підвищенням ефекту меліорації суперфосфату на туніській сировині, де вміст СаО досягає 49 % (табл. 6.2).

Таблиця 6.2 – Вплив фосфорних добрив, виготовлених на основі африканських фосфоритів, на урожайність картоплі на дерново-підзолистому ґрунті Поліської дослідної станції

№ п/п	Варіант	Повторення				Середнє	Приріст до контролю	
		I	II	III	IV		%	ц/га
1	Без добрив (контроль)	43	81	58	65	62	100	-
2	P <sub>60</sub> т.ф.*	92	69	86	92	85	137	23
3	N <sub>60</sub> P <sub>60</sub> т.ф. K <sub>60</sub>	234	209	194	230	217	350	155
4	N <sub>60</sub> K <sub>60</sub>	216	225	203	221	216	348	154
5	P <sub>300</sub> т.ф.	185	175	168	171	175	282	113
6	P <sub>300</sub> а.ф.**	173	152	143	161	157	253	95
7	P-3.9 %							
8	HCP <sub>095</sub>					17,4		

Специфіка дії мінеральних добрив на дерново-підзолистому глинисто-піщаному ґрунті полягає в тому, що цей тип ґрунту характеризується найнижчими показниками за вмістом поживних речовин, тому повне мінеральне удобрення (N<sub>60</sub>P<sub>60</sub>K<sub>60</sub>) та парна комбінація (N<sub>60</sub>K<sub>60</sub>) виявились найбільш ефективними, порівняно з використанням низької дози фосфорних добрив (P<sub>60</sub>). В досліді рельєфно проявився закон мінімуму, оптимуму та максимуму мінерального живлення рослин Ю. Лібіха, згідно якого рівень врожаю визначається тим фактором, який знаходиться у мінімумі. Навіть внесення високих доз суперфосфату не наблизило рівень врожаю до оптимальних значень, що пов'язано з дефіцитом органічної речовини, яка на ґрунті з піщаним гранулометричним складом переважає

інтенсивну мінералізацію та міграцію біогенних елементів за межі кореневмісного шару ґрунту.

### **6.1.3 Вплив суперфосфату амонізованого на якість сільськогосподарської продукції.**

Використання мінеральних добрив помітно поліпшує якісні показники сільськогосподарської продукції. Проведений аналіз кукурудзи на силос, яка вирощена на сірому лісовому ґрунті, виявив, що під впливом амонізованого суперфосфату, виготовленого на туніській сировині, якість сухої маси, в цілому, поліпшувалась, зокрема, зростав вміст протеїну і білку та зольних речовин (фосфору, калію і кальцію). Деяке зниження протеїну, білку і жиру в зеленій масі кукурудзи пов'язане, перш за все, із «ростовим розведенням», коли якісні показники зменшуються з причини підвищення рівня врожаю, а також внаслідок порушення співвідношень основних поживних речовин, що обумовлює активну сорбцію, яка пов'язана з подоланням рослиною енергетичних бар'єрів. Кількісні показники генетично обумовлених властивостей (жир, клітковина, гігроскопічна волога) помітним змінам не підлягають (табл. 6.3). Подібні закономірності спостерігали і при вирощуванні гречки на чорноземі типовому. Деяке зниження вмісту азотовмісних сполук та зольних речовин обумовлено ростовим розведенням внаслідок формування високого врожаю насіння (табл. 6.4).

Таблиця 6.3 – Вплив фосфорних добрив, які виготовлені на основі африканських фосфоритів, на якісні показники кукурудзи на силос, с. Гатне, % на повітряно-суху речовину

Варіант дослідів	Протеїн	Білок	Жир	Клітковина	Зола	Гігроскопічна волога	Перетравність	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO
1. Без добрив (контроль)	8,49	6,47	3,01	27,35	9,20	6,33	41,26	0,69	1,44	0,23
2. P <sub>60</sub> T.ф.	8,44	7,82	2,84	30,09	9,31	6,37	39,06	0,78	1,52	0,26
3. N <sub>60</sub> P <sub>60</sub> T.ф.K <sub>60</sub>	8,98	6,58	2,83	30,51	9,33	6,68	37,32	0,81	1,64	0,44
4. N <sub>60</sub> K <sub>60</sub>	8,12	6,64	2,86	30,69	9,31	6,27	38,86	0,8	1,71	0,28
5. P <sub>300</sub> T.ф.	9,5	6,4	2,93	29,95	9,37	6,43	40,42	0,83	1,49	0,35
6. P <sub>300</sub> а.ф.	8,64	6,84	3,15	28,70	9,34	6,37	41,08	0,84	1,64	0,28

Таблиця 6.4 – Вплив фосфорних добрив, виготовлених на основі африканських фосфоритів, на якісні показники гречки на зерно, ПСП «Діас» Володарського району, Київської області, % на повітряно-суху речовину

№ з/п	Варіант досліду	Протеїн	Білок	Жир	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
1	Без добрив (контроль)	14,97	12,33	2,44	0,95	0,71
2	P <sub>45</sub> т.ф.	15,27	12,36	2,70	0,86	0,73
3	N <sub>45</sub> P <sub>45</sub> т.ф. K <sub>45</sub>	13,53	10,57	2,85	0,94	0,68
4	N <sub>45</sub> K <sub>45</sub>	14,24	11,87	2,42	0,95	0,70
5	P <sub>220</sub> т.ф.	14,10	11,73	2,61	0,97	0,68
6	P <sub>220</sub> а.ф.	14,05	11,07	2,75	1,07	0,60

Таким чином у випадку використання амонізованого суперфосфату, що виготовлений на туніському фосфориті, в помірних дозах у складі повного мінерального удобрення, та за умови внесення його в «запас», якісні показники продукції мають загальну закономірність не змінюватись або поліпшуватись.

#### **6.1.4 Вплив суперфосфату амонізованого на нагромадження мікроелементів і важких металів в ґрунтах і рослинній продукції.**

Визначальним фактором агрономічної цінності та екологічної безпеки добрив є нагромадження в ґрунті і рослинах під їх впливом мікроелементів і важких металів. Результати аналізів, які виконані на полум'яному фотометрі, свідчать, що внесення помірних (P<sub>60</sub>) і високих доз добрив (P<sub>300</sub>) під кукурудзу на силос на сірому лісовому пилувато-легкосуглинковому ґрунті в дослідному господарстві «Чабани» не спричинило помітного впливу на зміну показників мікроелементів, Міді, Цинку, Нікелю та важких металів – Кадмію і Свинцю ні в орному шарі ґрунту, ні в рослинницькій продукції. Всі вони відповідали фоновому вмісту, характерному для варіанту без застосування добрив (табл. 6.5).

Таблиця 6.5 – Вплив фосфорних добрив, які виготовлені на основі фосфоритів туніських і алжирських родовищ, на нагромадження в ґрунті і рослинах мікроелементів і важких металів в процесі вирощування кукурудзи на силос на сірому лісовому ґрунті д. г. Чабани, мг/кг сухої проби

№ з/п	Варіант	Cu	Zn	Pb	Ni	Cd
Сірий лісовий ґрунт (0-20 см)						
1	Без добрив (контроль)	3,7	4,6	6,0	3,3	0,2
2	P <sub>60</sub> т.ф.	3,7	4,0	5,0	3,4	0,2
3	P <sub>300</sub> т.ф.	3,9	5,5	5,9	3,5	0,2
4	P <sub>300</sub> а.ф.	3,8	5,3	6,0	3,4	0,2
Кукурудза на силос						
1	Без добрив (контроль)	5,0	14,9	1,9	1,2	0,2
2	P <sub>60</sub> т.ф.	3,4	13,0	1,6	1,3	0,2
3	P <sub>300</sub> т.ф.	4,8	18,8	1,9	1,6	0,2
4	P <sub>300</sub> а.ф.	3,6	17,6	1,8	1,5	0,2

Розрахунки показують, що у випадку внесення амонізованого суперфосфату в ґрунти з оптимальною дозою добрив (P<sub>60</sub>) з дозою 60 кг/га P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> потрапляє близько 3.5 г кадмію, а з дозою 300 кг/га P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – близько 18 г, відповідно свинцю 1 і 6 г, що в розрахунку на вагу орного шару є незначною величиною, отже, виходячи з речовинного складу добрива та впливу його інгредієнтів на накопичення в рослинах і ґрунті важких металів за одноразового внесення помірних та високих його доз, можна дійти висновку щодо відсутності змін у їх нагромадженні як у ґрунті, так і в рослинній масі.

### **6.1.5 Економічна ефективність використання суперфосфату амонізованого**

Розрахунок економічної ефективності застосування добрив на основі нового виду сировини проведено за методикою Інституту землеробства УААН, яка дозволяє оцінити основні витрати на проведення агротехнічних операцій і визначити собівартість, рентабельність, прибуток та окупність одиниці добрив. Окупність добрив приростом врожаю за використання помірних їх доз перевищувала дві гривні, а за внесення добрив «в запас» - одну гривню. У випадку

вирощування гречки на чорноземі типовому собівартість продукції за помірних доз добрив становила 11 – 15 грн./ц, за внесення фосфатних добрив «в запас» підвищувалась до 30 грн./ц. Та і цей захід виявився вигідним, забезпечивши рівень рентабельності 116 – 118 % (табл. 6.6). В економічних розрахунках у випадку застосування НК – добрива (дослід 4), без фосфатної складової складного добрива, підвищувало окупність одиниці добрив, проте цей захід є витратним в екологічному плані. Внесення фосфорних добрив «в запас» в дозах 220 кг/га  $P_2O_5$  створює економічний ефект не лише у рік внесення, але і на найближчі 2-3 роки.

Таблиця 6.6 – Економічна ефективність застосування суперфосфату, який виготовлено на основі африканських фосфоритів, при вирощуванні гречки на чорноземі типовому малогумусному

№ п/п	Варіант	Урожайність, ц/га	Собівартість, грн./ц	Прибуток, грн./ц	Рентабельність, %	Окупність одиниці діючої речовини добрив приростом, грн.
1	Без добрив (контроль)	25,8	7,12	1493	812	–
2	$P_{45}$ т.ф.	29,1	11,85	1547	449	1,41
3	$N_{45}P_{45}$ т.ф. $K_{45}$	37,8	14,55	1907	347	2,33
4	$N_{45}K_{45}$	35,7	10,98	1929	492	3,53
5	$P_{220}$ т.ф.	31,4	30,04	1098	116	0,49
6	$P_{220}$ а.ф.	30,9	29,88	1085	118	0,46

Отже, виходячи з економічних критеріїв використання суперфосфату, який виготовлено на основі африканських фосфоритів, є економічно вигідним, внесення їх як у помірних дозах, так і в дозах, що відповідають їх внесенню «в запас».

Виготовлення амонізованого суперфосфату на основі туніського фосфориту є безпечним для землеробства за умови дотримання встановлених гранично-допустимих концентрацій важких металів (в першу чергу, Кадмію) в готовій

продукції. Нормативи внесення фосфорних добрив доцільно застосовувати ті ж, що існують для суперфосфату, який виготовлено на основі традиційної фосфатної сировини.

## 6.2 Агроекологічна ефективність фосфорного добрива «Агрофоска»

Виробництво фосфоритного борошна започатковано в Україні ЗАТ «АГРОФОС» на основі місцевої сировини – зернистих фосфоритів Ново-Амвросіївського родовища [63]. На замовлення підприємства визначені вимоги до добрива «Агрофоска» та розроблені технічні умови на них. За результатами проведених досліджень, «Агрофоска» має властивості, близькі до суперфосфату, хоча вміст загального фосфору становить біля 14 %, але в рухомій формі його знаходиться біля 85 %, тоді як у одинарному суперфосфаті – лише 80 % (табл. 6.7).

Таблиця 6.7 – Хімічний склад «Агрофоски» в порівнянні з суперфосфатом

Показник	Агрофоска, %	Суперфосфат, %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (загальний)	13,8	14–23
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (доступний)	11,8	11–19
K <sub>2</sub> O (по Масловій, обмінний)	0,8	0
CaO	28	25–29
H <sub>2</sub> O	0,9	1–5
Карбонати	3,9	1–5
Нейтралізуюча здатність	85,6	Доломітова мука 79–108

В процесі збагачення фосфоритових руд в технології виготовлення «Агрофоски» значна частина фосфору переходить у рухому форму, а отже, можна передбачити, що цей процес буде впливати також на збільшення рухомих форм й важких металів, флуоридів, радіонуклідів. Агрохімічні польові дослідження добрива «Агрофоска» проведені в лабораторії екотоксикології ІАБ УААН. Досліди

проводились на дерново-підзолистих середньоокультурених ґрунтах з такими агрохімічними характеристиками орного горизонту ґрунту: рН – 4,9–5,0; вміст гумусу (по Тюріну) – 1,2 %;  $K_2O$  (по Масловій) – 6,0-8,0;  $P_2O_5$  (по Кірсанову) – 2–14 мг на 100 г ґрунту.

Культури і сорти, що висівалися в дослідіах: кукурудза (гібрид) – Одеська 10, картопля – Невський, озиме жито – Боротьба, люпин – Гай, озима пшениця Миронівська 61, пшениця яра – Рання. Посівна площа ділянки  $50\text{ м}^2$  ( $5 \times 10$ ), облікова  $24\text{ м}^2$  ( $3 \times 8$ ). Дослід проводився в 4-х повтореннях. Лізиметрична установка – стаціонарна, лізиметри – насипні, ґрунти аналогічні польовим дослідіадам, площа осередку  $3,8\text{ м}^2$ , маса ґрунту в осередку 10 т, глибина ґрунтового шару 155 см. Досліджувалось добриво «Агрофоска» з вмістом  $P_2O_5$  – 14 %,  $K_2O$  – 3,6-4,2 %,  $CaO$  – 28 %,  $MgO$  – 2,4 %.

Погодні умови року характеризувалися такими особливостями: посушливими квітнем ( $27,4\text{ мм}$  опадів або 58 % від норми) і червнем ( $31,6\text{ мм}$  або 45,5 % від середньобагаторічної норми за цей період).

В ході лізиметричних дослідіів визначались агроекологічні аспекти заміни суперфосфату на «Агрофоску», а саме: прослідкувались основні статті балансу фосфору в системі «ґрунт – добриво – рослина». Схема дослідіу представлена в табл. 6.8 ( $N_{aa}$  – азот амоніачний;  $P_{ог}$  – фосфор суперфосфату;  $P_{агр}$  – фосфор фосфориту;  $N_{сгa120}$  – суміш сульфат – гумат - амонію).

Мінеральні добрива підвищували вміст в бульбах білку і вітаміну «С», але майже не зменшували вміст крохмалю. З підвищенням урожайності кількість нітратів в бульбах зростала, але не перевищувала ГДК (табл. 6.8). Як пошукові дослідіження була застосована рецептура, яка є сумішшю фосфориту та сульфат – гумат – амонію. Саме вона виявила найбільшу позитивну дію на врожайність та якість бульби (табл. 6.8, варіант 4).



Таблиця 6.8 – Урожайність та якість картоплі за варіантами дослідів

№ п/п	Варіант	Урожай- ність, ц/га	Білок, %	Якість урожаю			
				Крохмаль, %	Вітамін «С», мг	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/кг	Товар- ність, %
1	Контроль	71	1,4	19,2	8,6	82	64
2	N <sub>aa120</sub> P <sub>ог60</sub> K <sub>120</sub>	261	1,8	16,6	12,0	124	88
3	N <sub>aa120</sub> P <sub>агр60</sub> K <sub>120</sub>	281	2,0	16,0	14,0	128	88
4	N <sub>сга120</sub> P <sub>агр60</sub> K <sub>120</sub>	292	1,9	17,6	13,2	88	90

Під час досліджень спостерігалась інтенсивна весняна фільтрація та невелика літня: втрати біогенних елементів, вологи і гумусу за варіантами дослідів з добривом мали істотну різницю проти контролю (без добрив): відзначалась тенденція збільшення втрат кальцію та азоту у випадку заміни суперфосфату «Агрофоскою» (табл. 6.9).

Таблиця 6.9 – Втрати біогенних елементів і вологи за межі 0–155 см шару ґрунту за варіантами дослідів

Варіант	Втрата вологи в мм	Втрата в кг/га			
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CaO	MgO	Водорозчинний гумус
1	56,0	46,4	80,3	16,4	20,3
2	64,0	72,0	126,3	19,2	26,6
3	64,6	78,4	134,0	20,4	28,4
4	58,0	64,0	11,0	17,0	20,9
Пар	82,6	124,0	166,0	24,8	28,8
Перелоговий	32,8	29,0	39,9	16,4	12,6

В лізиметричному досліді з озимою пшеницею та озимим житом встановлено, що позитивна дія «Агрофоски» проявилась в збільшенні кущистості, довжині колосу і маси зернин (табл. 6.10, 6.11) при двократній повторності.

Таблиця 6.10 – Врожайність озимої пшениці і елементи структури по варіантах досліді

Варіант	Урожайність, ц/га*	Продуктивність стеблин/рослина	Маса 1000 зернин, г	Довжина колосу, см	Кількість зернин в колосі, шт.
Контроль	24,9	1,6	42,6	8,1	27
Фон-N <sub>60</sub> K <sub>90</sub>	28,9	2,0	40,8	9,0	35
Фон + P <sub>сг60</sub>	35,1	2,2	42,3	9,4	37
Фон + P <sub>агрофоска 60</sub>	36,7	2,2	43,0	9,4	37
Фон + P <sub>сг180</sub>	40,8	2,3	45,0	9,5	39
Фон + P <sub>агрофоска180</sub>	45,6	2,3	46,0	9,6	39

Таблиця 6.11 – Врожайність озимого жита і елементи структури по варіантах досліді

Варіант	Урожайність, ц/га*	Продуктивність стеблин/рослина	Маса 1000 зернин, г	Довжина колосу, см	Кількість зернин в колосі, шт.
Контроль	29,6	2,0	30,2	9,0	35
Фон-N <sub>60</sub> K <sub>90</sub>	35,0	2,3	30,0	9,6	41
Фон + P <sub>сг60</sub>	39,0	2,5	35,5	9,7	45
Фон + P <sub>агрофоска 60</sub>	40,6	2,6	35,5	9,6	45
Фон + P <sub>сг180</sub>	45,6	3,0	36,0	10,0	47
Фон + P <sub>агрофоска180</sub>	50,3	3,1	36,2	10,2	47

Якість врожаю зерна озимих культур під дією «Агрофоски» значно підвищувалась, особливо у випадку внесення її в запас (табл. 6.12).

Таблиця 6.12 – Якість врожаю зерна озимих культур по варіантах лізіметричного дослідження

Варіант	Натура, г/літр	Клейковина, %	Білок, %	Скловидність, %	Озиме жито
1	759	26,0	10,9	72	708
2	740	27,0	11,1	66	719
3	762	29,0	12,0	84	722
4	770	29,4	12,2	84	725
5	770	30,0	12,5	86	726
6	722	30,2	12,7	89	725

Втрати гумусу, вологи і біогенних елементів в перший рік були вище у випадку внесення в запас фосфорних добрив порівняно з контролем, а у випадку щорічного внесення – на рівні контролю і нижче порівняно з фоном азотно-калійних добрив (табл. 6.13, 6.14).

Таблиця 6.13 – Втрати біогенних елементів, гумусу і вологи в дослідних озимих культурах

Варіант	Волога, мм	СаО, кг/га	Гумус, кг/га	К <sub>2</sub> О, кг/га	Р <sub>2</sub> О <sub>5</sub> , кг/га
Контроль	40/32	45/28	20/14	4,2/3,0	5,0/5,1
Фон-N <sub>60</sub> K <sub>90</sub>	46/40	54/39	29/22	6,8/4,2	6,8/6,0
Фон + P <sub>сг60</sub>	46/40	54/39	18/16	3,0/3,1	7,0/7,2
Фон + P <sub>агрофоска 60</sub>	46/42	56/42	17/14	3,2/3,0	8,2/7,0
Фон + P <sub>сг180</sub>	54/46	88/76	19/18	3,4/3,6	10,4/8,2
Фон + P <sub>агрофоска180</sub>	56/46	82/78	20/18	3,6/3,6	10,4/8,0

\*Чисельник – озима пшениця, знаменник – озиме жито.

Таблиця 6.14 – Втрати  $P_2O_5$  при внесенні агрофоски під кукурудзу (лізіметричний дослід), кг/га

Варіант досліджу	Втрата $P_2O_5$ по періодам фільтрації			
	Осінньо-зимова	Весняна	Літня	Сума
Контроль	2,4	2,0	3,0	7,4
Фон – $N_{120} K_{120}$	2,8	2,0	11,2	6,0
Фон + $P_{80}$ «Агрофоска»	2,8	2,0	0,3	5,1
Фон + $P_{180}$ «Агрофоска»	3,6	2,8	0,8	7,2

Виконані дослідження свідчать про досить високу біологічну та економічну ефективність нового виду добрив – вони знаходяться практично на рівні суперфосфату.

### 6.3 Агроекологічна ефективність фосфатних добрив, які модифіковані гуматами натрію

В досліджах використовувались: «Гуміагрофос» – добриво, в якому зернисті фосфорити Ново-Амвросіївського родовища були модифіковані гуматом натрію, та складні мінеральні NPK добрива, до яких було введено гумат натрію як органічну складову [242]. Дослідні партії добрив та органічної добавки були виготовлені безпосередньо автором та з його участю в ході дослідно-промислових випробувань на ПАТ «Сумхімпром» та на дослідних установках інституту.

#### 6.3.1 Агроекологічна ефективність органо-мінерального добрива «Гуміагрофос»

Визначення агрохімічної активності органо-мінерального добрива «Гуміагрофос», яке одержано нами (розділ 5) на основі Ново-Амвросіївських фосфоритів, було проведено ННЦ ІГА ім. О.Н. Соколовського УААН. Мікропольові дослідження проводились на Коротичанському дослідному полі на чорноземі типовому важкосуглинистому [15].

Схема дослідів передбачала порівняння агрохімічних властивостей суперфосфату, гранульованого пташиного посліду та «Гуміагрофоса» з контрольною ділянкою, на яку добрива не вносились.

Досліди проводились за умови вирощування кукурудзи на зелений корм. Добрива вносились при посіві у рядки.

Хімічний склад «Гуміагрофосу»:

N – 1,8 %;

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>заг. – 9 %;

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ц.р. – 7,8 %;

K<sub>2</sub>O – 1,5 %;

гумат – 1 %.

Результати дослідів наведено в таблицях 6.15. та 6.16.

Таблиця 6.15 – Вплив органо-мінеральних добрив «Гуміагрофос» на врожай зеленої маси кукурудзи (польовий дослід)

N п/п	Варіант дослідів	Середня вага 5 рослин, кг (4-х кратна повторність)	Урожай зеленої маси кукурудзи		Приріст урожаю до контролю	
			з 1м <sup>2</sup> , кг	з 1га, кг	ц/га	%
1	Контроль (без добрив)	2,14	5,99	428	–	–
2	Суперфосфат	2,35	6,55	468	40	9
3	ОМД, гранульоване на основі пташиного посліду (довідково) НІР <sub>05</sub> , ц/га	3,18	8,90	636 21	208	48
4	ОМД «Гуміагрофос»	3,73	10,44	746	318	74

Таблиця 6.16 – Вплив органо-мінеральних добрив «Гуміагрофос» на поживний режим чорнозему типового важкосуглинкового

N п/п	Варіант дослідю	Глибина відбору, см	рН <sub>сол.</sub>	Вміст, %		Вміст поживних речовин, мг/100 г ґрунту				
				С <sub>заг.</sub>	гумус	N-NH <sub>4</sub>	N-NO <sub>3</sub>	Мінеральний азот	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
1	Контроль (без добрив)	0-5	5,0	2,05	3,53	0,54	0,05	0,59	12,00	6,25
		8-10	5,1	1,95	3,36	0,44	0,04	0,48	12,87	5,81
		15	5,0	1,87	3,22	0,44	0,04	0,48	10,94	5,12
2	ОМД «Гуміагрофос»	0-5	5,1	2,11	3,64	0,78	0,04	0,82	16,50	7,48
		8-10	5,3	1,99	3,43	0,73	0,05	0,78	23,40	6,00
		15	5,1	1,99	3,43	0,74	0,12	0,86	22,40	7,80
3	Суперфосфат	0-5	5,1	2,08	3,59	0,69	0,06	0,75	16,40	7,40
		8-10	5,1	2,02	3,48	0,64	0,12	0,76	23,40	6,00
		15	5,1	1,99	3,43	0,64	0,17	0,79	19,30	6,20

Зразки ґрунту після збирання врожаю аналізувалися за діючими ДСТУ та ГОСТ:

- масова частка загального вуглецю – ДСТУ 4289:2004 «Якість ґрунту. Методи визначання органічної речовини»;
- масова частка нітратного азоту – ГОСТ 26951-86 «Почвы. Определение нитратов ионометрическим методом»;
- масова частка амонію – ГОСТ 26489-85 «Почвы. Определение обменного аммония по методу ЦИНАО»;
- масова частка рухомих форм фосфору і калію – ДСТУ 4115-2002 «ґрунти. Визначання рухомих сполук фосфору і калію за модифікованим методом Чирикова»;
- кислотність (рН) – ГОСТ 26483-85 «Почвы. Приготовление солевой вытяжки и определение ее рН по методу ЦИНАО».

Як видно з таблиці 6.15, ОМД «Гуміагрофос» за впливом на урожай зеленої маси та якісний склад ґрунту вигідно відрізняється від мінерального добрива суперфосфат та майже в два рази – від гранульованого пташиного посліду. Одночасно застосування ОМД «Гуміагрофос» (табл. 6.16) підвищує вміст гумусу та вміст поживних речовин в верхніх шарах ґрунту, що свідчить на користь ОМД.

### **6.3.2 Агроекологічна ефективність мінеральних добрив з гумітами**

На другий рік досліджень з визначення ефективності дії фосфоровмісних добрив, які модифіковані гуматами (розділ 4), на врожай зеленої маси кукурудзи та поживний режим ґрунту в польовому сезоні 2006 року були проведені вегетаційні, польові та лабораторно-аналітичні дослідження. Роботи виконувались лабораторією органічних добрив і гумусу ННЦ ІГА ім. О. Н. Соколовського УААН [15].

Веgetаційні дослідження проведено в ННЦ ІГА УААН, а польові досліди – на Коротичанському дослідному полі на чорноземі типовому важкосуглинковому. Добрива вносилися в процесі посіву у рядки.

Хімічний склад добрив, що досліджувались:

- «Гумігранфоска» (Карпівський фосфорит з добавкою амоній сульфату та 2 % гумату) NPK – добриво марка 1:18:6 з вмістом:  $P_2O_{5\text{заг.}}$  – 17,7 %;  $P_2O_{5\text{засв.}}$  – 15,2 %;  $N_{\text{амон.}}$  – 0,76 %;  $K_2O_{\text{заг.}}$  – 4,7 %;  $H_2O$  – 1,04 %; гумат = 2 %;

- «Гранфоска» (Карпівський фосфорит з добавкою амоній сульфату) NPK – добриво марка 1:18:5 з вмістом:  $P_2O_{5\text{заг.}}$  – 17,8 %;  $P_2O_{5\text{засв.}}$  – 15,8 %;  $N_{\text{амон.}}$  – 0,85 %;  $K_2O_{\text{заг.}}$  4,5 %;  $H_2O$  – 0,5 %;

- «Амофос» з вмістом: N – 10,9 %;  $P_2O_{5\text{заг.}}$  – 49,3 %;  $P_2O_{5\text{засв.}}$  – 49,3 %;  $P_2O_{5\text{в.р.}}$  – 45,4 %;  $H_2O$  – 0,3 %; рН 10 % суспензії – 4,45; Cd – 22,7 мг/кг; Pb – 33 мг/кг; As – 2,5 мг/кг, гумат – 1,2 %.

Дози внесення – «Гранфоска» і «Гумігранфоска» – 84 кг/га або 6 г на погонний метр з розрахунку  $P_{15}$ , амофос – 30 кг/га або 2 г на погонний метр з розрахунку  $P_{15}$ . Зразки ґрунту після збирання урожаю проаналізовані за діючими ГОСТ, ДСТУ:

- масова частка загального вуглецю – ДСТУ 4289-2004 «Якість ґрунту. Методи визначання органічної речовини»;

- масова частка нітратного азоту – ГОСТ 26951-86 «Почвы. Определение нитратов ионометрическим методом»;

- масова частка амонію – ГОСТ 26489-85 «Почвы. Определение обменного аммония по методу ЦИНАО»;

- масова частка рухомих форм фосфору і калію – ДСТУ 4114-2002 «ґрунти. Визначання рухомих сполук фосфору і калію за модифікованим методом Мачигіна»;

- кислотність (рН) – ГОСТ 26483-85 «Почвы. Приготовление солевой вытяжки и определение ее рН».

Результати дослідів наведено на рисунку 6.1 та в таблиці 6.17.



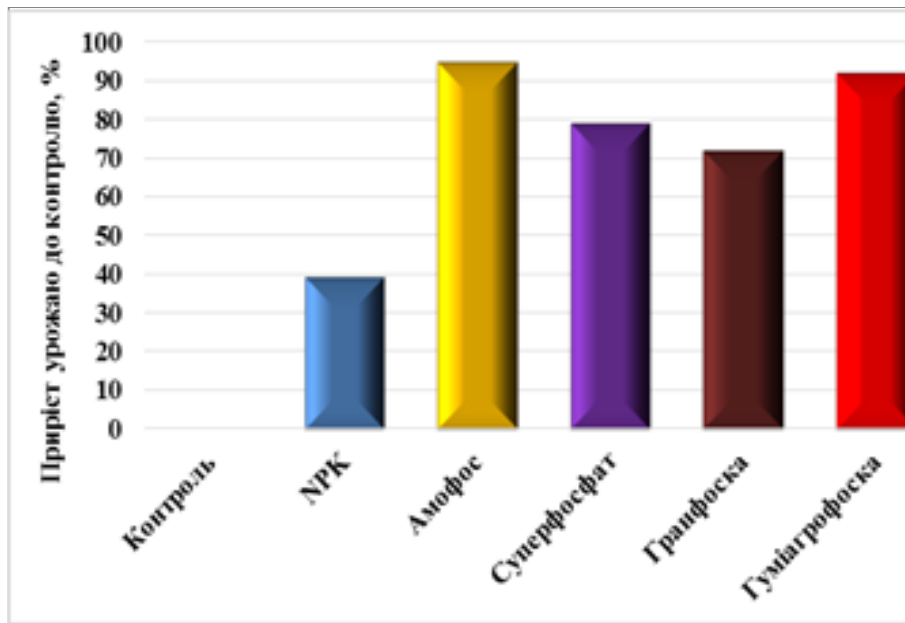


Рисунок 6.1 – Вплив фосфоровмісних добрив на урожай зеленої маси кукурудзи (вегетаційний дослід), 2006 р.

Таблиця 6.17 – Вплив фосфоровмісних добрив на урожай зеленої маси кукурудзи (польовий дослід), 2006 р.

Варіант дослідження	Повторення			Середній урожай, ц/га	Приріст урожаю		Висота рослин, см
	1	2	3		ц/га	%	
Контроль (без добрив)	199	186	214	199	–	–	112
«Амофос»	357	378	378	371	172	86	175
Суперфосфат	271	278	292	280	81	41	159
«Гранфоска»	278	321	343	314	115	58	160
«Гуміагрофоска»	299	250	314	288	89	45	178

Як свідчать дані таблиці 6.17, лише добрива з добавкою гумату натрію («Амофос» та «Гуміагрофоска») дають стабільну і максимальну прибавку врожаю зеленої маси кукурудзи. Ще більший ефект відмічається в польових дослідженнях добрив з добавкою гумату натрію, про що свідчать результати, які представлені в таблиці 6.17. Разом з тим, проведені розрахунки визначення біоенергетичної

ефективності [243] – [249] екологічно доцільних добрив в сільському господарстві показали, що технологія ОМД на основі українських фосфоритів та гумату натрію дозволяє більше, ніж в 2 рази, знизити кількість мінеральних добрив для вирощування такої ж кількості врожаю (Додаток Г). Це дозволяє розглядати запропоноване технічне рішення з виробництва і застосування ОМД на основі фосфоритів українських родовищ та гумату натрію як ресурсо-енергозберігаючу технологію вирощування сільськогосподарських культур [16, 250]. Такий підхід щодо внесення в ґрунти помірних доз нетрадиційних композицій органічних та мінеральних добрив, за даними ННЦ «Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О. Н. Соколовського» УААН [251], дозволяє не тільки підтримувати енергетичну ємність ґрунту, але й створювати її запас.

#### **6.4 Агроекологічна ефективність комбінованих мінеральних добрив «Мозаїк марки NPK»**

Як уже відмічалось, для всіх систем землеробства, в тому числі і альтернативних, важливо підтримувати бездефіцитний баланс елементів живлення, розширення відтворення родючості ґрунту [252]. А це можливо за наявності певної системи удобрення в агроценозах. Сучасне землеробство повинно забезпечувати отримання високих та стійких врожаїв з бажаними показниками якості продукції, на що були направлені ці дослідження. За результатами досліджень, на замовлення СП «Мозаїк – Україна», було розроблено рецептури комбінованих мінеральних добрив «Мозаїк марки NPK» та проведена їх державна реєстрація. Як досліджуваний зразок складних мінеральних добрив в польовому сезоні 2006 року досліджувались добрива, які склалися з NPK добрива – марки 9:18:7 з добавками лузги соняшника, комплексного мікродобрива «Міком» та гумату натрію. Азотна складова була представлена амоній сульфатом та амофосом, фосфорна – амофосом, калійна – калій хлоридом та лузгою соняшника з модифікацією добрива хелатними формами та гуматами. Зразки добрив опрацьовані автором в ДП «Сумський ДНДІ МІНДІП». Дослідження проводились Чернігівським інститутом АПВ в польових та

лізиметричних дослідах [253]. Загальна площа дослідної ділянки: картоплі, соняшника та кукурудзи – 84 м<sup>2</sup>, облікова площа ячменю, ярої пшениці та ріпаку 60 м<sup>2</sup>, цукрових буряків – 45 м<sup>2</sup>. Повторність ділянок 4-х кратна. Розміщення ділянок рендомізоване. Лізиметри стаціонарні, насипні, маса ґрунту в чарунці – 10,5 тонн, глибина – 155 см, облікова площа – 3,8 м<sup>2</sup>.

Добрива вносили весною під агрегат комбі (Європак) та одночасно з посівом. Ґрунти дослідних ділянок - дерново-підзолисті супіщані середньоокультурені та чорноземи звичайні. Попередники: кукурудзи та картоплі – озима пшениця, ячменю та вівсу – люпин на зерно, ріпаку та цукрових буряків – озима пшениця. Агротехніка культур загальноприйнята для зони. Хімічний аналіз рослин і ґрунту проводився за А. В. Петербургським. Облік урожаю проводився поділяночно суцільним методом, дані щодо урожайності оброблювалися за [254] методом дисперсійного аналізу.

Агрохімічна характеристика орного та підорного шарів ґрунту на дослідних ділянках наведена в таблицях 6.18 та 6.19.

Таблиця 6.18 – Агрохімічна характеристика дерново-підзолистого ґрунту дослідних ділянок

Показник	0–10 см	20–40 см
Гумус, %	1,1	0,7
Легкогідролізуємий азот, мг на 100 г ґрунту (на період закладання досліду)	9,7	5,9
Рухомі форми фосфору, мг Р <sub>2</sub> О <sub>5</sub> на 100 г ґрунту	10–12	10–12
Калій обмінний, мг К <sub>2</sub> О на 100 г ґрунту	7,0–9,0	7,0–10,0
Калій необмінно-поглинутий, мг К <sub>2</sub> О на 100 г ґрунту	66,3	69,7
рН сольове	4,9	4,6
Сума ввібраних основ, мг - екв. на 100 г ґрунту	5,4	4,8
Гідролітична кислотність	2,8	3,1

Таблиця 6.19 – Агрохімічна характеристика чорнозему звичайного ґрунту дослідних ділянок

Показник	0–20 см	20–40 см
Гумус, %	3,4	3,2
Легкогідролізуємий азот, мг на 100 г ґрунту (на період закладання дослідів)	10,8	3,5
Рухомі форми фосфору, мг P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> на 100 г ґрунту	2,0	1,4
Калій обмінний, мг K <sub>2</sub> O на 100 г ґрунту	10,3	10,0
pH сольове	6,7	6,8

Вегетаційний період 2006 року відрізняється від багаторічних показників: посушливим квітнем, кількість опадів 21 % від норми; вологим травнем – 138 % від норми; посушливим червнем та липнем (82-84 % від норми) та вологим серпнем, коли випало 94,6 мм опадів, що складає 166 % від багаторічних показників за цей період.

#### **6.4.1 Ефективність комбінованих мінеральних добрив «Мозаїк NPK марки А» на різних типах ґрунтів**

Культура ячменю, як правило, вважається індикатором ефективності та показником біологічної і натуральної ефективності добрив [252]. Слід вважати, що поряд з ячменем, біологічним індикатором є і капустияні культури, зокрема ріпак. Дякуючи своєму інтенсивному росту та біологічній особливості, саме капустияні майже завжди візуально та біометрично (інтенсивність росту, площа листя, висота) реагують на зміну поживного режиму ґрунту.

Добриво «Мозаїк NPK марка А» (амофос, амоній сульфат, сечовина, зола лузги соняшника). Хімічний склад добрива, що досліджувалось, представлено в таблиці 6.20.

Таблиця 6.20 – Основні характеристики добрива «Мозаїк NPK марки А» - 16:18:9

Показник	Значення	
	Норма	Факт
Масова доля:		
N <sub>заг.</sub> , %	не менше 16	16,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> заг., %	не менше 18	19,0
K <sub>2</sub> O, %	не менше 9	9,5
H <sub>2</sub> O, %	не більше 2	1,15

Схемою досліду передбачалось внесення добрива «Мозаїк NPK марки А» локально в процесі посіву та в розкид під культивуацію з розрахунку 1,2,3 ц/га, за одностороннього внесення в складі повного добрива в дозі N<sub>60</sub>P<sub>60</sub>K<sub>60</sub> (табл. 6.21).

Таблиця 6.21 – Ефективність добрива «Мозаїк NPK марки А» на ячмені (грунт чорнозем звичайний)

Варіант	Урожайність, ц/га		Вміст білка в ячмені, %	Вміст жиру в ріпаку, %
	Ячмінь	Ріпак		
1 Контроль, I (без добрив)	18,6	12,4	8,0	42,0
2 Контроль, II (фон N <sub>60</sub> P <sub>60</sub> K <sub>60</sub> )	34,8	28,5	10,4	44,5
3 Мозаїк (N <sub>16</sub> P <sub>18</sub> K <sub>9</sub> )	22,3	16,0	8,6	42,6
4 Мозаїк (N <sub>32</sub> P <sub>36</sub> K <sub>18</sub> )	26,2	17,8	8,6	42,6
5 Мозаїк (N <sub>48</sub> P <sub>54</sub> K <sub>22</sub> )	35,0	26,8	9,2	44,0
6 Мозаїк в складі (N <sub>60</sub> P <sub>60</sub> K <sub>60</sub> )	36,0	30,0	10,2	44,0
7 Мозаїк 1 ц/га локально при посіві	25,2	18,5	8,8	42,6
НІР, 0,95, ц/га	1,1	1,4		

Встановлено що добриво «Мозаїк NPK марки А», яке досліджувалось, виявляло позитивний вплив на врожайність, якість зерна та масло насіння як за одностороннього внесення, так і в складі повного, якість урожаю, як правило, не зменшувалась. Звертає на себе увагу висока ефективність добрива, яке досліджувалось, за внесення його локально. Прибавка ячменю склала 135 % до контролю, ріпаку - 149 %. (табл. 6.21, вар. 7 в порівнянні з вар. 1).

Таблиця 6.22 – Ефективність дослідного добрива «Мозаїк» А на картоплі та кукурудзі (грунт дерново-підзолистий середньоокультурений)

Варіант	Урожай- ність картоплі, ц/га	В % до контролю	Вміст крохмалю, %	NO <sub>3</sub> , мг/кг	Урожайність зерна кукурудзи, ц/га	В % до контролю	Вміст сирого білка, %	Вихід крохмалю з 1 га площі картоплі	Товарна картопля
1. «Мозаїк» 1, в складі повного добрива N <sub>120</sub> P <sub>80</sub> K <sub>120</sub> + гній 40 т/га	314	218	14,2	266	86,0	193	10,6	44,6	82,0
2. «Мозаїк» 1 локально при посіві 1 ц/га	168	117	17,0	112	52,0	117	9,8	28,6	64,5
3. «Мозаїк» + фон 2 ц/га	214	149	16,5	116	56,6	127	9,8	35,3	72,0
4. «Мозаїк» + фон 3 ц/га	256	178	15,6	126	70,3	158	10,8	39,9	76,0
5. «Мозаїк» +фон 4 ц/га	284	197	15,6	148	75,0	169	10,8	44,3	76,6
6. Без добрив	144	100	16,8	84	44,5	100	9,6	24,2	56,4
НІР, 0,95	18,5				3,2				

Аналогічна закономірність спостерігалась і на ґрунтах дерново-підзолистого типу під кукурудзою та під картоплею. Дози дослідного добрива «Мозаїк NPK марки А» під ці культури змінювались від 2 до 4 ц/га (табл. 6.22). Добриво, яке вивчалось, поряд з підвищенням урожайності, покращувало якість зерна та бульб картоплі, можливо, за рахунок оптимізації азотно-фосфорного живлення.

Дослідне добриво забезпечило високу врожайність картоплі з вмістом нітратів в бульбах в межах 240 мг/кг, за виключенням варіанту з внесенням на фоні 40 т/га гною туків в розрахунку N120P80K120 за досягнення врожайності бульб більше 300 ц/га. Відмічено, що мінеральне добриво «Мозаїк NPK марки А» підвищило врожай товарної картоплі більш ніж в 1,4 рази.

#### **6.4.2. Агроекологічна ефективність комбінованих мінеральних добрив «Мозаїк NPK марки Б» на різних типах ґрунтів**

Ґрунти: чорнозем звичайний; культури: ячмінь, ріпак, цукрові буряки, картопля, соняшник; внесення – локально при посіві. Добриво «Мозаїк NPK марка Б» (амофос, сечовина, калій хлорид з добавкою суміші, яка складена з солей мікроелементів в хелатній формі «Міком-Со»). Хімічний склад добрива, що досліджувалось, представлено в таблиці 6.23.

Таблиця 6.23 – Основні характеристики добрива «Мозаїк NPK марки Б» - 8:20:30

Показник	Значення	
	Норма	Факт
Масова доля:		
N <sub>заг.</sub> , %	не менше 8	8,6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> заг., %	не менше 20	20,0
K <sub>2</sub> O, %	не менше 30	30,1
Мікроелементи, %	0,015	0,015
H <sub>2</sub> O, %	не більше 2	0,4

Продуктивність основних польових культур за внесення добрива «Мозаїк NPK марки Б» локально при посіві представлено в таблиці 6.24.

Таблиця 6.24 – Продуктивність основних польових культур при внесенні добрива «Мозаїк NPK марки Б» локально в процесі посіву

Культура на варіанті	Урожайність, ц/га на чорноземі	Урожайність, ц/га на дерново-підзолистих ґрунтах	Урожайність, % на чорноземі	Урожайність, % на дерново-підзолистих ґрунтах
Ячмінь <u>контроль</u>	<u>34,5</u>	<u>26,8</u>	<u>100</u>	<u>100</u>
мозаїк марки Б	38,6	35,4	112	132
Ріпак <u>контроль</u>	<u>24,0</u>	<u>18,6</u>	<u>100</u>	<u>100</u>
мозаїк марки Б	27	22,0	113	118
Цукрові буряки <u>контроль</u>	<u>412</u>	-	<u>100</u>	-
мозаїк марки Б	442	-	107	-
Соняшник <u>контроль</u>	<u>18,5</u>	-	<u>100</u>	-
мозаїк марки Б	24,8	-	134	-
Картопля <u>контроль</u>	-	<u>180</u>	-	<u>100</u>
мозаїк марки Б	-	224	-	113

Примітка. НР,095 за культурами: 1 – 1,7; 2 – 20,8; 3 – 0,9; 4 – 14,0.

На всіх польових культурах встановлена позитивна дія добрива «Мозаїк NPK марки Б» ( $N_8P_{20}K_{30}$ ) на врожайність. Прибавка врожайності від локального застосування добрива «Мозаїк NPK марки Б» у всіх варіантах дослідження була математично доказаною і склала на чорноземних ґрунтах 7–34 %; на дерново-підзолистих в межах 13–32 %. Найбільш висока прибавка на чорноземних ґрунтах одержана на соняшнику (34 %), найбільш низька (7 %) – на цукрових буряках; на дерново-підзолистих ґрунтах – на ячмені (32 %) і ріпаку (118 %), найбільш низька – на картоплі, що пов'язано, мабуть, з фоном гною як джерела живлення (табл. 6.25).



Таблиця 6.25 – Ефективність добрива «Мозаїк NPK марки Б» на основних польових культурах та різних ґрунтах за внесення під передпосівну культивуацію (урожайність, ц/га)

Варіант Культура	Без добрив	2 дози N <sub>16</sub> P <sub>40</sub> K <sub>60</sub>	3 дози N <sub>24</sub> P <sub>60</sub> K <sub>90</sub>	4 дози N <sub>32</sub> P <sub>80</sub> K <sub>120</sub> + N <sub>60</sub>	НІР, 0,95
Ячмінь	<u>26,0</u>	<u>34,5</u>	<u>36,0</u>	<u>45,0</u>	<u>2,4</u>
	18,5	26,0	30,2	40,3	3,0
Ріпак	<u>18,4</u>	<u>22,0</u>	<u>30,0</u>	<u>38,0</u>	<u>2,2</u>
	14,0	18,5	26,5	34,2	2,4
Соняшник	16,7	18,0	24,8	29,5	1,8
Кукурудза	<u>4,05</u>	<u>44,2</u>	<u>48,5</u>	<u>78,5</u>	<u>3,3</u>
	34,0	36,0	40,5	61,2	3,4
Картопля	114	138	146	248	18,5
Яра пшениця	<u>32,0</u>	<u>34,5</u>	<u>36,0</u>	<u>51,4</u>	<u>2,7</u>
	24,0	28,0	32,0	42,8	2,9

Примітка. Чисельник - чорноземний ґрунт, знаменник - дерново-підзолистий ґрунт.

За суцільного внесення зернові культури (ячмінь, яра пшениця, ріпак) добре окупають новий вид добрив з дозою 2–3 ц/га; доцільно недостатню кількість азоту проти розрахованої доповнити азотними туками. Просапні культури (кукурудза, картопля, соняшник цукрові буряки) добре окупають урожаєм дози добрива «Мозаїк NPK марки Б» – 3–4 ц/га, формуючи урожайність цукрових буряків на рівні 506–518 ц/га за цукристості 17,8–18,0 ц/га; картоплі – на рівні 250 ц/га з вмістом крохмалю (сорт Малич) 16,4 %, а нітратів 204–216 мг/кг продукції; зернових колосових – 45–50 ц/га, ярого ріпаку – 34–38 ц/га; з вмістом клейковини в зерні ярої пшениці 30–32 %, олії в насінні ріпаку сорт Експрес – 44–45 %.

Таким чином, добриво «Мозаїк NPK марки Б», яке доповнювалось простими добривами, краще вносити під різні культури в дозі 2–3 ц/га, а для одержання максимальних урожаїв – в дозі 3–4 ц/га.

### 6.4.3 Агроекологічна ефективність комбінованих мінеральних добрив «Мозаїк NPK марки В» на різних типах ґрунтів

Добриво «Мозаїк NPK марка В» (амофос, амоній сульфат, калій хлорид, зола лузги соняшника з добавкою суміші, яка складена з солей мікроелементів в хелатній формі «Міком-Со» та гумату натрію). Хімічний склад добрива, що досліджувалось, представлено в таблиці 6.26.

Таблиця 6.26 – Основні характеристики добрива «Мозаїк NPK марки В» - 9:18:17

Показник	Значення	
	Норма	Факт
Масова доля:		
N <sub>заг</sub> , %	не менше 9	9,76
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> заг., %	не менше 18	18,6
K <sub>2</sub> O, %	не менше 17	17,75
Органіка (в перерахунку на С), %	1 – 3	2,4
H <sub>2</sub> O, %	не більше 2	1,37

Ефективність добрива «Мозаїк В (N<sub>9</sub> P<sub>18</sub> K<sub>17</sub>)» на основних польових культурах (ячмінь, яра пшениця, ріпак, кукурудза на зерно) за локального внесення на різних ґрунтах представлена в таблиці 6.27.

У випадку використання добрива «Мозаїк NPK марка В» (N<sub>9</sub> P<sub>18</sub> K<sub>17</sub>) доцільно його вносити під зернові культури у кількості 2 ц/га – 3 ц/га, під культури інтенсивності типу – 3–4 ц/га. Дуже ефективне локальне внесення добрива «Мозаїк NPK марка В» (N<sub>9</sub>P<sub>18</sub>K<sub>17</sub>). Якість урожаю польових культур при внесенні добрив покращилась або залишалась на рівні контролю.

Таблиця 6.27 – Ефективність локального внесення нового добрива «Мозаїк В (N<sub>9</sub>P<sub>18</sub>K<sub>17</sub>)» на різних ґрунтах

Культура	Урожайність, ц/га на чорноземних ґрунтах	Урожайність, ц/га на дерново-підзолистих ґрунтах
1 Ячмінь	<u>25,6</u>	<u>24,0</u>
	30,0	30,2
2 Яра пшениця	<u>35,0</u>	<u>34,3</u>
	39,0	38,6
3 Ріпак	<u>16,5</u>	<u>14,5</u>
	20,0	18,7
4 Кукурудза на зерно	<u>50,4</u>	<u>40,0</u>
	55,6	46,8

Примітки:

1. НР, 0,95 ц/га 1–2,0; 2–2,4; 3–1,8; 4–2,7.
2. Чисельник – без добрива. Знаменник – добриво «Мозаїк NPK марки В (N<sub>9</sub>P<sub>18</sub>K<sub>17</sub>)».

#### 6.4.4 Біологічна активність ґрунту за внесення нових видів добрив

Біологічна активність ґрунту за внесення нових видів добрив досліджувалась на ґрунтах дерново-підзолистого типу під посівами кукурудзи на зерно. Встановлено: біологічна активність ґрунту в динаміці (табл. 6.19) не зменшувалась проти стандарту – (нітроамофоска марки N<sub>16</sub> P<sub>16</sub> K<sub>16</sub>) і була вищою проти варіанту без добрив (табл. 6.28 вар. 2 проти вар. 3 та 1), за дози внесення добрив 3 ц/га.

Таблиця 6.28 - Біологічна активність ґрунту за варіантами дослідів з новими добрива серії «Мозаїк»

Варіант	Виділення CO <sub>2</sub> , г/м <sup>2</sup> в динаміці		
	6-8 листків кукурудзи	Викидання волоті	Налив зерна
1 Без добрив	240	116	184
2 «Мозаїк А*»	240	164	204
3 «Мозаїк Б*»	218	168	216
4 «Мозаїк В*»	236	202	202
5 Нітроамофоска	214	158	222

\*Оцінка нітрифікаційної здатності ґрунту та втрати біогенних елементів і гумусу в залежності від видів туків наведена в таблиці 6.29.

Як видно з даних таблиці 6.29, якої-небудь негативної дії досліджуваних добрив на ґрунт та ґрунтовий розчин не виявлено. За результатами агрохімічних та біологічних досліджень можна зробити висновок про ефективність застосування ОМД в агротехніці.

Проведені розрахунки економічного ефекту впровадження технології виробництва складних добрив з добавками гумату натрію показують можливість одержання додаткового прибутку (Додаток Д). Розрахунок економічного ефекту зроблено на прикладах виробництва амофосу і NPK-добрив марки 15:15:15 з добавками гумату натрію.

Таблиця 6.29 – Нітрифікаційна здатність ґрунту та втрати біогенних елементів і гумусу

Добриво	Нітрифікаційна здатність, NO <sub>3</sub> мг/кг ґрунту				Втрати за межі шару ґрунту 0-155 см, мг/кг			
	до компостування	після компостування	нітриф. здатність	волога, мм	Гумус, кг/га	NO <sub>3</sub>	CaO	MgO
1 Без добрив	2,0	6,2	4,2	8,8	16,0	44,6	64,0	14,5
2 «Мозаїк А»	3,2	8,0	4,8	10,2	18,0	56,0	64,5	16,5
3 «Мозаїк Б»	3,4	8,1	4,7	10,2	18,2	56,0	70,3	16,5
4 «Мозаїк В»	3,4	8,2	4,8	10,4	19,0	56,8	72,0	14,8
5 Нітро-амофоска	3,4	8,3	4,9	10,6	20,0	55,0	70,0	15,5

За своїми основними властивостями одержуваний продукт ідентичний вихідним добривам, тому для розрахунку використано ціни відповідних добрив за незначними додатковими витратами. З огляду на те, що пропонована добавка збільшує масу виробленого продукту на 1,8 %, одержуємо 0,018 т додаткового готового продукту (A<sub>доп</sub>) на 1 тонну добрив. За обсягом виробництва добрив 100 тис. т у рік очікуваний додатковий річний дохід (D<sub>доп</sub>) і очікуваний додатковий річний прибуток складає при виробництві амофосу 2,7 млн. грн. та 1,9 млн. грн.

відповідно, а при виробництві NPK-добрив марки 15:15:15 – 2,0 млн. грн. та 1,3 млн. грн.

### **Висновки та узагальнення до розділу 6**

1. Проведені агроекологічні дослідження суперфосфату амонізованого показали, що його застосування при дотриманні агрохімічних норм та кратності внесення достовірно підвищує врожайність сільськогосподарських культур, не змінює фізико-хімічні властивості ґрунту, не змінює або поліпшує якісні показники продукції та не приводить до нагромадження важких металів у ґрунті і рослинній масі.

2. Агроекологічні польові дослідження типового для українських родовищ фосфоритів добрива «Агрофоска» з вмістом  $P_2O_5$  – 14 %,  $K_2O$  – 3,6-4,2 %,  $CaO$  – 28 %,  $MgO$  – 2,4 % достовірно підвищують якість врожаю зерна озимих культур, не приводять до втрат гумусу, вологи і біогенних елементів у випадку щорічного їх внесення, що свідчать про досить високу біологічну та економічну ефективність нового виду добрив, на рівні суперфосфату.

3. Агроекологічна ефективність органо-мінерального добрива «Гуміагрофос», виготовленого на базі українських фосфоритів та гумату натрію, за впливом на урожай зеленої маси та якісний склад ґрунту суттєво вища від мінерального добрива суперфосфат та гранульованого пташиного посліду.

4. Агрохімічні дослідження стандартних добрив, що модифіковані гуматом натрію, підтверджують стабільну і максимальну прибавку врожаю сільськогосподарських культур на (30 – 65) % в залежності від марок добрив.

5. Розрахунки визначення біоенергетичної ефективності екологічно доцільних добрив в сільському господарстві показали, що технологія ОМД на основі українських фосфоритів та гумату натрію дозволяє більше, ніж в 2 рази, знизити кількість мінеральних добрив для вирощування такої ж кількості врожаю і не тільки підтримувати енергетичну ємність ґрунту, але й створювати її запас.

6. За результатами комплексних агроекологічних досліджень за участю фахівців УААН розроблені технології застосування нових видів складних фосфоровмісних добрив та ОМД для основних сільськогосподарських культур та ґрунтів України, що дозволить запобігти втратам гумусу із орного шару ґрунтів і створити умови екологічно безпечного землеробства.

7. Результати еколого-гігієнічних досліджень показують, що при застосуванні розроблених мінеральних та органо-мінеральних добрив при дотриманні агрохімічних норм та кратності їх внесення підвищення інтенсивності міграції токсичних елементів у системі «ґрунт-рослина» не відбувається.

Основні наукові та практичні результати, представлені у цьому розділі, в повній мірі знайшли своє відображення в публікаціях автора [2, 15, 16, 242, 250].

## РОЗДІЛ 7

### ПРОМИСЛОВІ ВИПРОБУВАННЯ ОДЕРЖАННЯ ЕКОЛОГІЧНО ДОЦІЛЬНИХ ФОСФОРОВМІСНИХ ДОБРИВ

На основі результатів комплексних теоретичних і експериментальних досліджень із застосування нового виду сировини для виробництва екологічно доцільних фосфорних та комплексних фосфоровмісних добрив були розроблені та запропоновані до впровадження нові технології одержання амонізованого суперфосфату, амофосу, складних NPK - добрив та добрив із додатком гуматів натрію. Дослідно-промислові випробування були проведені у відповідних цехах ПАТ «Сумхімпром» та ТОВ «Завод мінеральних добрив «Базис» [177, 196, 255].

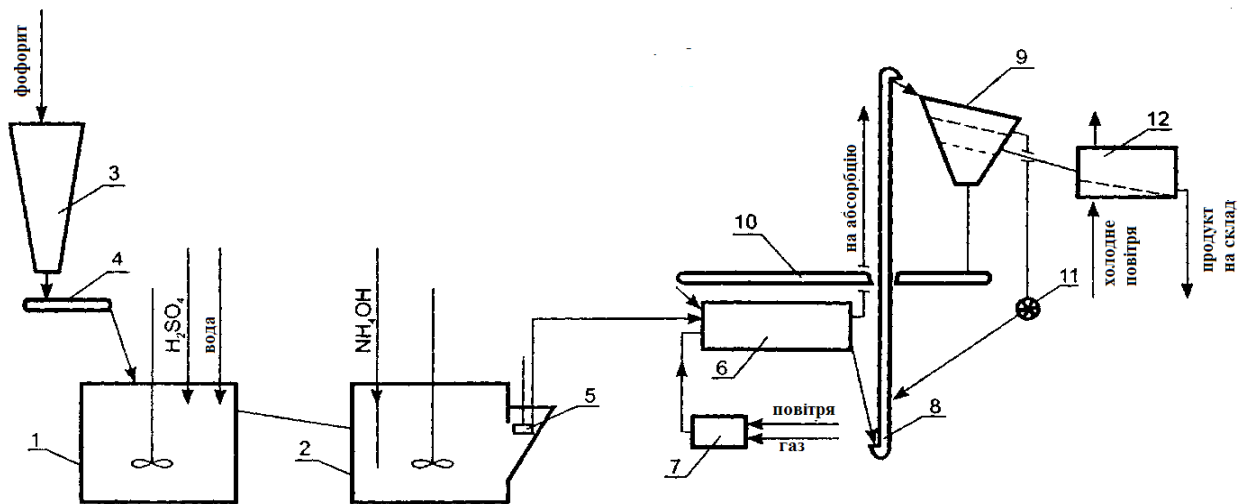
#### **7.1 Проведення промислових випробувань переробки алжирського фосфориту на суперфосфат амонізований**

Амонізований суперфосфат виробляється поточним способом у дві стадії [1, 177]:

- утворення пульпи необхідного складу;
- гранулювання, сушіння пульпи та класифікація гранульованого суперфосфату.

Одержання пульпи заданого хімічного складу проводиться у двох реакторному апараті (рис. 7.1). Фосфорит дозатором 4 з бункеру фосфориту 3 подається в реактор I ступеня 1, де розкладається сульфатною кислотою. Пульпа з реактора I ступеня подається в реактор II ступеня 2, де проходить процес нейтралізації вільної кислотності амоніачною водою. Нейтралізована пульпа подається насосом 5 в апарат гранулювання та сушіння СГБ 6. В апарат СГБ також подають сушильні гази із теплогенератора 7, куди подається природний газ, первинне та вторинне повітря. Висушений гранулят з СГБ подають в елеватор 8, а звідти на інерційний грохот 9. Товарна фракція продукту з розміром гранул від 1 до 4 мм із грохота надходить на охолодження в холодильник 12. Гранули розміром

більше 4 мм після грохоту 9 з верхнього сита направляють на дробарку 11 і повертають в елеватор 8 і далі на повторну класифікацію. Гранули розміром менше 1 мм та частинки пилу із системи сухого очищення сушильних газів (на схемі не показана) конвеєром 10 повертаються у вигляді ретура на стадію грануляції СГБ 6. Охолоджена товарна фракція направляється на склад готової продукції.



1 - I реактор (Е 204/а); 2 - II реактор (Е 204/б); 3 - бункер фосфориту; 4 - дозатор фосфориту; 5 - насос подання пульпи на гранулювання; 6 - апарат гранулювання і сушіння СГБ; 7 - теплогенератор; 8 - елеватор; 9 - грохот; 10 - конвеєр; 11 - дробарка; 12 - холодильник

Рисунок 7.1 – Принципова схема виробництва амонізованого суперфосфату

### 7.1.1 Проведення промислових випробувань технології переробки алжирського фосфориту марки «В»

У процесі проведення промислових випробувань отримання амонізованого суперфосфату на основі алжирського фосфориту була виконана апробація ряду технологічних завдань, які неможливо було змоделювати в лабораторних умовах. Зокрема, необхідно було уточнити можливість раціонального використання достатньо високого вмісту  $P_2O_5$  <sub>засв</sub> в алжирському фосфориті.



За поточними аналізами в ході випробувань фактичні характеристики сировини, що надійшла на підприємство, були такі:  $P_2O_5$  заг – (31,6-31,8) %, CaO – (52,18 – 52,2) %, MgO – (0,75-0,89) %,  $CO_2$  – (3,9-4,4) %, F – (2,8 – 3,4)%.

В цій сировині коливання вмісту  $P_2O_5$ засв. знаходилося в інтервалі 50-72 % від вмісту  $P_2O_5$ заг. у фосфориті. В той же час в зразках, що були досліджені в лабораторних умовах, інтервал коливання цієї характеристики сировини був в межах (80 – 88) %. Вміст  $P_2O_5$ засв. в сировині характерний для молодих в геологічному відношенні фосфоритів [94]. До таких родовищ відносяться родовища Алжиру і Тунісу (табл. 2.11).

У випробуваннях планували шляхом зміни витрати сульфатної кислоти визначити можливість раціонального використання вмісту в початковій сировині засвоюваної форми  $P_2O_5$ . За підвищеного вмісту  $P_2O_5$ засв. в фосфориті, згідно розрахунків, що підтверджені лабораторними дослідженнями (розділ 3), можна одержати готовий продукт з вмістом не менше 16 %  $P_2O_5$ засв. за варіації норми сульфатної кислоти (у перерахунку на 100 %  $H_2SO_4$ ) від 740 кг/т до 1000 кг/т фосфориту. Було заплановано на початковому етапі вести завантаження сировини в перший реактор за різних витрат сульфатної кислоти та за незмінного завантаження фосфориту. Кожний режим підтримували від 4 год. до 6 год. Контролювали такі характеристики пульпи в першому реакторі: густину, масову частку  $P_2O_5$  заг,  $P_2O_5$  засв,  $P_2O_5$  в.р. Оскільки в початковій сировині міститься помітна кількість  $P_2O_5$  засв, за міру хімічного розкладання фосфориту кислотами приймали співвідношення  $K_{в.р.} = P_2O_{5в.р.}/P_2O_{5 заг}$ . В другий реактор вводили таку кількість амоніачної води, щоб масова частка вільних кислот в перерахунку на  $P_2O_5$  вільн підтримувалась в інтервалі 2-3 %. Такий рівень нейтралізації пульпи розкладання позитивно позначався на процесі її грануляції в апаратах СГБ.

В таблиці 7.1 представлені характеристики пульпи розкладання та готового продукту для визначення оптимального співвідношення фосфорит – сульфатна кислота.

Таблиця 7.1 – Характеристика пульпи розкладання і готового продукту при переробці першої партії алжирського фосфориту на суперфосфат амонізований

Витрата сульфатної кислоти, кг 100% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Склад пульпи розкладання					Склад висушеної нейтралізованої пульпи (готовий продукт)					
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> заг., %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> засв., , %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в.р., %	K <sub>засв.</sub> , %	K <sub>в.р.</sub> , %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> заг., %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> засв., , %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в.р., %	N, %	K <sub>засв.</sub> , %	K <sub>в.р.</sub> , %
740	11,1	7,6	7,2	68,5	65	18,84	12,9	12,2	3,8	68,5	67,76
850	10,85	8,67	8,25	79,0	76	18,02	14,4	13,3	2,87	79	74
910	11,6	10,68	8,9	92,1	78	17,65	16,25	13,6	2,54	92,07	77
1000	11,4	10,54	10,03	92,5	88	16,53	15,29	14,34	3,71	92,5	87

Примітки:

1.  $K_{засв.} = P_2O_{5засв.}/P_2O_{5заг.}$

2.  $K_{в.р.} = P_2O_{5в.р.}/P_2O_{5заг.}$

Як показала обробка результатів випробувань, нормалізація умов грануляції була досягнута тільки за подачі 910 кг у перерахунку на 100 %  $H_2SO_4$  на 1 т фосфориту (рис. 7.2).

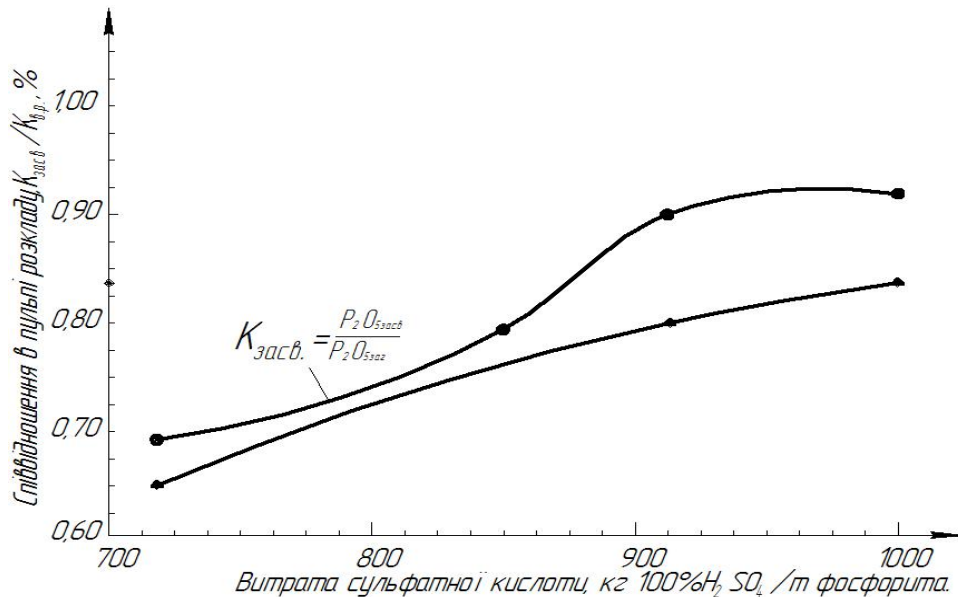


Рисунок 7.2 – Залежність коефіцієнту розкладу від витрати сульфатної кислоти

Отже, було підтверджено, що витратна норма 910 кг у перерахунку на 100 %  $H_2SO_4$  на 1 т фосфориту забезпечує отримання готового продукту з нормативним значенням  $P_2O_5$  засв не менше 16 % і що вказана норма сульфатної кислоти дозволяє одержувати продукт незалежно від значення  $P_2O_5$  засв в фосфориті. В той же час, як показано на рисунку 7.3, за збільшення витрати сульфатної кислоти монотонно знижується вміст  $P_2O_5$  заг, хоча і зростає вміст  $P_2O_5$  в.р.

Збільшення норми подачі сульфатної кислоти на 1 т фосфориту хоча і супроводжується підвищенням в пульпі розкладання водорозчинної форми  $P_2O_5$ , проте цей чинник неприйнятний для всього комплексу технологічного процесу. Витрата сульфатної кислоти 910 кг у перерахунку на 100 %  $H_2SO_4$  на 1 т фосфориту є раціональною для заданого складу фосфориту. Як видно з рисунків 7.2, 7.3, за умови збільшення витрати до 1000 кг у перерахунку на 100 %  $H_2SO_4$  на 1 т фосфориту в готовому продукті темпи зростання змісту  $P_2O_5$  засв сповільнюються, а

за рахунок чинника розбавлення сульфатом продукту розкладання абсолютне значення  $P_2O_5$  засв стає нижчим мінімально допустимого значення (16 %).

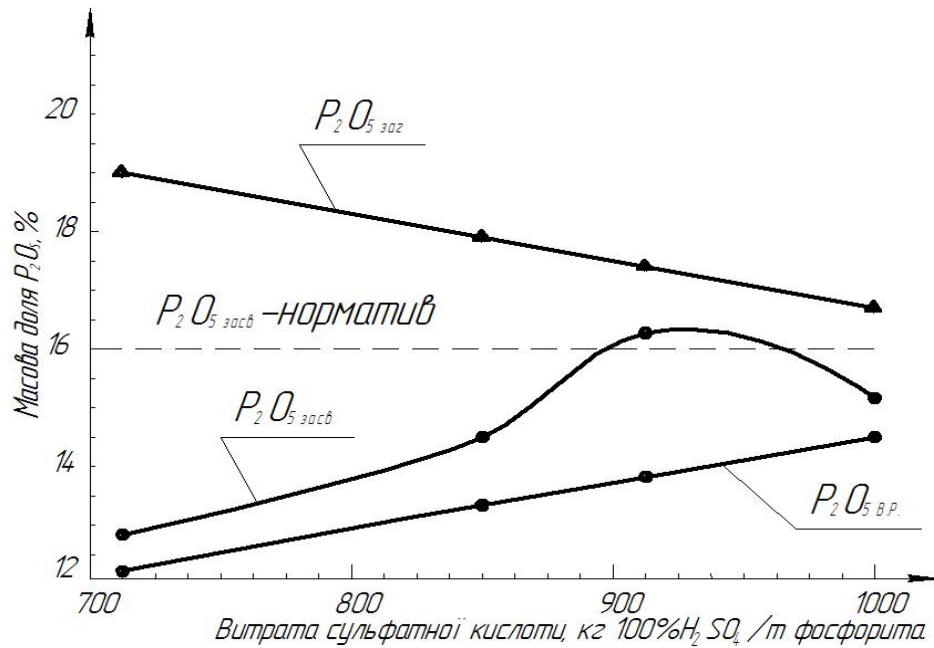


Рисунок 7.3 – Масова доля  $P_2O_5$  заг;  $P_2O_5$  засв;  $P_2O_5$  в.р. в готовому продукті

Всього було перероблено 8856 т алжирського фосфориту марки «В» ( $P_2O_5 = 31,6\%$ ), одержано 14100 т добрива в натурі, у тому числі, 2291 т (в перерахунку на 100 %  $P_2O_5$  засв) і 410 т N в амонійній формі. Продукт розкладу містив в цьому випадку до 17 %  $P_2O_5$  заг і 16 %  $P_2O_5$  засв.

Склад готової продукції, яку одержано з фосфориту марки «В», коливався в наступних межах:

- масова частка $P_2O_5$ заг.	16,8 - 17,3 %
- масова частка $P_2O_5$ засв.	15,8 - 16,4 %
- масова частка $H_2SO_4$ вільн.	1,8 - 3 %
- масова частка азоту N	2 - 4 %
- масова частка $H_2O$	1,8 - 2,0 %
Статична міцність гранул	4,0 - 6,8 МПа

В період випробувань досліджувалась і можливість збільшення навантаження (до 20 т/год) на основне технологічне обладнання суперфосфатного цеху у

виробництві суперфосфату амонізованого з алжирського фосфориту марки «В». Встановлено, що внаслідок підвищення навантаження, зокрема, на реактор розкладання, практично не змінилося співвідношення засвоєних і загальних форм  $P_2O_5$  в пульпі: 91 – 94 %. Збільшення кількості теплоти хімічної реакції в реакторі сприяло стабілізації температури пульпи і за нормального завантаження саморегулювалась в умовах зниження на 8 % споживання технологічної пари.

Контроль структури твердої фази пульпи свідчив про існування кальцій сульфату переважно у формі  $CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$ . Безперервне завантаження фосфориту за температури, що регламентувалась, за густини пульпи 1620 – 1650  $kg/m^3$ , вмісті в ній  $P_2O_{5\text{заг}}$  – 10,8 % і  $P_2O_{5\text{вільн}}$  – 9 % дозволило отримати рухому пульпу. Хімічний склад пульпи забезпечував одержання кінцевого продукту, який за своїм складом задовольняв технічні умови.

Основні труднощі в період випробувань були пов'язані зі зміною фізико-механічних властивостей пульпи за відхилення параметрів процесу, перш за все, температурного режиму. Дослідження процесу гранулювання виявили необхідність підтримки вільної кислотності на рівні 1,5 % – 2,0 % у реакторі Е 204/б, що пояснюється умовами грануляції. В основному, за відхиленням встановлених режимних нормативів в процесі грануляції утворювалась підвищена кількість більш дрібної фракції. На основі проведених промислових випробувань були виконані балансові розрахунки, згідно яких констатувалось, що досягнута потужність цеху за переробки алжирського фосфориту марки «В» у суперфосфат амонізований складає близько 67 % від проектної, що розраховувалось за умов використання кольського апатитового концентрату.

У відповідності до вимог Наказу МОЗ України № 247 [256], необхідною умовою організації виробництва добрива (агрохімікату) є розробка технічних умов (ТУ) на продукт. Підставою для надання дозволу на використання добрив в Україні є їх державна реєстрація у відповідності з Постановою КМУ № 295 від 4.03.1996 р. [257]. Нормативна документація на добриво суперфосфат гранульований

амонізований і цей продукт пройшли повний цикл державних випробувань та реєстрації (Додаток Е).

### 7.1.2 Проведення промислових випробувань технології переробки алжирського фосфориту марки «Д»

На підставі накопиченого промислового досвіду переробки алжирського фосфориту марки «В» і додаткових лабораторних досліджень були запропоновані норми ведення технологічного режиму за умов використання алжирського фосфориту марки «Д» ( $P_2O_5$  заг. 29,5 %):

- температура пульпи	363 – 368 К
- густина пульпи (реактор Е 204/а)	1620 – 1640 кг/м <sup>3</sup>
- масова частка $P_2O_5$ заг. (реактор Е 204/а)	10,5 – 11 %
- масова частка $P_2O_5$ засв. (реактор Е 204/а)	6,5 – 8 %

Визначено, що на відміну від встановлених норм для фосфориту марки «В» переробку фосфориту марки «Д» раціонально здійснювати за норми дозування сульфатної кислоти 800 – 850 кг у перерахунку на 100 %  $H_2SO_4$  на т фосфориту, тобто зменшити її витрати. Це пояснюється тим, що у фосфориті марки «Д» менший вміст  $P_2O_5$ . Для стабілізації роботи цеху було також рекомендовано вести технологічний процес розкладу в стабільному дигідратному режимі, що дозволило запобігти можливість кристалізації пульпи в трубопроводах.

За період промислових випробувань перероблено 7098 т фосфориту марки «Д», одержано суперфосфату амонізованого (в перерахунку на 100 %  $P_2O_5$  засв.) 1894 т. Типові характеристики суперфосфату амонізованого, що одержано на основі фосфориту марки «Д»:

- масова частка $P_2O_5$ заг у продукті	16,8 – 17,5 %
- масова частка $P_2O_5$ засв в продукті	15,8 – 16,4 %
- масова частка $H_2SO_4$ вільн у продукті	до 2,5 %
- масова частка азоту в продукті	2 – 3 %

- масова частка  $H_2O$  в продукті менше 2 %
- статична міцність кондиційних гранул 4 МПа – 7 МПа

За стабільного режиму роботи цеху на фосфориті марки «Д» частка засвоєних форм  $P_2O_5$  у відношенні до  $P_2O_{5\text{заг}}$  знаходилася в середньому на рівні 92 – 95 % (середній  $K_p = 93,5 \%$ ). Дослідженнями показників технологічного процесу зафіксовано досить високий вміст водорозчинних форм фосфору, який знаходився в межах 13,4 – 14,1 %  $P_2O_5$ .

Слід зазначити, що в процесі переробки фосфориту марки «Д» як в напівгідраті, так і дигідратному режимах питання піноутворення гостро не виникало і спеціальні заходи з гасіння піни не застосовувались (Додаток Ж). В процесі переробки фосфориту марки «Д» відмічено істотно менші втрати пилу та  $P_2O_5$  із стічними водами, ніж в процесі переробки фосфориту марки «Б» (зниження в 3 – 4 рази). Наше пояснення цьому факту полягає в іншому фракційному складі цієї марки фосфориту.

Згідно балансових розрахунків, досягнута потужність цеху з переробки алжирського фосфориту марки «Д» у суперфосфат амонізований склала 59 % від проектної потужності в розрахунку на кольський апатитовий концентрат. Дослідні партії суперфосфату передані Інституту землеробства УААН для проведення широкомасштабних польових випробувань агрохімічної ефективності нового добрива.

### **7.1.3 Промислові випробування технології NPK добрива марки 6:11:11**

Реалізацію процесу одержання NPK-добрива марки 6:11:11 здійснювали на 1 технологічній лінії суперфосфатного цеху ПАТ «Сумхімпром» [258] (Додаток К). Перед випробуваннями технологічна лінія була дообладнана шнеком подачі матеріалу з БГС на елеватор і шнеком подачі пилу із циклона на скребковий конвеєр. Крім того, сульфатну кислоту для приготування NPK-пульпи подавали в транспортну лінію між реакторами. У ході випробувань використовувалась така сировина:

- фосфорит сірійський:  $P_2O_5$  – 29,3 (29, 2 – 29,4) %,  $SO_3$  – 0,95 %,  $CaO$  – 47,8 %;
- кислота сульфатна технічна:  $\rho$  – 1618 - 1694 кг/м<sup>3</sup>,  $H_2SO_4$  – 71 – 73,9 %;
- $K_2O$  – 60 %;
- $NH_3$  – 23,7 (23 - 23,9) %.

Уміст у продукті екологічно контрольованих елементів такий: масова частка кадмію (Cd), мг/кг  $P_2O_5$  – 19,1 (2,1 мг/кг продукту); масова частка арсену (As), мг/кг  $P_2O_5$  – 10,2 (1,1 мг/кг продукту); масова частка свинцю (Pb), мг/кг  $P_2O_5$  – 20,0 (2,2 мг/кг продукту).

У період випробувань санітарною лабораторією оцінено ефективність роботи газоочисних установок цеху. Було встановлено:

- ефективність пиловловлення в циклоні за концентрації пилу на вході 15 г/м<sup>3</sup>, становила 83 %. Уловлений пил у період випробувань виводився вертикальною тічкою в додатково встановлений шнек і далі – в скребковий конвеєр;

- ефективність мокрого очищення сушильних газів від  $NH_3$  становила 36 % за концентрації  $NH_3$  на вході в циклон – 0,28 г/м<sup>3</sup>;

- концентрація  $NH_3$  у викидах після очисних споруд на стадії сушіння складала 0,18 г/м<sup>3</sup>, а флуорвмісних сполук (у перерахунку на F) – 0,0018 г/м<sup>3</sup>;

- у газовому викиді реакторної ділянки концентрація  $NH_3$  зафіксована на рівні 0,130 г/м<sup>3</sup>, а концентрація флуорвмісних сполук (у перерахунку на F) на рівні 0,0022 г/м<sup>3</sup>.

В цілому по цеху гранульованого суперфосфату ПАТ «Суміхіпмпром» в період випробувань масова витрата забруднюючих речовин складала в середньому 4,377 г/с при нормативі ГДВ 10,28 г/с.

Відповідно до довідки санітарної лабораторії, встановлені для цеху нормативи за концентраціями шкідливих речовин в організованих газових викидах не перевищені. Проведені протягом трьох місяців випробування на злежуваність продукту, який був упакований в мішки і закладений на зберігання, показали, що продукт не злежується. За період випробувань нараблено ~1300±50 т НРК - добрива натури, параметри якого задовольняють вимогам, які задекларовані «Програмою дослідно-промислових випробувань...». За підсумками промислових випробувань



були розраховані питомі норми витрат сировини та енергоресурсів на випуск 1 т NPK - добрив марки 6:11:11.

На технологію одержання складного NPK-добрива марки 6:11:11 одержано Патент України № 51441 А [10].

#### **7.1.4 Дослідно-промислові випробування технології гумосуперфосфату**

На основі результатів теоретичних і експериментальних досліджень була розроблена Програма дослідно-промислових випробувань технології гумосуперфосфату в діючому цеху амонізованого суперфосфату ПАТ «Сумхімпром». Випробування провадилися без суттєвої зміни технології амонізованого суперфосфату із забезпеченням випуску суперфосфату вмістом  $P_2O_5$  засв в межах 19 - 19,5 %. На першому етапі одержували нейтралізовану суперфосфатну пульпу. На другому етапі в готову пульпу поступово вводили препарат гумат натрію. На третьому етапі проводилось сушіння і грануляція суперфосфатної пульпи, що містить гумат натрію (Додаток Л).

В процесі напрацювання дослідної партії гумосуперфосфату використана така сировина: фосфорити Каратау, сульфатна кислота, ЕФК, що отримана із сирійських фосфоритів, і препарат «Гумат натрію» за ТУ У 26.8-23690792 – 002:2006. На першому етапі в реакторі Е 204/б отримували нейтралізовану суперфосфатну пульпу, що збагачена ЕФК, переробка якої в апараті СГБ забезпечить випуск суперфосфату з вмістом  $P_2O_5$  засв в межах 19 – 19,5 %. Аналізом нейтралізованої суперфосфатної пульпи до введення гумату натрію встановлено: питома маса - 1540 кг/м<sup>3</sup>,  $P_2O_5$  засв – 11,3 %,  $P_2O_5$  засв – 11,1 %,  $P_2O_5$  вільн – 2,0 %,  $N_{амон}$  – 1,9 %,  $H_2O_{заг}$  – 46,8 %,  $SO_3$  – 14,0 %.

На другому етапі в готову нейтралізовану суперфосфатну пульпу в реакторі Е 204/б вводили 5,5 т препарату «Гумат натрію». Препарат вводили поступово, протягом 2 годин 10 хв. Основні показники стимулятора росту рослин «Гумат натрію»: зовнішній вигляд – порошок чорного кольору, масова частка вологи – 23,45 %, масова частка гумату у перерахунку на суху речовину – 35,45 %.

Аналіз нейтралізованої пульпи після введення 1 т гумату натрію: питома маса – 1540 кг/м<sup>3</sup>; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>вільн. – 1,8 %. Після введення 2-х т гумату натрію: питома маса – 1,53 г/см<sup>3</sup>; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>вільн. – 1,7 %. Після введення 4-х т гумату натрію: питома маса – 1,53 г/см<sup>3</sup>; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>вільн. – 1,6 %. Після введення 5,5 т гумату натрію: питома маса – 1,53 г/см<sup>3</sup>; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> заг – 11,1 %; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> усв – 10,7 %; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> вільн – 1,3 %; N<sub>амон</sub> – 1,9 %; H<sub>2</sub>O<sub>заг</sub> – 45,8 %; SO<sub>3</sub> – 14,1 %. Мас. співвідношення P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: SO<sub>3</sub> – 0,79, вміст гумату – 0,66 %.

На третьому етапі проводили сушіння та грануляцію приготовленої суперфосфатної пульпи, яка містить гумат натрію. Процес сушіння і грануляції гумосуперфосфату проводили за параметрами технології одержання амонізованого суперфосфату. Основні характеристики режиму грануляції та сушіння: тривалість подачі пульпи у СГБ – 3,6 · 10<sup>4</sup> с; об'ємна витрата пульпи – 20 м<sup>3</sup>/год; об'ємна витрата природного газу - (870-900) м<sup>3</sup>/год; температура топкових газів на вході в СГБ – (973 – 1153) К; температура топкових газів на виході з СГБ – (357 – 381) К; температура готового продукту – (334 – 345) К. З моменту подання в СГБ пульпи, що містить гумінові сполуки, контролювали якість готового продукту на стрічці. перехідний продукт протягом години відвантажували на майданчик складу готової продукції, після чого кондиційний продукт направляли в спеціальні бункери і розфасовували в мішки.

Усереднена проба продукту з мішків була проаналізована за такими показниками: насипна густина – 1090 кг/м<sup>3</sup>; кут природного нахилу – 35 град.; гігроскопічна точка 68 %; бал гігроскопічності – 5-4 (продукт слабо гігроскопічний); колір продукту – сіро-коричневий; гранульований продукт не злежується.

Кондиційний продукт за основними показниками відповідає вимогам Програми та ТУ У 6-14005076.048-97 «Суперфосфат гранульований з фосфоритів закордонних» марки 4:19 і містить гумат натрію.

У результаті випробувань було випущено 90 т кондиційного суперфосфату з гуматом натрію і 15 т перехідного продукту (табл. 7.2, 7.3).

Таблиця 7.2 – Хімічний склад продукту в стрічці

Дата, час відбору	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> заг, %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> засв, %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в.р., %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> віль, %	N, %	H <sub>2</sub> O <sub>заг</sub> , %	Гумати, %	Стат. міцн. МПа
Норма	не норм.	не менше 19	не норм.	не більше 3	4 ± 1	не більше 3	1 ± 0,2	не менше 3
29.09 12-00	20,4	20,29	16,40	1,29	3,58	3,2	відс.	9,6
12-40	20,6	20,35	16,43	1,27	3,65	2,5	0,17	9,4
13-40	20,56	20,51	16,80	1,29	3,40	3,0	0,26	9,2
14-40	19,9	19,8	16,79	1,2	3,73	3,60	0,54	5,2
15-40	19,86	19,83	16,45	1,1	3,4	3,2	0,74	4,3
17-40	20,5	19,9	17,3	1,1	3,4	2,9	0,80	4,0
18-40	19,86	19,80	16,8	1,2	3,33	3,7	0,80	3,1
19-40	20,60	20,35	17,10	1,1	3,3	3,3	0,86	2,5
21-45	20,5	20,2	14,91	1,26	3,45	2,0	0,95	6,4
Середнє	20,31	20,11	16,55	1,20	3,47	3,04	0,64	5,97

Таблиця 7.3 – Хімічний склад продукту

Дата, час розфасовки продукту	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> заг, %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> засв, %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в.р., %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> вільн, %	N, %	H <sub>2</sub> O <sub>заг</sub> , %	Гумати, %	Стат. міцн. МПа
Норма	не норм.	не менше 19	не норм.	не більше 3	4 ± 1	не більше 3	1 ± 0,2	не менше 3
1	2	3	4	5	6	7	8	9
15-40	20,3	20,27	16,67	1,63	3,5	3,0	0,75	5,91
17-40	20,24	19,9	16,77	1,63	3,6	3,0	0,76	3,27

Кінець таблиці 7.3

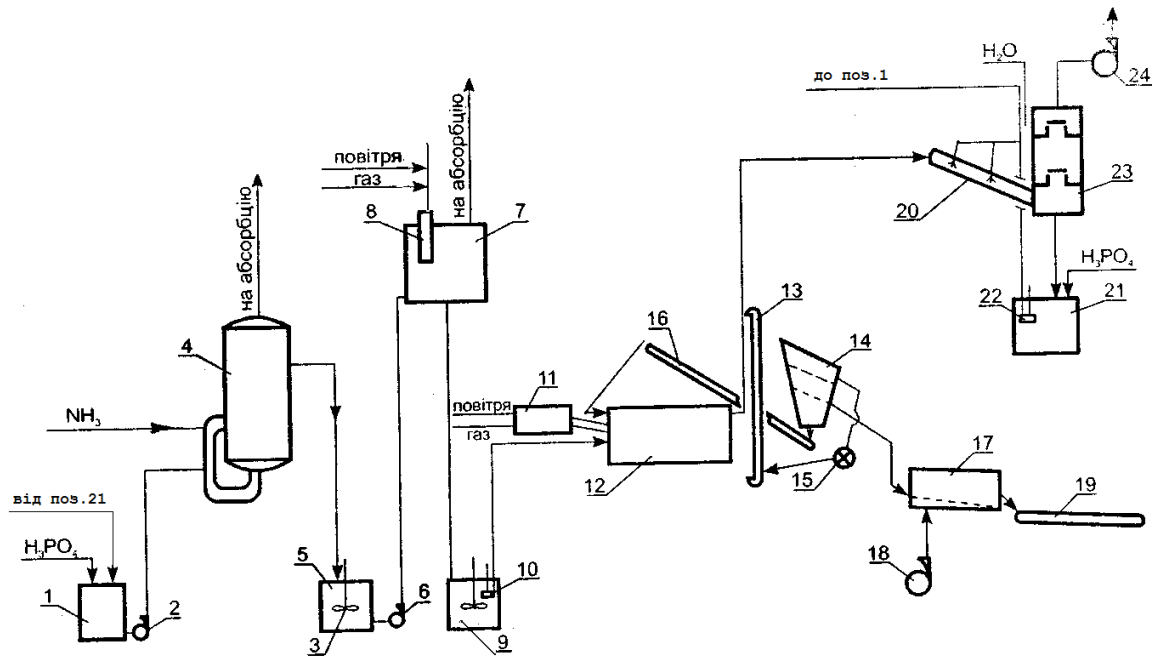
1	2	3	4	5	6	7	8	9
20-15	20,29	19,81	16,69	1,63	3,5	3,1	1,0	2,5
30.09. 10-00	20,39	19,75	16,60	1,69	3,5	2,4	0,80	3,2
15-00	20,33	20,20	16,58	1,76	3,7	2,5	0,84	3,0
Среднє	20,31	19,99	16,66	1,67	3,55	2,80	0,83	3,38

В ході дослідно-промислових випробувань в цеху амонізованого суперфосфату ПАТ «Сумихімпром» технології одержання гумосуперфосфату була напрацьована дослідна партія продукту наступного складу:  $P_2O_5$  заг – 20,31 %.  $P_2O_5$  засв - 19,99 %.  $P_2O_5$  в.р. – 16,66 %,  $P_2O_5$  вільн - 1,67 %,  $N$  амон – 3,55 %,  $H_2O$  заг – 2,80 %, гумати – 0,83 %. Статична міцність 3,38 МПа. Зразки мінерального добрива гумосуперфосфату з вмістом гумату натрію 0,5 %, 0,8 % та 1 % були передані підприємством в ННЦ ІГА ім. О.Н. Соколовського УААН (м. Харків) для проведення польових біологічних досліджень [259].

Спосіб одержання комплексного органо-мінерального добрива запатентований [12].

## 7.2 Проведення промислових випробувань з одержання амофосу

Амофос (моноамонійфосфат) одержують шляхом двох послідовних процесів амонізації ортофосфорної кислоти з подальшим випарюванням пульпи, гранулюванням та класифікацією гранульованого продукту. Принципова схема виробництва моноамонійфосфату ПАТ «Сумихімпром» представлена на рисунку 7.4.



1 – бак; 2 – насос; 3 – мішалка; 4 – швидкісний амонізатор-випаровувач; 5 – бак;  
 6 – насос; 7 – випарний апарат; 8 – занурений пальник; 9 – бак; 10 – насос; 11 – піч;  
 12 – БГС; 13 – елеватор; 14 – грохот; 15 – дробарка; 16 – скребковий конвеєр;  
 17 – холодильник; 18 – вентилятор; 19 - конвеєр; 20 – газохід; 21 – бак; 22 – насос;  
 23 – абсорбер; 24 – вентилятор

Рисунок 7.4 – Принципова схема виробництва моноамонійфосфату

ЕФК зі сховища складу кислоти 1 насосом 2 дозується у швидкісний амонізатор-випарювач 4. В цей же апарат надходить рідкий амоніак. У процесі взаємодії амоніаку та ЕФК відбувається виділення тепла, що сприяє випаровуванню води з утворенням пульпи. Амофосна пульпа з апарату 4 збирається в баку 5, звідти насосом 6 подається на концентрування у випарний апарат 7. У цей же апарат 7 через занурений пальник 8 вводяться гарячі продукти спалення газоподібного палива. Частково випарена пульпа амофосу подається в бак 9, звідти зануреним насосом 10 направляється через розпилювальну форсунку в апарат 12 БГС . Одночасно в БГС конвеєром скребкового типу 16 подається зовнішній ретур, який є сумішшю дрібних і пиловидних частинок, що виведені зі стадії класифікації готового продукту. В апарат БГС 12 подається тепловий агент з печі 11. Висушений амофос вивантажується із БГС через тічку в елеватор 13, яким подається на стадію

класифікації. Класифікація проводиться на інерційному грохоті 14, обладнаному двома ситами. Великі гранули і агломерати розміром більше 4 мм з верхнього сита грохоту подаються на молоткову дробарку 15. Подрібнені гранули повертаються в елеватор 13 для повторної класифікації. Дрібні частинки висушеного матеріалу, що пройшли через нижнє сито грохоту 14, із бункера грохоту системою конвеєрів надходять на скребковий конвеєр 16 і як зовнішній ретур повертається в апарат БГС 12. Висушені гранули товарної фракції з розміром частинок від 1 до 4 мм з нижнього сита грохоту подаються на охолоджувач 17, який працює за принципом «киплячого шару». Охолодження здійснюють атмосферним повітрям, яке подається вентилятором 18. Готовий продукт подається стрічковим транспортером 19 на склад. Повітря і гази, що відсмоктуються з апаратів, проходять очищення від пилу та амоніаку. Відпрацьовані сушильні гази з апарата БГС 12 проходять похилим газоходом 20, в якому організоване їх інтенсивне зрошення циркуляційним розчином, що подається з бака 21 насосом 22. Підживлення циркуляційного бака 21 ведеться водою через абсорбер 23 і певною кількістю ЕФК. Одночасно з амоніаком в газоході 20 вловлюються пилуваті частини продукту, які виносяться зі стадії сушіння. Відпрацьована циркуляційна рідина із бака 21 за допомогою насосу 22 виводиться в бак 1 і змішується з вхідною фосфатною кислотою. Спочатку очищені в газоході 20 сушильні гази додатково промиваються в абсорбері 23 водою. Відпрацьовані гази всіх стадій виробництва амофосу, очищені до нормативного рівня за амоніаком і HF, вентилятором 24 викидаються через вихлопну трубу в атмосферу.

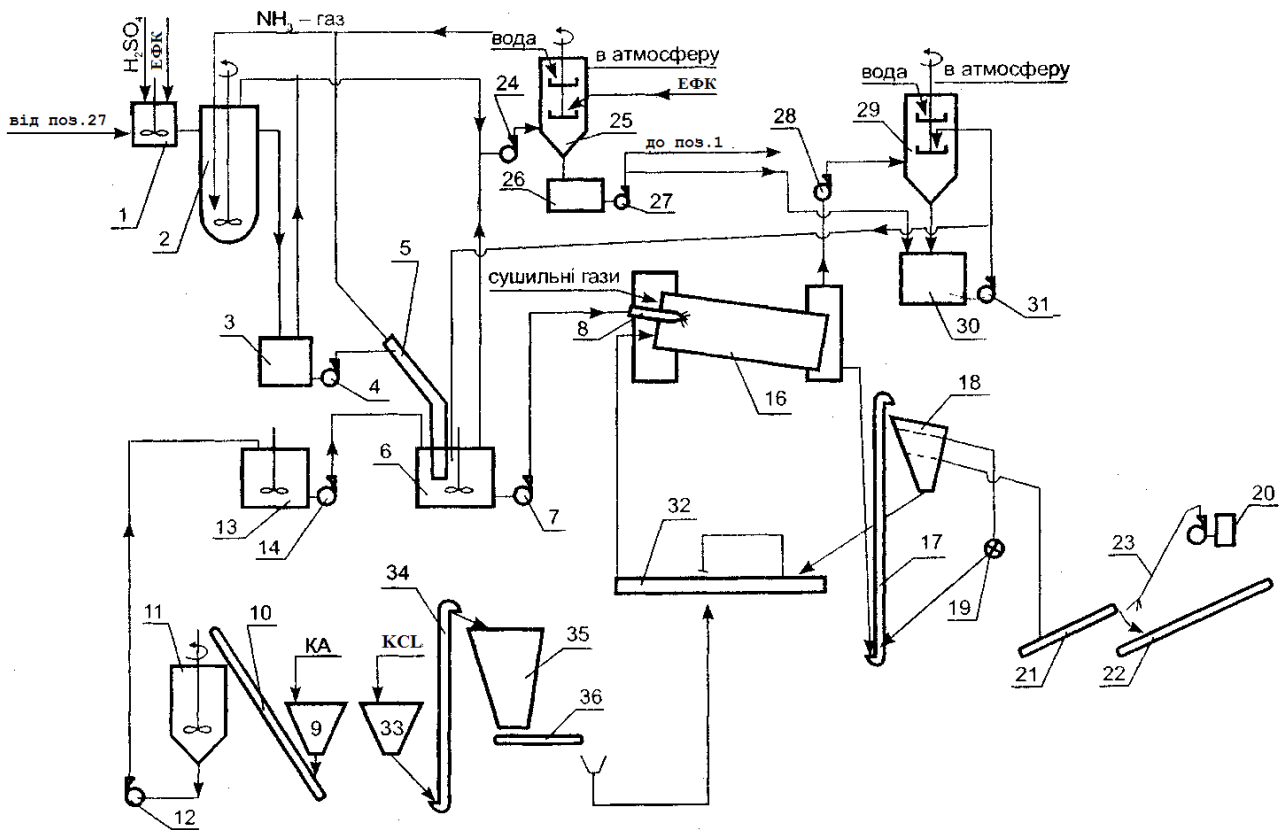
Таким чином, в промислових умовах в результаті переробки в амофос неупареної ЕФК, яку одержано із алжирських фосфоритів, вироблено продукт, який за хімічним складом відповідає моноамонійфосфату з домішками у вигляді амоній сульфату, що не суперечить результатам нашим експериментальних досліджень [196]. Основними особливостями технології є необхідність коригування значення рН амонізованої пульпи і виконання заходів щодо інтенсифікації стадії очищення газів від амоніаку і флуору в системі мокрого очищення.

### 7.3 Впровадження технології NPK - добрива марки 14:14:14 з використанням устаткування виробництва амофосу

Одержання складного мінерального добрива базується на тому, що на основі ЕФК в суміші з сульфатною кислотою синтезують сульфатно-амофосну пульпу з подальшим введенням у пульпу калій хлориду та сечовини, гранулюванням і класифікацією гранульованого продукту [2].

Зі складу кислот в змішувач 1 (рис. 7.5) подається сульфатна та ортофосфатна кислоти і відпрацьований абсорбент зі стадії очищення газів вузла нейтралізації. Суміш кислот направляється в сатуратор 2, куди одночасно вводиться газоподібний амоніак. В сатураторі відбувається попередня нейтралізація суміші кислот газоподібним амоніаком. Процес нейтралізації супроводжується інтенсивним виділенням тепла хімічних реакцій, що приводить до значної підупарки реакційної пульпи. В сатураторі пари сепаруються і разом з частиною амоніаку направляються вентилятором 24 у систему очищення.

Одночасно на очищення подається забруднений амоніаком пар і газ із баків 3 і 6 вузла нейтралізації. Сульфоамофосна пульпа після першого ступеня нейтралізації 2 стікає в бак 3, звідти насосом 4 подається на кінцеву нейтралізацію в швидкісний реактор 5. Пульпа кінцевої нейтралізації вихідної суміші кислот містить у фосфатному комплексі переважно діамонійфосфат. Одночасно в бак 6 подається з баку 30 відпрацьований абсорбент стадії очищення сушильних газів. Крім цього, в цей бак вводиться розчин сечовини для підтримання в пульпі масового співвідношення  $N_{\text{заг.}} : P_2O_5$  (Додаток М). Готова пульпа з баку 6 насосом 7 подається через розпилювальну форсунку 8 в апарат БГС 16. Одночасно в апарат БГС конвеєром скребкового типу 32 подається суміш калій хлориду та ретурних частинок готової продукції. Для забезпечення сушіння гранульованого продукту в апарат БГС подаються сушильні гази, отримані в процесі спалювання природного газу в печі. Гранульована і висушена суміш із апарату БГС 16 виводиться через тічку в елеватор 17, яким гранулят передається на стадію класифікації.



- 1 – змішувач; 2 – сатуратор; 3 – бак; 4 – насос; 5 – швидкісний реактор; 6 – бак;  
 7 – насос; 8 – форсунка; 9 – бункер; 10 – шнек; 11 – диспергатор; 12 – насос;  
 13 – буферний бак; 14 – насос; 15 – насос подачі антизлежувача; 16 – апарат БГС;  
 17 – елеватор; 18 – грохот; 19 – дробарка; 20 – ємність; 21, 22 – конвеєр;  
 23 – гідравлічна форсунка; 24 – насос; 25 – абсорбер; 26 – бак; 27 – насос;  
 28 – вентилятор; 29 – абсорбер; 30 – бак; 31 – насос; 32 – конвеєр; 33 – бункер;  
 34 – елеватор; 35 – розхідний бункер; 36 – стрічковий дозатор

Рисунок 7.5 – Принципова схема виробництва азотно-фосфорно-калійних (N:P:K) добрив

Частинки більш ніж 4 мм з грохоту направляються на дробарку 19, дробляться і повертаються на повторну класифікацію. Частинки розміром менше 1 мм із бункера грохота 18 надходять на конвеєр 32 і як ретур повертаються в апарат БГС. На конвеєр 32 одночасно пропорційно дозується необхідна кількість KCl. Товарна фракція готового продукту з розміром гранул від 1 до 4 мм з грохоту 18 надходить на конвеєр 21. Конвеєром 21 продукт на перевантажувальному вузлі передається на



галерейний конвеєр 22, яким далі відправляється на склад готової продукції. На перевантажувальному вузлі створена установка кондиціонування готового продукту. Установка має апарат прийому і введення в технологію препарату-антизлежувача 20. Гарячий препарат розпилюється гідравлічною форсункою 23 на потік продукту, що пересипається. Охолодження NPK-добрива до температури 318 К – 323 К за технологією здійснюється на складі.

Розчин сечовини виготовляється на спеціальній установці, яка обладнана диспергатором 11. Диспергатор працює в періодичному режимі. Після завантаження в пустий диспергатор відповідної кількості води проводять її нагрівання гострим паром. Потім гранульована сечовина завантажується в бункер 9, а звідти шнеком 10 в потрібній кількості завантажується в диспергатор 11. Після завантаження диспергатора за допомогою перемішуючого механізму готують розчин сечовини регламентованої густини. Виготовлений розчин насосом 12 перекачують в буферний бак 13, який розташований в корпусі вузла нейтралізації. Необхідна для виробництва кількість розчину сечовини подається в бак 6 через систему дозаторів насосом 14.

Приймання і передача KCl відбувається таким чином. Калій хлорид завантажується в бункер 33, звідти він надходить через елеватор 34 в розхідний бункер 35. Із бункеру 35 через секторний дозатор KCl подається на стрічковий дозатор 36 і далі системою транспортерів завантажується на конвеєр 32.

Очищення пари з сатуратора 2 та баків 3 і 6 ведеться в абсорбері розпилювального типу 25. Абсорбер обладнаний двома відцентровими розпилювачами. На нижній розпилювач подається частина фосфатної кислоти зі складу кислот і циркуляційний розчин, який подається насосом 27. На верхній розпилювач абсорбера 25 надходить свіжа вода. У міру закріплення відпрацьований абсорбент із баку 26 виводиться в змішувач 1. Очищені гази вузла нейтралізації після абсорбера 25 викидаються в атмосферу.

Відпрацьовані сушильні гази з апарату БГС 16 підлягають мокрому пилогазоочищенню. Для цього гази вентилятором 28 подаються в абсорбер 29. Абсорбер обладнаний відцентровими розпилювачами. В нижній розпилювач

подається циркуляційний розчин із бака 30 насосом 31. На верхній розпилювач подається вода. Підживлення цієї системи очищення газів проводиться в баку 30 частиною кислого абсорбенту із баку 26 і виводиться із системи газоочищення вузла нейтралізації. Відпрацьований абсорбент із баку 30 насосом 31 у відповідній кількості безперервно виводиться в бак 6. Очищені до нормативного рівня відпрацьовані сушильні гази після абсорбера 29 викидаються в атмосферу.

Як основні види сировини для одержання NPK-добрива використовувались:

- ЕФК, яка одержана з туніського фосфориту дигідратним методом:  $\rho$ ,  $\text{кг/м}^3 = 1280-1300$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5, \% = 25-26$ ;  $\text{SO}_3, \% = 2-3$ .

- кислота сульфатна, гідролізна з цеху виробництва оксиду (IV) титану і промивна з ОЦСК-1:  $\rho$ ,  $\text{кг/м}^3 = 1670-1680$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4, \% = 72-74$ .

- суміш ортофосфатної і сульфатної кислот:  $\rho$ ,  $\text{кг/м}^3 = 1282 - 1460$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5, \% = 8,8-15,7$ ;  $\text{SO}_3, \% = 18,8-37,2$  середнє:  $\rho$ ,  $\text{кг/м}^3 = 1425$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5, \% = 13,1$ ;  $\text{SO}_3, \% = 27,7$ ; масове відношення  $\text{SO}_3/\text{P}_2\text{O}_5 = 2,1$ ;

- амоніак газоподібний;

- калій хлорид, ГОСТ 4568-95; марка - дрібний, сорт 1. Дрібні зерна з червоно-бурим відтінком. Масова частка  $\text{K}_2\text{O} = 61 \%$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 1,0 \%$ .

Гранулометричний склад калій хлориду, % (мас):

Розмір зерен, мм

більше 1	10,85
від 0,5 до 1	16,00
від 0,315 до 0,5	21,00
від 0,2 до 0,315	17,35
від 0,125 до 0,2	7,15
від 0,063 до 0,125	11,40
менше 0,063	16,25

Суміш ортофосфатної та сульфатної кислот готувалась в цеху ЕФК і перекачувалась у цех амофосу. Ця суміш кислот використовувалась також як

абсорбент відхідних газів БГС і стадії сатурації, потім поверталася в процес і змішувалися з початковою сумішшю ортофосфатної і сульфатної кислот.

Характеристики суміші кислот перед подачею на нейтралізацію в сатуратор:

	мін.	макс.	середн.
$\rho, \text{кг/м}^3$	1192	1407	1308
$\text{P}_2\text{O}_5, \%$	7,4	17,5	11,2
$\text{SO}_3, \%$	18,2	33,6	21,8
$\text{SO}_3/\text{P}_2\text{O}_5$	1,17	2,6	1,95
$\text{K}_2\text{O}, \%$	0	2,4	0,46

Відзначимо, що за винятком одиничних випадків, аналіз стоків абсорбції свідчить про незначний винос пилу калієвмісних продуктів у газову фазу.

Основні параметри нейтралізації:

- витрата суміші кислот,  $\text{м}^3/\text{год}$  – 5 – 10;
- витрата амоніаку,  $\text{т}/\text{год}$  – 1,6 – 2;
- температура,  $\text{K}$  – 376 – 379.

Амонізована пульпа на виході з сатуратора мала такі характеристики:  $\text{pH} = 5,0 - 7,3$  (в основному, 6,0);  $\rho, \text{кг/м}^3 = 1340-1400$  (в основному 1,35-1,36).

Далі NP-пульпа спрямовувалась у трубчастий реактор донейтралізації.

Основні параметри донейтралізації пульпи в трубчастому реакторі:

- навантаження за пульпою,  $\text{м}^3/\text{год}$  – 10 – 25;
- навантаження за амоніаком,  $\text{т}/\text{год}$  – 0,2 – 0,5;
- температура,  $\text{K}$  – 358 – 363.

Пульпа з трубчастого реактора надходила у проміжний бак, а звідти - для грануляції в апарати БГС – 4, БГС – 6.

Склад амонізованої пульпи:

	мін.	макс.	середн.
$\rho, \text{кг/м}^3$	1310	1420	1350

pH	5,5	8,5	7,5
N,%	8,3	12,4	11,0
	мін.	макс.	середн.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,%	9,1	18,2	11,4
SO <sub>3</sub> ,%	18,1	29,4	22,2
SO <sub>3</sub> / P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,17	2,6	1,95
K <sub>2</sub> O,%	0,28	0,98	0,49
H <sub>2</sub> O,% (393 K)	39,5	44,1	42,3

За підтримкою наведених параметрів проблем з перекачуванням доамонізованої пульпи не було зафіксовано.

Для дозування калію хлориду використовувалась частина устаткування вузла класифікації продукту. Калій хлорид завозився в цех автотранспортом і завантажувався в бункер. З бункера KCl надходив в елеватор, який подавав його в бункер класифікатора. З бункера класифікатора двома лініями калій хлорид подавався на вагові дозатори стрічкового типу. Дозаторами KCl подавали на стрічкові конвеєри, які спрямовували його до скребкового конвеєра. У скребкових конвеєрах калій хлорид змішувався із зовнішнім ретуром і разом з ним надходив в апарати БГС.

Для одержання гранульованого продукту амонізована пульпа з баку насосом подавалась в циркуляційний контур, звідки відбиралась в розпилюючі пристрої барабанних грануляторів БГС. Краплі пульпи потрапляли на частинки внутрішнього ретуру і на суміш частинок зовнішнього ретуру та сухого калій хлориду. Відбувалось зростання зародків гранул і утворення нових зародків. В процесі формування та зростання гранул кристали KCl частково розчинялись в крапельках пульпи, компонентний склад гранул усереднювався. Проте відзначено, що в межах одиначної гранули продукту можна було виділити локальні ділянки з різним вмістом поживних речовин. Зокрема, було проведено дослідження розподілу K<sub>2</sub>O за фракціями NPK продукту. Для досліджень були узяті зразки NPK -продукту з БГС і після стадії класифікації (табл. 7.4).

Зразок 1 (продукт після стадії класифікації):

Розмір гранул, мм	м. частка гранул, %, мас.	частка $K_2O$ , %, мас.
від 3 до 4	1,0	10,9
від 2 до 3	31,0	11,0
від 1 до 2	55,0	15,0
менше 1	13,0	21,1

Таблиця 7.4 – Зразок 2 (продукт з БГС): Розподіл калій хлориду за фракціями

Розмір гранул, мм	Частка гранул, %, мас.	N, %	$P_2O_5$ , %	$K_2O$ , %
більше 4	6,2	11,8	15,3	15,1
від 3 до 4	14,6	12,1	15,9	14,0
від 2 до 3	41,7	12,4	16,5	13,4
від 1 до 2	31,3	10,9	15,25	16,3
від 0,5 до 1	3,1	-	-	29,6
менше 1	3,1	8,9	10,1	25,1

З представлених даних видно, що в дрібній фракції (менш 1 мм) вміст  $K_2O$  підвищений і складає в 1-ому зразку 21,1 % за середнього вмісту  $K_2O$  в продукті = 14,4 %, в 2-ому зразку ~ 25,1 % за середнього вмісту в продукті  $K_2O$  = 15,3 %. В процесі класифікації продукту частина гранул розміром менше 1 мм відсіюється і переходить в ретур. Разом із цими гранулами, з продукту виходить значна частина  $K_2O$ . За відсіву ~ 10 % фракції менше 1 мм вміст  $K_2O$  в продукті з барабана і в продукті на стрічці відрізнятиметься приблизно на 1 %.

Зразок 3 (продукт з БГС), проба, яка складена з 3-х годинних проб:

Розмір гранул, мм	частка гранул, %, мас.	частка $K_2O$ , %, мас.
більше 4	40,6	13,1
від 1 до 4	59,4	14,0
менше 1	0	0

Відмічено, що продукт на виході з БГС і продукт на стрічці після стадії класифікації відрізняються за вмістом  $K_2O$  залежно від наявності в продукті після БГС фракції менше 1 мм. Можливі коливання  $K_2O$  в продукті з БГС і на стрічці у міру виходу  $K_2O$  з дрібними частками в ретур: в початковий період - зниження вмісту  $K_2O$ , в подальшому, після потрапляння ретуру, що збагачений калієм, завищення вмісту  $K_2O$ .

За підвищеним вмістом крупної фракції в продукті на виході з БГС, навіть за значного вмісту гранул крупної фракції (більше 4 мм), коливань за вмістом калію в продукті на виході з БГС і на стрічці фактично не спостерігалось, оскільки було встановлено, що масова частка калію в продукті крупної фракції (більше 4 мм) і в продукті від 1 до 4 мм незначно відрізнялась (13,1 % і 14,0 %); фракція менше 1 мм - відсутня.

Максимальний вихід продукту склав – 12 т/год натури, середня потужність – 10,4 т/год.

Продукт за кольором був світло-сірий з легким рожевим відтінком. Для надання продукту більш яскравого червоного кольору провадився дослід з введенням червоного залізооксидного пігменту. Подання 3-5 кг пігменту кожні півгодини в редлер ретура виявилось досить ефективним. Результати проведених нами аналізів представлені в таблиці 7.5.

Таблиця 7.5 – Фізико-хімічні показники продукту

Показник	Склад
1	2
N, %	14,0
$P_2O_5$ заг, %	15,3
$P_2O_5$ засв, %	15,3
$P_2O_5$ в.р., %	13,9
$P_2O_5$ вільн, %	відс.
$K_2O$ , %	12,6
$H_2O$ , %	1,45
F, %	0,52

Кінець таблиці 7.5

1	2
Гранулометричний склад продукту: фракція	
більш 4 мм, %	2,1
від 3 до 4 мм, %	16,9
від 2 до 3 мм, %	46,0
від 1 до 2 мм, %	31,9
менш 1 мм, %	3,1
Статична міцність гранул, МПа	4,94
Насипна маса, т/м <sup>3</sup>	0,87 – 1,0

Гігроскопічна точка для продукту – 61; за шкалою гігроскопічності бал – 6 – 5; ступінь гігроскопічності – гігроскопічний. В ході промислових випробувань провадився плановий контроль газових викидів після систем абсорбції стадій сатурації та висушування. Окрім того, проводився і більш розширений контроль складу газів до та після абсорберів. Метою таких досліджень було накопичення статистичного матеріалу щодо ефективності роботи існуючих систем абсорбції технології, що досліджується. Показано, що за нормальної організації роботи абсорбційних установок є можливість забезпечити масштаби викидів за амоніаком та флуором в межах норм регламенту виробництва амофосу.

В період випробувань накопичувались дані щодо можливості забруднення навколишнього середовища хлоридами. Виконані заміри зафіксували незначний вміст HCl в газових викидах: після сатурації в межах 2-2,5 мг/м<sup>3</sup>, а в газових викидах після стадії висушування від 2,5 до 9,5 мг/м<sup>3</sup>, за ГДК<sub>р.з.</sub> – 5 мг/м<sup>3</sup>.

#### **7.4 Впровадження технології NPK - добрива марки 15:15:15**

Метою дослідно-промислових випробувань було:

1. Відтворення на основі результатів лабораторно-експериментальних досліджень в промислових масштабах технології NPK-добрива, збагаченого сечовиною, з масовою часткою P<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sub>заг</sub> не менше 15 %, азоту – з масовою часткою

$N_{\text{заг}}$  не менше 15 %,  $K_2O$  – не менше 15 %.

2. Відпрацьовування елементів керування якістю продукту на основі автоматичної підтримки об'ємних співвідношень потоків сировини і аналітичного контролю проміжних технологічних середовищ.

3. Попередня оцінка техніко-економічних показників технології.

4. Попередня оцінка масштабів злежуваності продукту в умовах складського зберігання.

Реалізація процесу одержання NPK-добрива марки 15:15:15 здійснювалась на устаткуванні виробництва амофосу цеху складних мінеральних добрив. Для приготування суспензії сечовини було використано устаткування відділення суспендованих РКД.

У ході випробувань використовувалась така сировина:

- ЕФК, яка вироблена з туніського фосфориту дигідратним методом:

	вимоги програми	фактичні дані
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	1290-1310	1285-1324
$P_2O_5$ , %	26 ± 0,5	26,8-27,7
$SO_3$ , г/дм <sup>3</sup>	25-35	17-20
тв. частки, %	не нормовано	0,2-0,8

- кислота сульфатна гідролізна:

	вимоги програми	фактичні дані
$\rho$ , кг/см <sup>3</sup>	1650-1670	1,650-1,680
$H_2SO_4$ , %	73-75	70,4 - 74,6
Fe, %	-	0,2 - 0,4

- сечовина гранульована, N = 46 %, подавалась в процес у вигляді суспензії; характеристики суспензії сечовини:

	вимоги програми	фактичні дані
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	1145-1150	1170
$(NH_2)_2CO$ , %	60 ± 1	60 ± 1

- калій хлорид  $K_2O$  ~ 60 %;



- амоніак газоподібний.

За період випробувань відпрацьовані такі елементи технології.

### Приготування суспензії сечовини

За результатами першого приготування з 0,6 т сечовини одержано 1050 кг суспензії густиною 1170 кг/м<sup>3</sup>. Після оцінки якості суспензії 1-го приготування подальші операції зі суспензії здійснювалися аналогічно. Склад готової суспензії:  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} = 60 \pm 1\%$ ,  $\rho = 1170 \text{ кг/м}^3$ . Суспензію сечовини передавали в цех амофосу. Проблем в процесі транспортування, розшаровування суспензії в баку і на стадії подавання в процес не відзначено.

### Розподіл ортофосфатної та сульфатної кислот у цеху

Сульфатна кислота приймалася в бак 1-ої черги цеху амофосу. Ортофосфатна кислота з цеху ЕФК приймалась в баки, з яких частина кислоти направлялась на абсорбцію відхідних газів БГС і сатурації. Відпрацьовані абсорбційні рідини поверталися в процес.

Характеристика ЕФК після стадії абсорбції:  $\rho$ , кг/м<sup>3</sup> = 1221 – 1256 (в середньому 1238),  $\text{P}_2\text{O}_5$ , % = 15,9 – 24,6 (в середньому 18,2),  $\text{pH}_{\text{макс}} = 5,8$ .

Сульфатна та ортофосфатна кислоти роздільними потоками через змішувач надходили в сатуратор на амонізацію. Співвідношення об'ємних витрат кислот підтримувалося автоматично і становило 2,2-2,5 м<sup>3</sup> сульфатної кислоти на 7-8 м<sup>3</sup> ЕФК в годину.

У сатураторі кислоти нейтралізували газоподібним амоніаком до  $\text{pH} = 4,8 - 5$ .

Параметри пульпи після I ступеня амонізації:

$\text{pH} = 1,5 - 8,8$	(сер. 5,0)
$\rho = 1245 - 1538 \text{ г/см}^3$	(сер. 1349)
$\text{P}_2\text{O}_5 = 9,5 - 20,9 \%$	(сер. 15,0)
$\text{SO}_3 = 5,2 - 34,85 \%$	(сер. 20,5)
$\text{SO}_3/\text{P}_2\text{O}_5 = 0,64-2,15$	(сер. 1,37)

Амонізована пульпа після сатуратора надходила в ємність, куди одночасно вводили 60 % суспензію сечовини. Об'ємна витрата сечовини становила в середньому 0,9-1,5 м<sup>3</sup>/год. Після введення сечовини в сульфоамофосну пульпу значення рН практично не змінювалось.

Характеристика пульпи, що збагачена сечовиною:

$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	1295 – 1427	(сер. 1356)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	9,8 – 18,6	(сер. 13,3)
N <sub>зар.</sub> , %	8,7 – 10,9	(сер. 10,0)
SO <sub>3</sub> , %	6,3 – 30,0	(сер. 17,1)
рН	1,5 – 7,3	(сер. 4,7)

Нейтралізована пульпа, збагачена сечовиною, безперервно подавалась на доамонізацію в трубчастий реактор.

Параметри NP-пульпи після трубчастих реакторів:

	реактор № 1		реактор № 2	
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	1299 – 1496	(сер. 1360)	1294 – 1339	(сер. 1326)
рН	5,7 – 8,2	(сер. 6,87)	6,4 – 7,3	(сер. 6,87)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	9,6 – 22,8	(сер. 15,2)	12,8 – 14,4	(сер. 13,6)
SO <sub>3</sub> , %	9,1 – 24,1	(сер. 18,7)	9,0 – 21,5	(сер. 17,03)
N <sub>зар.</sub> , %	9,4 – 16,1	(сер. 12,20)	9,3 – 12,3	(сер. 11,3)
N <sub>ам.</sub>	8,9 – 14,4	(сер. 10,9)	9,1 – 11,1	(сер. 10,3)
SO <sub>3</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		(сер. 1,23)		(сер. 1,25)
N <sub>зар.</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		(сер. 0,8)		(сер. 0,83)

Слід зазначити, що підтримка в пульпі рН 6,2 – 7 не забезпечила необхідного співвідношення N : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, тому було прийнято рішення підвищити рН у пульпі після трубчастого реактора до 7,5-8, тобто збільшити вміст амонійного азоту.

Крім того, для оптимізації складу продукту, яка полягала у коригуванні співвідношення SO<sub>3</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, поступово підвищували масове співвідношення SO<sub>3</sub> / P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до рівня 1,7 – 1,9 у пульпі після сатуратора.

Готова сульфодіамофосна пульпа, що збагачена сечовиною, надходила через форсунку в апарат БГС на завісу ретура і КСІ. Калій хлорид безперервно дозувався в редлер ретура пропорційно об'єму пульпи, що надходила в БГС. Гранулометричний склад готового продукту на виході із БГС, у цілому, характеризувався стабільністю: масова частка гранул розміром 1-4 мм складала БГС-1 = 77 %; БГС-3 = 80 %. Частка гранул розміром менш 1 мм складала відповідно 14 і 10 %. Гранули готового продукту обробляли препаратом ліламіном, що запобігав злежуванню продукту. В цілому, за період випробувань витрачено 1425 кг ліламіну АС-70L (у середньому 1,4 кг/т продукту).

У результаті промислових випробувань була напрацьована дослідно-промислова партія НРК-добрива у кількості 1000 т (Додаток К). Хімічний склад готового продукту, % (середні дані за результатами аналізів цехової лабораторії) наведені нижче.

$N_{\text{заг.}}$	12,8-16,5	(14,8)
$N_{\text{ам.}}$	11,2-15,3	(13,2)
$P_2O_5, \%$	13,3-22,8	(16,8)
$K_2O$	10,8-21,9	(15,2)
$H_2O$	1,0-2,3	(1,4)

Гранулометричний склад продукту, % мас:

- більше 6 мм – 0;
- 1-4 мм – 95;
- менш 1 мм - 3.

Механічна міцність гранул 3,2- 6,0 МПа (сер. 44).

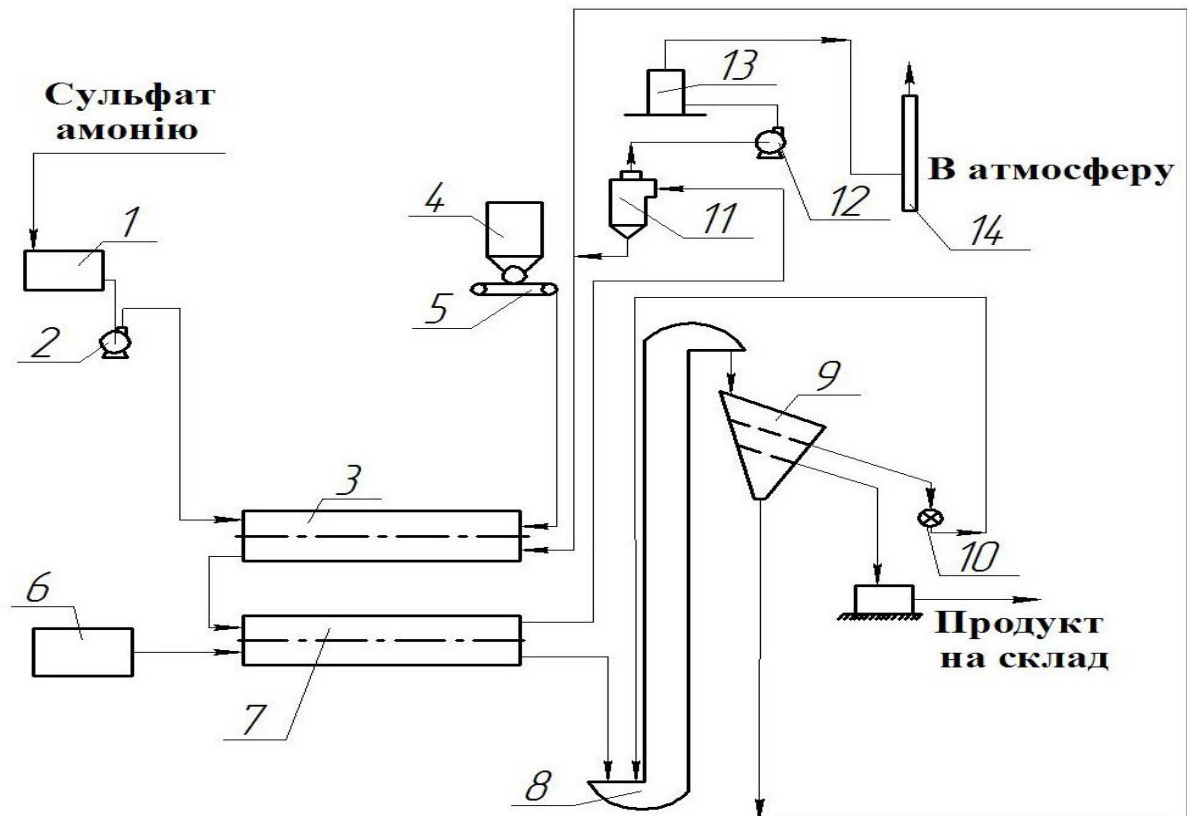
На технологію одержання складного НРК-добрива марки 15:15:15 одержано Патент України [11]. За ліцензійним договором технологія передана для впровадження на ПАТ «Суміхімпром». Економічний ефект від впровадження технології за винаходом складає 43,74 млн. грн. (Додаток Н).

## 7.5 Проведення промислових випробувань з впровадження технології NP – добрива марки «Гранфос – СА» напівсухим способом

Метою промислових випробувань було відпрацювання технологічного режиму грануляції напівсухим способом брянського фосфориту розчином амоній сульфату, уточнення видаткових норм із одержанням азотно-фосфорного добрива марки NP 2:16 [260]. Дослідно-промислові випробування провадили на 2-х технологічних лініях діючого цеху «Активізатор» ПАТ «Сумхімпром».

Пульпу амоній сульфату застосовували в якості в'язучого пластифікатору в процесі гранулювання фосфориту. Готували її шляхом амонізації сульфатної і гідролісної кислоти до рН 7 - 7,5. Отриманий розчин із цеху амофосу передавався у дві підготовлені ємності відділення нейтралізації цеху «Активізатор». Для проведення дослідно-промислових випробувань було отримано 40 м<sup>3</sup> пульпи амоній сульфату із щільністю 1,29 г/см<sup>3</sup> і вмістом у ній азоту – 12,3 %. Отже, було отримано 29,92 т 100 % (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Пластифікатор (водний розчин амоній сульфату) готують в баці 1. Насосом 2 пластифікатор подається в гранулятор барабанного типу 3. Фосфоритне борошно поставляється на підприємство і розвантажуються на склад. Зі складу фосфорит завантажуються в бункер 4, з якого дозатором 5 також подається на гранулятор 3. Після гранулятора 3 агломерати шихти зсипається по лотку в сушильний барабан 7, який обладнано теплогенератором 6. Висушений продукт з сушильного барабана 7 зсипається в приймальний пристрій норії 8 і подається на класифікацію. Класифікація готового продукту здійснюється за допомогою вібраційного класифікатора 9, який укомплектовано двома ситами, верхнє сито розміром комірок 4x4 мм, нижнє сито з розміром комірок 1x1 мм. Фракція більше 4 мм з верхнього сита надходить у валкову дробарку 10, з якої направляється в приймальний пристрій норії 8. А потім за допомогою норії 8 подається на повторну класифікацію. Фракція менше 1 мм надходить у барабанний гранулятор 3. Товарна фракція 1-4 мм після класифікатора 9 направляється на склад готової продукції. Для очищення димових газів після сушильного барабана 7 вони поступають на циклон 11.



- 1 – бак приготування пластифікатору; 2 – насос; 3 – барабанний гранулятор;  
 4 – бункер фосфориту; 5 – дозатор; 6 – теплогенератор; 7 – сушильний барабан;  
 8 – норія; 9 – вібраційний класифікатор; 10 – валкова дробарка; 11 – циклон;  
 12 – насос; 13 – скруббер; 14 – вихлопна труба

Рисунок 7.6 – Принципова схема виробництва технології NP – добрива марки «Гранфос – СА» напівсухим способом

Димососом 12 гази спрямовуються на скруббер вологої очистки 13 і викидаються в атмосферу через вихлопну трубу 14.

Визначені показники брянського фосфориту наведено в таблиці 7.6. При вологості 1,1 % реєструвалась значна плинність фосфориту, що призводить до дуже великого пилоутворення як на складі сировини, так і на робочих місцях у цеху. Тому, транспортування фосфориту зі складу на вузол грануляції супроводжувалось його штучним зволоженням до 9 % вологості.

Виявлено, що вміст у фосфориті таких токсичних елементів як кадмій, свинець і арсен значно менший, ніж у фосфоритів середньоморського походження.

Таблиця 7.6 – Хімічний і гранулометричний склад брянського фосфориту

Найменування показника і одиниця виміру	Аналітичні дані
1 Масова частка загальних фосфатів у перерахунку на P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	17,4
2 Масова частка води, %	1,2
3 Масова частка CO <sub>2</sub> , %	4,0
4 Масова частка Cd, мг/кг	< 0,5
5 Масова частка Pb, мг/кг	4,9
6 Масова частка As, мг/кг	5,5
7 Масова частка Cr, мг/кг	38,7
8 Масова частка фракції на ситі із сіткою № 01 (ГОСТ 6613), %	68,5
9 Масова частка фракції менше 0,1 мм, % у тому числі:	31,3
залишок на ситі із сіткою 0,063 мм, %	7,1
фракція менш 0,063 мм,%	24,2
10 Кут природного укосу, град.	42
11 Насипна маса, г/см <sup>3</sup>	1,23

Промислові випробування грануляції брянського фосфориту розпочались на одній технологічній лінії. Надалі була задіяна й друга технологічна лінія.

Подання фосфориту із приямку в бункер фосфатної сировини, а потім у гранулятор здійснювалась системою стрічкових транспортерів. Було встановлено, що навантаження по фосфориту на стрічковий живильник складало (7 - 8) т фосфориту - ф. в. /год.

Подача пульпи сульфату амонію з ємностей відділення нейтралізації у відділення грануляції здійснювалась трубопроводами. У гранулятор пульпа подавалась форсунками. Навантаження за пульпою складало близько 1,9 т ф. в./год.

З моменту пуску технологічної лінії зафіксовано стабільність показників гранулювання брянського фосфориту пульпою амоній сульфату.

Протягом усього періоду проведення промислових випробувань на виході із працюючих грануляторів відбирались проби шихти з метою визначення її вологості. Результати аналізів представлено у зведеній таблиці 7.7.

Таблиця 7.7 – Вологість шихти на виході із гранулятора

Час відбору	1 гранулятор	2 гранулятор
I день 10 <sup>00</sup>	7,4	-
11 <sup>00</sup>	15,1	-
13 <sup>00</sup>	11,3	8,0
14 <sup>45</sup>	-	7,3
II день 10 <sup>00</sup>	-	17,5
11 <sup>00</sup>	7,8	-
12 <sup>45</sup>	-	13,9
14 <sup>00</sup>	12,9	13,3
III день 8 <sup>30</sup>	14,8	16,3
9 <sup>00</sup>	12,2	-
10 <sup>00</sup>	11,0	11,5
11 <sup>00</sup>	10,4	12,8
13 <sup>00</sup>	11,5	12,3
IV день 13 <sup>30</sup>	17,1	16,3
Середнє значення	11,9	12,9

За прийнятній вологості шихти на рівні 11 - 13 %, фактично вона становила за весь період проведення випробувань:

- на 1-ому грануляторі (від 7,4 до 17,1) %, середнє значення – 11,9 %;
- на 2-ому грануляторі (від 7,3 до 17,5) %, середнє значення – 12,9 %.

Шихту після гранулятора сушили в сушарці барабанного типу. Температура газу на вході в барабан становила 973 – 1173 К. Температура готового продукту на виході із сушильного барабана коливалася в межах від 433 К до 443 К, причому в перший день вона становила в середньому близько 433 К. У наступні дні її зменшили до 373 К, тому що продукт на виході з сушарок мав низьку вологість.

Контроль процесу агломерації фосфориту пульпою амоній сульфату здійснювали за вмістом товарної фракції в продукті після сушильного барабана. Після сушильного барабана продукт проходив класифікацію. Товарна фракція завантажувалась в бункер готового продукту, а ретур повертався в систему грануляції.

Вміст токсичних елементів в готовому продукті, таких як Кадмій, Плюмбум і Арсен, значно менше допустимого для даного виду добрив.

У період проведення дослідно-промислових випробувань відбирались абсорбційні стоки системи очищення газів, що відходять, з метою визначення в них концентрації твердої фази. Аналіз стоків показав, що концентрація твердої фази в стоках становить у середньому 58,6 г/дм<sup>3</sup>.

Крім того, на основі крапкових проб, які відібрані за весь період випробувань, була складена й проаналізована усереднена проба готового продукту на відповідність технічним вимогам ТУ У6-14005076.041-2000 «Гранфос». Результат аналізу даної проби представлено у таблиці 7.8. Нормативна документація на добриво «Гранфос» і продукт пройшли повний цикл державних випробувань та реєстрації (Додаток Р).

Усереднений зразок азотно-фосфорного добрива «Гранфос» відповідає технічним вимогам ТУ У6-14005076.041-2000 «Гранфос» марки СА, перший сорт.



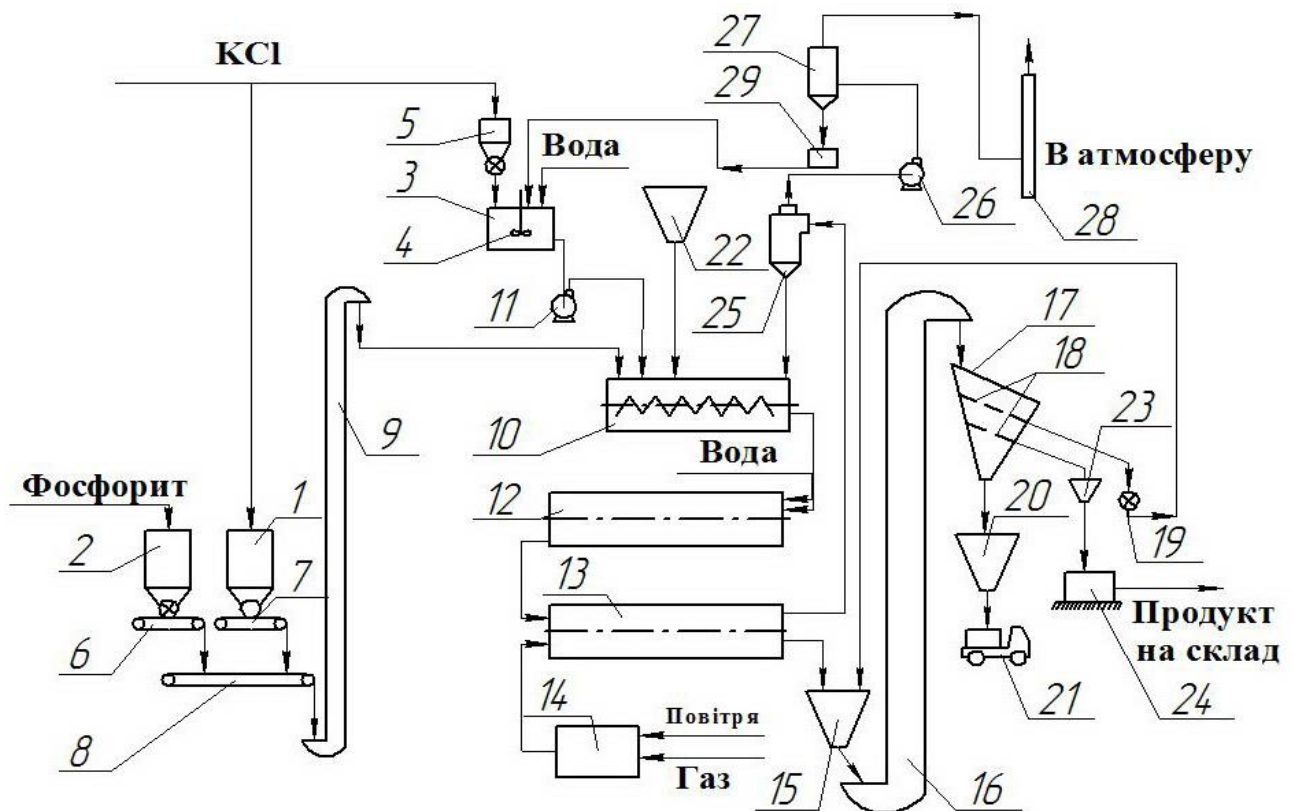
Таблиця 7.8 – Якість усередненого зразка азотно-фосфорного добрива «Гранфос – СА»

Найменування показника і одиниця виміру	Норма для марки СА		Результат аналізу
	вищий сорт	перший сорт	
1 Масова частка загальних фосфатів у перерахунку на P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %, не менше	26	15	16,1
2 Масова частка фосфатів, розчинних в розчині мурашиної кислоти в перерахунку на P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %			13,0
3 Відношення масової частки фосфатів, розчинних у розчині мурашиної кислоти, до масової частки загальних фосфатів, %, не менше	55	55	80,7
4 Масова частка азоту, %, не менше	2	1	2,0
5 Масова частка води, %, не більше	3	3	1,3
6 Масова частка кадмію, мг/кг, не більше	12	12	0,6
7 Масова частка свинцю, мг/кг, не більше	20	20	6,5
8 Масова частка арсену, мг/кг, не більше	10	10	3,5
9 Гранулометричний склад: масова частка гранул розміром: менше 1 мм, %, не більше	10	10	4,5
від 1 до 4 мм, %, не менше	80	80	95,3
більше 6 мм, %	0	0	0
10 Статична міцність гранул, МПа, не менше	1,8	1,8	1,3

На технологію одержання складного NP-добрива марки «Гранфос – СА» одержано Патент України [9]. За ліцензійним договором дана технологія передана для впровадження на ПАТ «Сумхімпром».

## 7.6 Проведення промислових випробувань з впровадження технології РК добрива марки 17:6 напівсухим способом

Фосфорно-калійне добриво марки РК=17:6 одержують напівсухим способом шляхом послідовних операцій дозування компонентів, їх змішування з додаванням пластифікатору, грануляції та сушки продукту. Принципова схема виробництва фосфорно-калійного добрива представлена на рисунку 7.7.



1 – бункер калій хлориду; 2 – бункер фосфориту; 3 – бак приготування пластифікатору; 4 – мішалка; 5 – тензобункер; 6 – дозатор фосфориту; 7 – дозатор калій хлориду; 8 – закритий стрічковий конвеєр; 9 – норія; 10 – змішувач; 11 – насос; 12 – барабанний гранулятор; 13 – сушильний барабан; 14 – теплогенератор; 15 – бункер; 16 – норія; 17 вібраційний класифікатор; 18 – сита; 19 – валкова дробарка; 20 – накопичувальний бункер; 21 – навантажувач; 22 – бункер ретуру; 23 – бункер готової продукції; 24 – установка фасування готової продукції; 25 – циклон; 26 – димосос; 27 – скруббер; 28 – вихлопна труба; 29 – бак

Рисунок 7.7 – Принципова схема виробництва фосфорно-калійного добрива марки РК напівсухим способом

Технологія реалізується за типовою ретурною схемою. В ході промислових випробувань отримання гранульованого фосфоритового борошна методом агломерації проведена апробація ряду технологічних рішень, які були модельовані в лабораторних умовах.

Сухі компоненти (фосфоритне борошно і калій хлорид) поставляються на підприємство і розвантажуються на склад. Калій хлорид та фосфорит завантажуються в бункери 1, 2, які встановлено на тензодатчиках. Пластифікатор готують в баці 3 для приготування пластифікатора, який укомплектовано мішалкою 4. Над баком встановлено тензобункер 5. З бункерів 1, 2 вихідні продукти в необхідній кількості дозуються дозаторами безперервної дії 6, 7, які подають компоненти на закритий стрічковий конвеєр 8. Далі компоненти за допомогою норії 9 подаються в змішувач 10. Змішувач одновальний, безперервної дії. В змішувач 10 одночасно подається пластифікатор, який дозується за допомогою насоса 11. Зволожена в змішувачі шихта спрямовується в гранулятор 12 барабанного типу. В гранулятор 12 передбачена подача води в необхідних випадках для більш точного управління процесом грануляції (агломерації). Після гранулятора 12 агломерати шихти зсипається по лотку в сушильний барабан 13, який обладнано теплогенератором 14. Висушений продукт з барабана 13 зсипається в бункер 15, а потім за допомогою норії 16 подається на класифікацію. Класифікація готового продукту здійснюється за допомогою вібраційного класифікатора 17, який укомплектовано двома ситами 18, верхнє сито розміром комірок 5x5 мм, нижнє сито з розміром комірок 1x1 мм. Фракція більше 5 мм з верхнього сита надходить у валкову дробарку 19, з якою по лотку зсипається в бункер 15, а потім за допомогою норії 16 подається на повторну класифікацію. Фракція менше 1 мм надходить у накопичувальний бункер 20, а потім за допомогою навантажувача 21 транспортується в зону дії крана і розвантажуються в бункер ретуру 22. Товарна фракція 1-5 мм після класифікатора за допомогою норії транспортується в бункер 23 готової продукції, під яким розташована установка 24 для фасування готової продукції. Для очищення димових газів після сушильного барабана 13 вони поступають на циклон 25. Димососом 26 гази спрямовуються на скруббер вологої

очистки 27 і викидаються в атмосферу через вихлопну трубу 28. Суспензія пилу зі скрубера 27 збирається в баці 29 і направляється в бак 3 на приготування пластифікатору.

В якості основних видів сировини при одержанні РК-добрив були застосовані фосфоритне борошно Єгор'ївського родовища марки Б за ТУ У 14.3-14005076-072:2007 з вмістом  $P_2O_5$  заг. не менше 18,5 % в перерахунку на суху речовину, СаО – не менше 28 %, MgO – не менше 1,4 %. Доля  $P_2O_5$ засв. в фосфоритному борошні складає не менше 96 %, що дозволяє застосовувати його також шляхом прямого внесення в ґрунт.

Гранулометричний склад борошна наведено в таблиці 7.9.

Таблиця 7.9 – Гранулометричний склад фосфоритового борошна

Найменування показника і одиниця вимірювання	Результат аналізу
Гранулометричний склад:	
більше 0,63 мм, %	відсутній
від 0,315 мм до 0,63 мм, %	2,9
від 0,2 мм до 0,315 мм, %	10,8
від 0,1 мм до 0,2 мм, %	29,8
від 0,063 мм до 0,1 мм, %	23,6
менше 0,063 мм, %	33,7

Оскільки гранулометричний склад фосфоритового борошна задовольняв вимогам до розміру часток сировини, менш 0,4 мм, то його додатковий помел не проводився.

Іншою складовою добрива є калій хлорид з вмістом  $K_2O$  в сухій речовині не менше 40 % за ТУ 2184-023-05778557-2005 «Калій хлористий» ( $K_2O \geq 40$  %), який отримують шляхом подрібнення і класифікації флюсу хлоркалієвого. Гранулометрична характеристика калій хлориду представлена в таблиці 7.10.

Таблиця 7.10 – Гранулометричний склад калій хлориду

Найменування показників і одиниць вимірювання	Результат аналізу
Гранулометричний склад:	
більше 5 мм, %	відсутні
від 2 до 5 мм, %	16,9
від 1 мм до 2 мм, %	11,0
від 0,5 до 1 мм, %	12,1
від 0,2 до 0,5 мм, %	31,0
від 0,1 до 0,2 мм, %	19,0
менше 0,1 мм, %	10,0

Оскільки гранулометричні характеристики калій хлориду не задовольняли вимогам до розміру часток сировини, менше 0,4 мм, то проводився його додатковий помел у барабанному млині щоб частки його проходили не тільки через комірки 0,4 мм, але й до 75 % проходили через комірки 0,18 мм. Після розмелу сировини гранулометричний склад калій хлориду складав: частинки більше 0,4 мм - 8 %; частинки менше 0,071 мм – 31,2 %, що є небажаним показником для процесу агломерації.

У відповідності до розробленої технології визначалась вологість сировини (фосфоритне борошно 6,2 %, калій хлориду – 4,8 %) і проводилось приготування пластифікатора. В якості пластифікатора, який готували періодично, застосовували водний розчин калій хлориду з густиною 1,152 г/см<sup>2</sup>. Нерозчинний осад складав не більше 0,15 %. Витрата пластифікатора підтримувалась в межах – (320-380) дм<sup>3</sup>/ч.

Рецептура одержання РК-добрива марки 17:6 на вимогу замовника була розрахована інститутом. На 2 т фосфоритового борошна подавалася 1 т ретура (ретур містив 3 % K<sub>2</sub>O) та 165 кг/год калій хлориду.

Після попереднього опрацювання окремих вузлів установки згідно програми випробувань установка була запущена в роботу. Пластифікатор, порошкоподібні фосфоритне борошно і калій хлорид подавалися в змішувач, а потім зволожена маса

сировини подавалася в барабанний гранулятор. Вологі агломерати добрива направлялись в сушарку. Висушений продукт розділявся на три фракції: товарна; більше 5 мм, та менше 1 мм. Нетоварні фракції розмелювалися на молотковій дробарці і слугували в якості ретура. При налагоджувальних роботах вузла змішування компонентів добрива виявлено, що підвищення концентрації калій хлориду в складі пластифікатора позитивно впливає на міцність гранул добрива і обмежується тільки його розчинністю.

В період дослідно-промислових випробувань опрацьовано режим сушки. При стабільній витраті вологих гранул в сушарку встановлено, що температуру газів на вході в барабан потрібно підтримувати на рівні (723-743) К. При цьому температура газів на виході з сушарки встановлювалась в інтервалі (483-503) К. При такій температурі висушувалися навіть гранули розміром до 20 мм.

Під час випробувань встановлено, що при подачі на сушарку (3-3,5) т/год вологих гранул добрива потрібно підтримувати температуру відхідних газів на рівні (483-503) К.

За період дослідно-промислових випробувань (Додаток С) було випущено 11 т товарного продукту. Одержаний гранульований продукт аналізували за методиками, що наведені в ТУ У 24.1-14005076-073:2007 «Борошно фосфоритне калійно-магнієве гранульоване». Фізико-хімічні показники гранульованого РК-добрива марки 17:6 представлено в таблиці 7.11.

Таблиця 7.11 – Хімічний склад РК-добрива марки 17:6

Найменування показника	Значення показника	
	ТУ	аналіз
1	2	3
Масова доля P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %, не менше	8	17,19
Масова доля K <sub>2</sub> O, %, не менше	5	6,12
Масова доля СаО, %	20	27,39
Масова доля Н <sub>2</sub> О, %	1,5	1,58
Гранулометричний склад:		
більше 6 мм, %	0	0

Кінець таблиці 7.11

1	2	3
більше 5 мм, %	не нормується	1,98
від 1 до 5 мм, %	80	85,13
менш 1 мм, %	не більше 10	12,89
Статична міцність, МПа	1,0	0,78
Насипна щільність, т/м <sup>3</sup>	не нормується	1,183

За період випробувань в бункері під циклоном накопичилось 0,58 т пилу. Пил за своїми фізико-механічними показниками однорідний. Хімічний аналіз пилу з циклону: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 16,78 %, K<sub>2</sub>O – 7,3 %, CaO – 29,19 %, H<sub>2</sub>O – 1,45 %. Пил за своїм хімічним складом незначно відрізняється від складу готового продукту, що дозволяє його застосовувати в якості добавки до ретуру. Гранулометричний склад пилу наведено в таблиці 7.12.

Таблиця 7.12 – Гранулометричний склад пилу з циклону

Розмір часток по фракціям, мм	Масова частка фракції, %
більше 0,2	0,3
від 0,063 до 0,2	1,2
менше 0,063	98,5

Після проведення випробувань була оцінена робота апарата «мокрого» пиловловлювання. Перед початком дослідно-промислових випробувань конічну частину абсорбера було заповнено 200 дм<sup>3</sup> водопровідної води. Після завершення випробувань з апарата злито 150 дм<sup>3</sup> низькоконцентрованої суспензії густиною 1,01 г/см<sup>3</sup>. Суспензія містила 0,7 % нерозчинних в воді часток. В рідкій фазі суспензії концентрація K<sub>2</sub>O складала 0,35 %, що відповідає наявності в суспензії 0,6 % розчинних компонентів.

Попередня оцінка пилогазових виків показала, що в апараті «мокрого» пиловловлювання маса вловленої пилу складала  $\approx 54$  мг / дм<sup>3</sup>, винос води у вигляді пари зафіксований на рівні (13 – 15) дм<sup>3</sup> / год.

Таким чином, в промислових умовах в результаті агломерації фосфоритового борошна і порошкоподібного калій хлориду розчином калій хлориду одержано гранульований продукт марки РК = 17:6. Продукт за своїми показниками в цілому відповідає вимогам ТУ У 24.1-14005076-073:2007 «Борошно фосфоритне калійно-магнієве гранульоване», що не суперечить результатам нашим експериментальних досліджень. Досліджуваний варіант технології дозволяє також отримувати добрива з іншими співвідношеннями фосфорної та калійної складової, що, беззаперечно розширює можливості технології.

### **7.7 Визначення еколого-енерго-економічного ефекту запропонованих технічних рішень при виробництві екологічно безпечних добрив**

У відповідності до положень розробленої стратегії (розділ 2) з створення нових екологічно безпечних технологій фосфоровмісних добрив, що забезпечує раціональне використання природних ресурсів, а також дотримання форматів запобігання шкідливому впливу на довкілля та життєдіяльність людини проведені дослідження на третьому і четвертому етапах стратегії дозволяють визначитися з еколого-енерго-економічним ефектом запропонованих технічних рішень одержання нових видів добрив.

Дослідження з розкладу фосфоритів та одержання таких мінеральних добрив як амофос, діамонійфосфат, NPK-добрива на основі ЕФК, що вироблена з закордонної сировини, та добрив, що одержані безкислотним способом, дозволяють провести напівкількісний аналіз екологічної безпечності їх виробництва для навколишнього середовища за допомогою коефіцієнту екологічності виробництва (7.1)

$$K_e = (1 - B) \quad (7.1).$$

Згідно даного рівняння вимушений перехід хімічного виробництва з апатитової сировини на фосфоритову передбачає збільшення кількості фосфогіпсу



(В) з 3,8 т до 5, 7 тн [261] на 1 т ЕФК у перерахунку на 100 %  $P_2O_5$ , що знижує значення коефіцієнту екологічності виробництва. Перехід з виробництва амофосу на NPK-добрива суттєво знижує витратний коефіцієнт з 1,03 до 0,155 ЕФК у перерахунку на 100 %  $P_2O_5$  і значення складової В та підвищення  $K_e$ . Подальшими кроками підвищення коефіцієнту екологічності виробництва добрив є випуск складного добрива марки NPK - 6:11:11, в якому не застосовується фосфатна кислота (Додаток К). Перехід на виробництво складних добрив безкислотним способом без залучення фосфатної кислоти вже дозволяє звести показник В до мінімуму. Таким чином виробництво складних NPK-добрив та добрив безкислотним способом дозволяє отримати підвищення коефіцієнту екологічності виробництва.

Під час проведення на ПАТ «Сумхімпром» дослідно-промислових випробувань розроблених технологій санітарною лабораторією підприємства проводилась незалежна оцінка ефективності роботи газоочисних установок виробництва за показниками викидів пилу,  $NH_3$  та F.

При одержанні суперфосфату амонізованого, NPK-добрива марки 6:11:11 та гумосуперфосфату в діючому цеху гранульованого суперфосфату в період випробувань, відповідно до довідки санітарної лабораторії, масова витрата забруднюючих речовин не перевищувала ГДВ (розділ 7.1). Зведені дані з викидів  $NH_3$  при роботі цеха в розрізі 2006 – 2007 рр. представлені в таблиці 7.13.

Таблиця 7.13 – Масова витрата забруднюючої речовини при роботі цеха гранульованого суперфосфату

Рік	Масова витрата забруднюючої речовини, г/с	
	Фактично	Норматив ГДВ
2006	4,377	10,28
2007	5,648	10,28

За результатами виявлених в ході лабораторних досліджень (розділ 4.1) особливостей переробки ЕФК в амофос запропоновані технічні рішення щодо очистки відпрацьованих сушильних газів були апробовані в ході дослідно-

промислових випробувань (розділ 7.2). Додаткове зрошення сушильних газів в похилому газоході циркуляційним розчином перед абсорбером дозволило очищувати відпрацьовані гази за амоніаком до нормативного рівня. Подальшим кроком з інтенсифікації стадії очищення газів від амоніаку і флуору було застосування на нижньому розпилювачі мокрого абсорбера ЕФК з подальшим її направленням до змішувача кислот (розділ 4.4). Незалежна оцінка санітарною лабораторією ПАТ «Сумхімпром» ефективності роботи газоочисних установок розробленої гнучкої технологічної схеми виробництва складних мінеральних добрив представлена в таблиці 7.14.

Таблиця 7.14 – Масова витрата забруднюючої речовини при роботі цеха складних мінеральних добрив

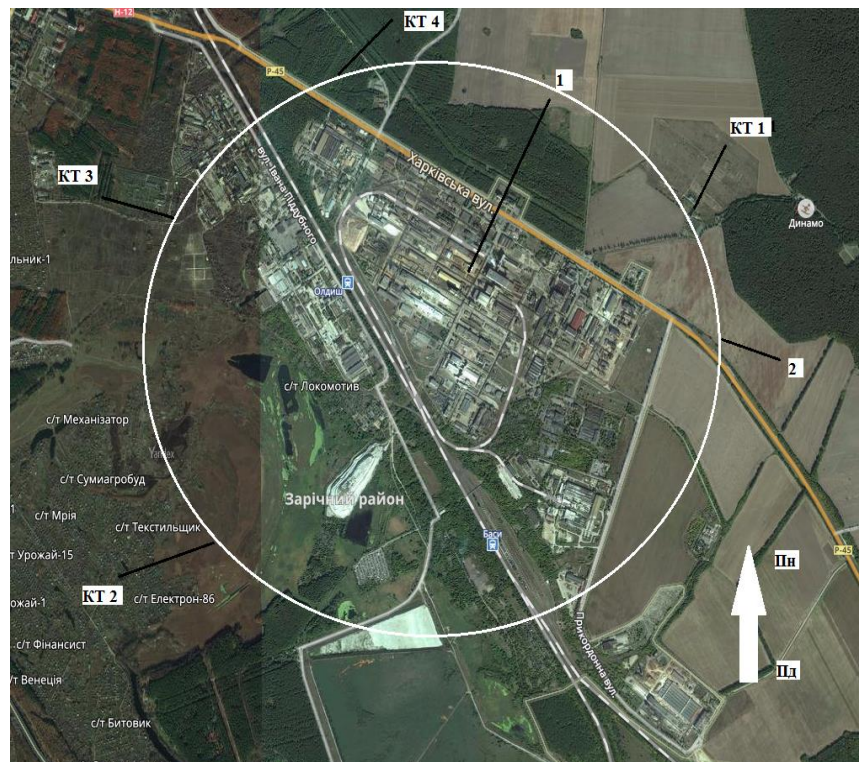
Рік	Масова витрата забруднюючої речовини, г/с	
	Фактично	Норматив ГДВ
2006	2,538	3,169
2007	2,5	3,169
2010	2,6	4,11
2015	2,962	6,2754

Водночас, визначення сумарного впливу виробництва екологічно доцільних добрив на ПАТ «Сумхімпром» оцінювалось через результати замірів викидів амоніаку в чотирьох точках на межі санітарної зони підприємства (рис. 7.8) при порівнянні з ГДК в атмосферному повітрі населених місць (максимально разова доза) у відповідності з ДСП -201-97 для амоніаку рівні ГДК  $\text{NH}_3$  – 0,2 мг/м<sup>3</sup>.

Результати вимірювань забруднюючих речовин в атмосферному повітрі на межі санітарно-захисної зони підприємства, що представлені в таблиці 7.15 дозволяють зробити висновок щодо екологічної безпечності виробництва екологічно безпечних добрив до навколишнього середовища.

Таблиця 7.15 – Результати вимірювань забруднюючих речовин в атмосферному повітрі на межі санітарно-захисної зони підприємства

Найменування контрольної точки	Масова концентрація амоніаку, мг/м <sup>3</sup> (середні дані) по рокам		
	2007	2010	2015
КТ 1	0,034	0,03	0,034
КТ 2	0,033	0,025	0,04
КТ 3	0,031	0,027	0,032
КТ 4	0,037	0,027	0,021



1 – ПАТ «Сумихімпром»; 2 – межа санітарної зони; КТ – 1; 2; 3; 4 точки заміру

Рисунок 7.8 – Межі санітарної зони підприємства ПАТ «Сумихімпром»

Зважаючи на розраховані і впроваджені на ПАТ «Сумихімпром» нормативи ГДВ для діючих виробництв мінеральних добрив, які представлені в таблицях 7.13 та 7.14, доцільно оцінити регламентні норми викидів пилу при виробництві

амонізованого суперфосфату з апатитового та фосфоритового концентратів, складних NPK-добрив та добрив, що одержані безкислотним способом (табл. 7.16).

Таблиця 7.16 – Норми викидів виробництв

Найменування документу	Значення показника, мг/м <sup>3</sup>
Тимчасовий технологічний регламент виробництва амонізованого суперфосфату з апатитового концентрату	140
Постійний технологічний регламент виробництва амонізованого суперфосфату з алжирського фосфориту	140
Постійний технологічний регламент виробництва складних мінеральних добрив	150
Временный технологический регламент производства амоний фосфата 2-16-0	880
Технологический регламент производства гранфоса	50
Исходные данные на проектирование опытно-промышленной установки получения фосфорно-калийного удобрения	20

Дані таблиці 7.16 показують, що тільки добрива, які одержані безкислотним способом (гранфос і фосфорно-калійне добриво) дозволяють суттєво знизити величину викидів пилу, а, відповідно, і інших забруднювачів в атмосферне повітря.

Об'єктивна оцінка негативного впливу теплового забруднення на навколишнє середовище при виробництві добрив виконана через оцінку якості використаної теплової енергії технічною системою за допомогою ексергетичного балансу (розділ 5). Розрахунок показує, що загальні ексергетичні втрати, а відповідно і енергетичні витрати, в процесі отримання фосфорно-калійних добрив, що одержані

безкислотним способом, на 70 % менші аналогічних витрат на виробництво амонізованого суперфосфату, що також може розглядатися в якості порівняльного коефіцієнту екологічності виробництв традиційних і нових видів добрив.

Оцінку біоенергетичної ефективності розроблених добрив при застосуванні їх у сільському господарстві проведено порівнянням з технологією застосування традиційних добрив (додаток Д).

Для варіанту стандартних добрив:  $\eta_{ee}=2,75$ .

Для варіанту нових ОМД:  $\eta_{ee}= 4,785$ .

Застосування ОМД обумовило значне зменшення загальної кількості мінеральних добрив для вирощування такої ж кількості врожаю. Мінеральна частина ОМД за другим варіантом складає 48,7 % від першого варіанту, а, в цілому, кількість ОМД від загальної кількості органічних і мінеральних добрив першого варіанту – 0,41 %. Це дозволяє розглядати запропоноване технічне рішення з виробництва і застосування ОМД на основі фосфоритів українських родовищ та гумату натрію в якості ресурсо-енергозберігаючої технології вирощування сільськогосподарських культур. Такий підхід щодо внесення в ґрунти помірних доз нетрадиційних композицій органічних та мінеральних добрив, за даними ННЦ «Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О.Н. Соколовського» УААН, дозволяє не тільки підтримувати енергетичну ємність ґрунту, але й створювати її запас.

З метою визначення рівня екологічної безпеки при використанні посівних площ автором [262] пропонується розрахунок коефіцієнту екологічності проводити за формулою

$$K_{e.п.} = K_{ф.л.} / K_n, \quad (7.2)$$

де  $K_{e.п.}$  — коефіцієнт екологобезпечного навантаження забруднюючих речовин (мінеральних добрив) на земельні угіддя (посівні площі);

$K_{ф.л.}$  — показник фактичного навантаження забруднюючих речовин (мінеральних добрив) на земельні угіддя (посівні площі), кг/га;

$K_n$  – норматив навантаження забруднюючих речовин (мінеральних добрив) на земельні угіддя, який приймається на рівні 60 кг/га. У відповідності до цього методичного підходу на основі розрахунків, які представлені в таблицях 2 і 3 (додаток Г), можна розрахувати коефіцієнт екологічності для стандартної системи удобрення і запропонованої.

У першому випадку  $K_{e.п.} = (90+80+60)/60 = 3,83$ ;

У другому  $K_{e.п.} = (84+22,3)/60 = 1,77$ ,

де в чисельнику сума поживних речовин за різними варіантами.

Якщо  $K_d < 1$ , то навантаження мінеральних добрив на земельні угіддя вважається екологічно безпечним;  $K_d = 1,0-2,5$  — екологічно допустимим;  $K_d = 2,6-4,0$  — еколого небезпечним;  $K_d > 4,0$  — критичним [Будзьяк О. С.].

Таким чином запропонована в роботі технологія виробництва і застосування нових видів екологічно безпечних добрив дозволяє дотримуватися рівня меж екологічної безпеки при застосуванні, що є екологічно допустимим.

У відповідності до завдань 4 етапу стратегії нових екологічно безпечних технологій фосфоровмісних добрив, що забезпечують раціональне використання природних ресурсів, дотримання форматів запобігання шкідливого впливу на довкілля та життєдіяльності людини сумарний еколого-енерго-економічний ефект зручно представити на об'єднаній діаграмі (рис. 7.9)

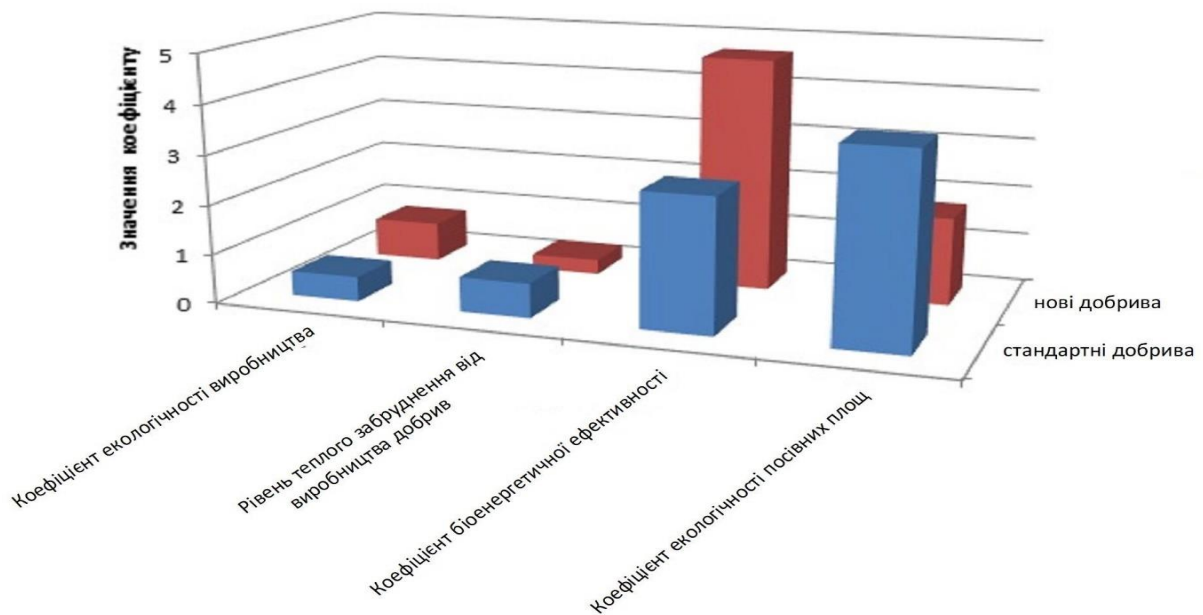


Рисунок 7.9 – Сумарний еколого-енерго-економічний ефект

Отже запропоновані в роботі технічні рішення, у відповідності до завдань стратегії нових екологічно безпечних технологій фосфоровмісних добрив, на всіх стадіях виробництва і впровадження нових екологічно безпечних добрив доводять свою ефективність у порівнянні з традиційними мінеральними добривами.

### **Висновки та узагальнення до розділу 7**

1. Ґрунтуючись на результатах лабораторних досліджень технологій одержання екологічно доцільних складних добрив у промислових масштабах, на устаткуванні цеху амонізованого суперфосфату ПАТ «Сумихімпром» реалізовані технології амонізованого суперфосфату двох марок, NPK-добрива марки 6:11:11 та гумосуперфосфату з напрацюванням дослідно-промислових партій продукту, при цьому технології характеризується викидами забруднюючих речовин в атмосферне повітря не більше 43 % від ГДВ.

2. На устаткуванні цеху амофосу ПАТ «Сумихімпром» проведені дослідно-промислові випробування розробленої технології екологічно доцільних складних NPK-добрив, в ході яких підтверджені наукові положення лабораторно-експериментальних досліджень, що дозволило виробити продукт амофос, NPK-добрива марки 14:14:14 NPK-добрива марки 15:15:15. Продукт за своїми середніми характеристиками задовольняв вимогам ТУ У6-057 66356.038-99 «Добриво складне мінеральне «СУПЕРАГРО». Результати вимірювань викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря показують, що їх масова витрата складає не більше 83 % від ГДВ.

3. За результатами виконаних досліджень проведені дослідно-промислові випробування нових видів екологічно доцільних добрив, які одержують безкислотним методом шляхом агломерації напівсухим способом з додаванням пластифікатора до фосфоритового борошна з високим вмістом  $P_2O_{5засв.}$ . На обладнанні цеху Активізатор ПАТ «Сумихімпром» випробувана технологія виробництва NP-добрива марки 2:16. Добриво «Гранфос» відповідає технічним вимогам ТУ У6-14005076.041-2000 «Гранфос» марки СА. На виробництві добрив

ТОВ «Завод мінеральних добрив «Базис» апробована технологія одержання гранульованого РК-добрива марки РК = 16:6. Продукт за своїми показниками в цілому відповідає вимогам ТУ У 24.1-14005076-073:2007 «Борошно фосфоритне калійно-магнієве гранульоване».

4. Оцінка впливу виробництва нових видів екологічно безпечних добрив на навколишнє природне середовище показує, що викиди забруднюючих речовин на межі санітарної зони ПАТ «Сумхімпром» в чотирьох точках вимірювання складають не більше 18,5 % від ГДК в атмосферному повітрі населених місць.

5. В цілому, за результатами дослідно-промислових випробувань розроблених технологій NPK- і NP-добрив, в тому числі, нових ОМД з домішкою гуматів, можна зробити висновок щодо повного підтвердження виявлених лабораторно-експериментальними дослідженнями фізико-хімічних характеристик екологічно безпечних добрив, які за умови дотримання агрохімічних норм та кратності їх внесення не підвищують рівень екологічної небезпеки в сільському господарстві.

6. Основні технічні рішення з одержання екологічно доцільних складних мінеральних і органо-мінеральних добрив запатентовані в Україні.

Основні наукові та практичні результати, представлені у цьому розділі, в повній мірі знайшли своє відображення в публікаціях автора [2, 9–12, 258, 260].



## ВИСНОВКИ

Для мінімізації екологічної небезпеки від забруднення довкілля токсичними елементами фосфатної сировини на підставі розвитку науково-теоретичних основ раціонального застосування фосфоритів вітчизняного та закордонного походження, визначення рівня їх безпечності, умов перероблення і створення екологічно безпечних технологій їх виробництва та застосування у дисертації розроблено та обґрунтовано наукові положення, висновки та рекомендації, сукупність яких становлять нові науково обґрунтовані результати в галузі екологічної безпеки.

1. Проведено комплексні системні еколого-токсикологічні та технологічні дослідження складу та властивостей вітчизняної та закордонної фосфатної сировини і фізико-хімічних методів її перероблення для одержання фосфатної кислоти та на її основі складних фосфоровмісних добрив. За результатами досліджень зразків фосфоритів країн Близького Сходу та Північної Африки визначені критичні показники екологічної безпечності фосфоритів на території України, якими є вміст у фосфоритах кадмію, плюмбуму, арсену та ефективна питома активність природних радіонуклідів: – кадмію – не більше 30 мг/кг, плюмбуму – 25 мг/кг, арсену – 14 мг/кг та ефективної питомої активності природних радіонуклідів – не більше ніж 1850 Бк/кг.

2. Визначені основні фізико-хімічні закономірності та особливості перебігу процесу розкладання алжирського фосфориту сульфатною кислотою за умови дотримання екологічної безпеки виробництва амонізованого суперфосфату з одержанням гранульованого продукту. Доведено, що вміст у фосфориті сполук лужних металів забезпечує зв'язування сполук флуору у вигляді погано розчинних калій гексафлуоросилікату ( $K_2SiF_6$ ) і натрій гексафлуоросилікату ( $Na_2SiF_6$ ), що забезпечує виділення у газову фазу реактора розкладання лише 5 % від усієї маси флуору, що надходить із фосфоритом. Аналіз ресурсозбереження в технології амонізованого суперфосфату засвідчив, що при підвищенні температури розкладання до 370 К витрати сульфатної кислоти зменшуються з 810 до 750 кг у

перерахунку 100 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 1 т алжирського фосфориту, що забезпечує екологічні умови зменшує екологічне навантаження на довкілля під час виробництва добрива.

3. За результатами комплексних експериментальних досліджень доведена можливість заміни екстракційної фосфатної кислоти, одержаної з апатитового концентрату, на екстракційну кислоту із закордонних фосфоритів, що не потребує корінних змін технології екологічно безпечних складних добрив та забезпечує екологічну безпеку виробництва. Доведено, що для одержання амофосу із вмістом N – 12 % і  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 52 % амонізацію фосфатної кислоти необхідно проводити до значення  $\text{pH} = (4,55 - 4,65)$  із молярним співвідношенням  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = (1,2 - 1,3) : 1$ , а граничну температуру сушіння амонізованої пульпи підтримувати не вище ніж 378 K, що зменшить розклад термонестабільного  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  та кількість амоніаку, що надходить до системи абсорбції. Визначено, що отримання урівноваженого NPK-добрива марки 14:14:14 можливе на основі амонійно-фосфатного комплексу, близького до складу амоній гідроортофосфату  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , із веденням підвищеної кількості сульфатної кислоти у вигляді сульфатного аніона та за рахунок підтримання підвищеного значення  $\text{pH}$  в процесі амонізації суміші, що дозволяє зменшити витрати амоніаку для забезпечення планованої концентрації азоту та знизити викиди цього газу під час сушіння грануляту. Доведена можливість використання  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  в якості добавки до фосфатів і сульфатів  $\text{NH}_4$  у технології концентрованих складних добрив марки 15:15:15 на основі перероблення сульфодіамофосної пульпи. Дослідженнями визначено, що ретроградація амідного азоту в сульфодіамофосній пульпі й аналогічній пульпі з вмістом до 2 %  $\text{K}_2\text{O}$ , незначна і проявляє себе в основному на стадії сушіння, де зафіксовані втрати сечовини не більше ніж 10 %. Розроблена екологічно безпечна гнучка технологічна схема одержання складних NPK-добрив.

Розроблено безкислотний метод одержання нових видів екологічно доцільних добрив на основі фосфоритового борошна з високим вмістом  $\text{P}_2\text{O}_5$  засв, які виробляють напівсухим способом – агломерацією фосфоритового борошна пластифікатором.

4. З метою підвищення поживної цінності та екологічної безпеки ОМД проведено комплексний аналіз вихідної сировини для одержання гуматів лужних металів та розроблено технологічні закономірності реалізації принципово нової технології одержання баластних гумінових речовин із торфу в апараті інтенсивної дії, захищеної патентом України.

5. Для підвищення екологічної безпеки й енергозбереження шляхом зменшення теплового забруднення довкілля вперше виконано порівняльний ексергетичний аналіз виробництв амонізованого суперфосфату і РК-добрив безкислотним методом та оцінено ефективність стадій їх виробництва. Порівнянням енергетичних витрат виробництв амонізованого суперфосфату потоковим методом та РК-добрив безкислотним методом обґрунтована енергоощадна технологія і показано, що під час виробництва РК-добрив на основі низькоякісної фосфатної сировини вітчизняних родовищ енергетичні витрати зменшуються на 70 % порівняно з виробництвом амонізованого суперфосфату і на  $2,85 \cdot 10^3$  м<sup>3</sup> зменшуються викиди парникового газу у перерахунку на 1 тону добрива, що виробляється.

6. Ґрунтуючись на результатах лабораторних досліджень, виконано комплекс науково-дослідних, проектно-конструкторських і впроваджувальних робіт у промислових масштабах на виробництвах ПАТ «Сумхімпром» із реалізації технології одержання екологічно безпечних амонізованого суперфосфату двох марок, NPK-добрива марки 6:11:11 та гумосуперфосфату при забезпеченні викидів амоніаку після системи абсорбції нижче ніж ГДВ та на межі санітарної зони нижче ніж ГДК для населених місць. На обладнанні цеху проведено впроваджувальні роботи щодо створення гнучкої технологічної схеми складних екологічно безпечних добрив: амофосу та складних NPK-добрив марок 14:14:14 і 15:15:15. Фактичний економічний ефект від упровадження технології одержання складного NPK-добрива «Суперагро», згідно з деклараційним патентом України № 62255 А «Спосіб одержання мінеральних добрив», становить 43,7 млн грн за рахунок зменшення енерговитрат та підвищення рівня екологічної безпеки виробництва при

забезпеченні викидів амоніаку після системи абсорбції нижче ніж ГДВ та на межі санітарної зони нижче ніж ГДК для населених місць.

7. Проведено агроекологічні та токсиколого-гігієнічні дослідження розроблених марок азотно-фосфорних, складних і органо-мінеральних добрив. Створено методологічну основу науково-обґрунтованого впровадження екологічно безпечних добрив у сільському господарстві України. Позитивні висновки державних випробувань за результатами дозволили провести державну реєстрацію нових видів складних добрив в Укрдержхімкомісії Міністерства екології та природних ресурсів України (Посвідчення про державну реєстрацію, серія А № 00737; Посвідчення про державну реєстрацію, серія В № 00590; Посвідчення про державну реєстрацію, серія Б № 01346; Посвідчення про державну реєстрацію марки А – серія Б №01388, марок Б та В – серія А № 01493), що дозволяє виробляти і застосовувати споживачами нові види екологічно безпечних мінеральних та органо-мінеральних добрив.

8. Розрахований еколого-енерго-економічний ефект з визначенням коефіцієнтів екологічності, які показують переваги запропонованої технології в частині зменшення твердих відходів та пилогазових викидів і енерговитрат на 1 тону продукції та підвищення у два рази коефіцієнту біоенергетичної ефективності розроблених добрив при застосуванні їх у сільському господарстві і зниженні більше ніж в два рази коефіцієнту екологобезпечного навантаження мінеральних добрив на земельні угіддя. Впровадження у промислове виробництво ОМД показує можливість збільшення обсягів випуску добривна 1,8 %, поліпшення їх якості з одночасним зниженням собівартості відповідного виробництва. Очікуваний економічний ефект ПАТ «Сумихімпром» під час виробництва амофосу становитиме майже 2 млн грн, складних NPK-добрив – більше 1,3 млн грн і суперфосфату – майже 290 тис грн за 1 рік.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Стеценко Д. О. Важкі метали у грунтах радіоактивно забруднених лісових екосистем / Д. О. Стеценко, В. В. Долін // Пошукова та екологічна геохімія. – 2009. — № 1 (9). – С. 42-47.
2. Вакал С. В. Виробництво фосфоровмісних добрив підприємствами України та їх використання в сільському господарстві / В. Г. Заречений, Е. О. Карпович, С. В. Вакал, [та ін.] : монографія. – Суми : Університетська книга, 2004. – 189 с.
3. Заречений В. Г. Кадмій у фосфорвмісних мінеральних добривах / В. Г. Заречений, С. В. Вакал // Хімічна промисловість України. – 2003. – № 6. – С. 18-20.
4. Трунова І. О. Екологічні аспекти використання північно-африканських фосфоритів / І. О. Трунова, С. В. Вакал // Вісник Сумського національного аграрного університету. Серія: Механізація та автоматизація виробничих процесів. – 2003. – Вип. 10. – С. 259–263.
5. Проблема важких металів при виробництві і використанні фосфорорвмісних мінеральних добрив (на прикладі кадмію, свинцю, арсену) / Т. О. Яструб, В. В. Кірсенко, С. В. Вакал [и др.] // Медицина праці. – 2013. – № 3 – С. 8–11.
6. Будьонний О. П. Дослідження і розробка технології одержання амофосу із алжирських фосфоритів / О. П. Будьонний, С. В. Вакал // Вісник Сумського державного університету. Серія: Технічні науки. – 2010. – № 3. – Т. 1. – С. 163–166.
7. Вакал С. В. Исследование и разработка технологии получения сложных фосфорсодержащих удобрений на основе алжирских фосфоритов / Х. Х. Тургумбаева, С. В. Вакал // Химический журнал Казахстана. - Алматы, 2014. – № 1. – С. 156–166.
8. Development of ammophos production technology from algerian phosphorites / S. Vakal, E. Karpovych, M. Malyovannyi [et al.] // Chemistry & chemical technology. – 2014. – Vol. 8, Issue. 1. Chemical Technology. – P. 89–92.
9. Спосіб одержання комплексного добрива : деклараційний патент України № 48573 А / І. П. Воробйова, В. Г. Заречений, С. В. Вакал [та ін.] ; № 2001106994; заявл. 15.10.2001 ; опубл. 15.08.2002, Бюл. № 8.

10. Спосіб одержання складних добрив 5:11:11 : деклараційний патент України № 51441 А / Е. О. Карпович, І. П. Воробйова, С. В. Вакал [та ін.] ; № 2002042588 ; заявл. 02.04.2002 ; опубл. 15.11.2002, Бюл. 11.
11. Спосіб одержання складного добрива : деклараційний патент України № 62255 А / Е. О. Карпович, В. Г. Заречений, В. С. Вакал [та ін.] ; № 2003021314 ; заявл. 13.02.2003 ; опубл. 15.12.2003, Бюл. 12.
12. Спосіб одержання комплексного органо-мінерального добрива : корисна модель № 57307 / С. В. Вакал, О. Є. Золотарьов, Е. О. Карпович, [та ін..] ; № u201007730 ; заявл. 21.06.2010 ; опубл. 25.02.2011, Бюл. 4.
13. Юхименко Н. П. Производство аммонизированного суперфосфата. Эксергетические аспекты снижения энергозатрат / Н. П. Юхименко, Э. А. Карпович, С. В. Вакал [и др.] // Хімічна промисловість України. – 2012. – № 5. – С. 55–63.
14. Yukhimenko N. The exergy analysis of energy efficiency of the technology of granulated phosphorus-potassium fertilizers / N. Yukhimenko, S. Vakal // Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2016. № 5/6(83). – С. 4 – 10.
15. Вакал С. В. Современное состояние промышленности минеральных удобрений / С. В. Вакал, Е. В. Скрыльник // Вісник Сумського національного аграрного університету. Серія: Механізація та автоматизація виробничих процесів. – 2005. – Вип. 11. – С. 45–54.
16. Вакал С. В. Еколого-економічні аспекти застосування органо-мінеральних добрив / С. В. Вакал // Хімічна промисловість України. – 2008. – № 1. – С. 46–48.
17. Вакал С. В. Физико-химические показатели минеральных удобрений, разработанных Сумским ГОСНИИ МИНДИП / С. В. Вакал, Т. В. Карпенко, Н. А. Король // Техничко-економічний аналіз виробництва фосфорсодержащих удобрений, кормовых фосфатов, серной кислоты, технических солей и неорганических пигментов за 2002 год. – Сумы : Арсенал-Пресс, 2004. – С. 43–67.
18. Асортимент фосфатно-тукової продукції України та шляхи його розширення. Органо-мінеральні добрива / С. В. Вакал, І. М. Астрелін, М. О. Трофименко [та ін.] // Сучасний стан фосфатно-тукової промисловості України : монографія. – Суми : Собор, 2005. – 80 с.

19. Воробьёва И. П. Перспектива развития фосфорных удобрений в Украине / И. П. Воробьёва, В. Г. Зареченный, С. В. Вакал // Хімічна промисловість України. – 2001. - № 2. – С. 3–5.
20. Пляцук Л. Д. Екологічне обґрунтування вибору сировини для вітчизняного виробництва мінеральних добрив / Л. Д. Пляцук, С. В. Вакал, І. О. Трунова // Вісник Сумського державного університету. Серія: Технічні науки. – 2003. – № 3. – С. 136–138.
21. Вакал С. В. Розробка екологічно доцільних добрив на основі вітчизняних фосфоритів / С. В. Вакал // Вісник Сумського національного аграрного університету. Серія: Механізація та автоматизація виробничих процесів. – 2004. – Вип. 11. – С. 112–115.
22. Вакал С. В. Концепція створення екобезпечних мінерально-органічних добрив із використанням як сировини відходів виробництва та місцевих природних ресурсів / С. В. Вакал, М. С. Мальований // Науковий вісник НЛТУ України. – 2016. – Вип. 26.3. – С. 269–273.
23. Решение экологических проблем при переводе отрасли минеральных удобрений на новые виды сырья / Е. В. Лапин, Н. А. Трофименко, С. В. Вакал, Э. А. Карпович, Е. И. Дмитриев // Вісник Сумського державного університету. Серія Технічні науки. – 2006. – № 5. – С. 120–127.
24. Апатитовый концентрат из руды Кропивненского титано-apatитового месторождения. Перспектива использования в отрасли минеральных удобрений / Э. А. Карпович, А. Е. Золотарёв, С. В. Вакал С. В. [и др.] // Хімічна промисловість України. – 2007. – № 4. – С. 30–34.
25. Вакал С. В. Современное состояние промышленности фосфорсодержащих удобрений / С. В. Вакал // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин : збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету. – Дніпродзержинськ, 2008. - Вип. 2(10). – С. 33–36.
26. Воробьёва И. П. К решению вопроса обеспечения сырьем производств минеральных удобрений и пигментов в Украине / И. П. Воробьёва, В. Г. Зареченный, С. В. Вакал // Технично-економический анализ производства фосфорсодержащих удобрений,

- кормовых фосфатов, серной кислоты, технических солей и неорганических пигментов за 2000 год : сборник. – Сумы : АОЗТ «Арсенал-Пресс», 2001. – С. 49–53.
27. Хариков А. М. Физико-химические свойства и кинетические исследования алжирских фосфоритов в качестве альтернативного источника сырья для производства аммонизированного суперфосфата / А. М. Хариков, Н. Н. Нишпоренко, С. В. Вакал // Вісник Черкаського Державного технологічного університету. – 2004. – № 4 – С. 109–115.
28. Вакал С. В. Перспективы развития фосфорных удобрений в Украине / И. П. Воробьева, В. Г. Зареченный, Э. А. Карпович [и др.] // Технично-економический анализ производства фосфорсодержащих удобрений, кормовых фосфатов, серной кислоты, технических солей и неорганических пигментов за 2000 год : сборник. – Сумы : АОЗТ «Арсенал-Пресс», 2001. – С. 56–58.
29. Вакал С. В. Визначення теплових ефектів реакцій процесу кислотного розкладання алжирських фосфоритів / С. В. Вакал // Вісник Сумського національного аграрного університету. Серія: Механізація та автоматизація виробничих процесів. – 2010. – Вип. 1. – С. 95–99.
30. Вакал С. В. Сирийские фосфориты. Особенности переработки на удобрения / Э. А. Карпович, А. Н. Кий, С. В. Вакал [и др.] // Хімічна промисловість України. – 2004. – № 2. – С. 35–39.
31. Юхименко Н. П. Пути и методы рациональной переработки зарубежных фосфоритов / Н. П. Юхименко, С. В. Вакал // Технично-економический анализ производства фосфорсодержащих удобрений, кормовых фосфатов, серной кислоты, технических солей и неорганических пигментов за 2003 год : сборник. – Сумы : АОЗТ «Арсенал-Пресс», 2004. – С. 40–46.
32. Трохименко М. О. Розробка технологій одержання екологічно доцільних добрив для підприємств галузі / М. О. Трохименко, С. В. Вакал // Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин : збірка наукових праць міжнародної науково-практичної конференції. – Черкаси : Вертикаль, 2004. – С. 9–10.
33. Юхименко Н. П. Пути и методы рациональной переработки зарубежных



- фосфоритов / Н. П. Юхименко, С. В. Вакал // Екологічна безпека. – 2011. – № 2 (12), – С. 59-62.
34. Qualitative indexes of apatite concentrate of ukrainiantitanium-apatite deposits / S. Vakal, J. Adamenko, B. Chivanov [et al.] // Buletin științific al universității de nord din baia mare, SERIA D, Exploatări Miniere Prepararea Substanțelor Minerale Utile Metalurgie Neferoasă Geologie și Ingineria Mediului. – Indexat ProQuest, EBSCO, 2013. – Vol. XXVII, Issue. 1. – P. 109–116.
35. Наукові основи та практичні рекомендації з використання важкорозчинних форм фосфорних добрив з місцевих родовищ / за ред. Б.С. Носко – Харків : Типографія, 2005. – № 13. – 109 с.
36. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні в 2015 році. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.menr.gov.ua/docs/activity-dopovidi/NacDopovid2015.pdf>).
37. Марчук І. У. Добрива та їх використання / І. У. Марчук, А. В. Савчук, Є. А. Філонов. : Довідник. – К. : Арістей, 2010. – С. 7.
38. Мельник А. Будущее – на продажу? // Украинская техническая газета. 17.11.2009. – № 46 (98). – С. 15.
39. Носко Б. С. Довідник з агрохімічного та агроекологічного стану ґрунтів України / Б. С. Носко, Б. С. Прістер, М. В. Лобода. - К. : Урожай, 1994. – 336 с. – № 46(98). – С. 15.
40. Сдобников О. В. Фосфорные удобрения и урожай / О. В. Сдобников - М. : Агропромиздат, 1985. – 110 с.
41. Носко Б. С. Проблема фосфору в землеробстві України / Б. С. Носко, А. О. Христенко, В. П. Максимова // Вісник аграрної науки. – 1998. – № 5. – С. 13-16.
42. До питання про використання осадів стічних вод, як сировини для отримання органо-мінерального добрива / В. І. Тошинський, С. В. Вакал, Н. В. Ракша, Т. І. Печенко // Вісник НТУ «Харківський політехнічний інститут» : збірник наукових праць. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків : НТУ «ХПІ», 2006. – № 43. – С. 59–65.

43. Зубець М. В. Техногенне навантаження на ґрунтовий покрив України і основні завдання екологічного нормування / М. В. Зубець, В. В. Медведєв, С. А. Балюк [та ін.] // Вісник аграрної науки. – 2005. – № 10. – С. 5–11.
44. Карачка В. В. Вплив викидів хімічного заводу на забруднення ґрунту важкими металами / В. В. Карачка // Вісник аграрної науки. – 2005. – № 6. – С. 81 – 83.
45. Цветкова Н. М. Особливості оцінки забруднення ґрунтів важкими металами / Н. М. Цветкова, М. С. Якуба // Агрохімія і ґрунтознавство : міжвідомчий тематичний науковий збірник. – Харків, 2006. – Книга 3.– С. 319 – 321.
46. Клименко І. І. Вплив добрив на накопичення важких металів у темно-сірому опідзоленому ґрунті / І. І. Клименко // Вісник аграрної науки. – 2005. – № 6. – С. 67 – 69.
47. Кирейчева Л. В. Методы детоксикации почв, загрязнённых тяжёлыми металлами / Л. В. Кирейчева, И. В. Глазунова // Почвоведение. – 1995. – № 7. – С. 892 – 896.
48. Яковенко О. В. Особливості забруднення ґрунтів кадмієм та іншими важкими металами підприємствами кольорової металургії / О. В. Яковенко, А. І. Самчук, І. В. Кураєва [та ін.] // Мінералогічний журнал. – 2011. – № 2. – С. 96 – 99. – Т. 33.
49. Вашкулат Н. П. Гигиенические проблемы применения минеральных и органических удобрений в Украине // Актуальні питання гігієни та екологічної безпеки України на рубежі століть: збірка тез доповідей науково – практичної конференції, присвяченої пам'яті О. М. Марзєєва. – Київ, 1999. – Вип. 2. - С. 41–42.
50. Проданчук М. Г. Актуальні питання охорони ґрунту від антропогенного забруднення важкими металами та небезпечність їх транслокації по системі ґрунт – рослина – людина / М. Г. Проданчук, І. В. Мудрий // Гігієна населених місць : збірник. – 2001. – Т. 1, вып. 38. – С. 244 – 246.
51. Бабейова Н. О. Экологические последствия загрязнения кадмием ґрунтов и почвенных вод / Н. О. Бабейова, О. Л. Главати // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2001. – № 1. – С. 39-48.
52. Макаренко Н. А. Вплив мінеральних добрив на обмінний фонд біогенного циклу токсичних елементів // Вісник аграрної науки. – 2003. – № 4. – С. 55–58.
53. Використання фосфоритного борошна з родовищ України для зменшення

- забруднення продукції рослинництва важкими металами/ Б. С. Носко, А. О. Христенко, Т. А. Юнакова [та ін.] // Вісник аграрної науки. – 2004. – № 3. – С. 55 – 58.
54. Самохвалова В. Л. Порогові рівні токсичності важких металів для сільськогосподарських культур / В. Л. Самохвалова, М. М. Мірошніченко, А. І. Фадєєв // Вісник аграрної науки. – 2001. – № 9. – С. 61 – 64.
55. Особенности токсиколого – гигиенической характеристики природных зернистых фосфоритов // Актуальні питання гігієни та екологічної безпеки України на рубежі століть : збірка тез доповідей науково – практичної конференції, присвяченої пам'яті О.М. Марзєєва. – Київ, 1999. – Вип. 2. – С. 67–68.
56. Дегодюк Е. Г. Охорона агроландшафтів від забруднення різними хімічними сполуками та важкими металами / Е. Г. Дегодюк, В. Л. Гаврилов, Г. М. Кривоносова // Вирощування екологічно чистої продукції рослинництва. – К. : Урожай, 1992. – С. 123-140.
57. Носко Б. С. Фосфатний режим ґрунтів і ефективність добрив / Б. С. Носко - К. : Урожай, 1990. - 224 с.
58. Байдина Н. Л. Инактивация тяжёлых металлов гумусом и цеолитами в техногеннозагрязнённой почве / Н. Л. Байдина // Почвоведение. – 1994. – № 9. – С. 121 – 125.
59. Пляцук Л. Д. Методы переработки природных фосфатов / Л. Д. Пляцук, С. В. Вакал, Н. И. Андриенко // Вісник Сумського державного університету. Серія: Технічні науки. – 2006. – № 5. – С. 108–115.
60. Paudert R. Fosphordungemittel durch tribomechanische Aktivierung von apatitischen Phosphaten/ Paudert R., Pothiq R., Heinicke G. // Chemische Technik. – 1978. - № 9. - P. 470 – 475.
61. Чайкина М. В. Механохимическая технология получения фосфорных удобрений бескислотным способом, её возможности и перспективы / М. В. Чайкина // Химическая технология. – 2000. – № 6. – С.5 – 12.
62. Астрелин И. М. Физико-химические основы и технология переработки фосфатного сырья с использованием фторсодержащих соединений : дис. д-ра техн. наук:

- 05.17.01. / И. М. Астрелин– К., 1989. – 558 с.
63. Брагін Ю. М. Зернисті фосфорити України / Ю. М. Брагін. – Сімферополь : ВПП «Таврія», 2000. – 73 с.
64. Яворський В. Т., Ковальчук О. В. Науково-технологічні основи переробки фосфатної сировини України / В. Т. Яворський, О. В. Ковальчук // Хімічна промисловість України. – 1998. – № 1. – С.7-8.
65. Комплексна переробка фосфатної сировини України/ Я. М. Гумницький, М. С. Мальований, Ю. О. Малик, Н. М. Волікова // Хімічна промисловість України. – 1998. – №1. – С. 8 - 12.
66. Кармышов В. Ф. Химическая переработка фосфоритов/ В. Ф. Кармышов –М. : Химия, 1983. – 304 с.
67. Особливості фосфорного живлення гречки при застосуванні бактеризації та рістстимулятора залежно від агрофону/ В. В. Волкогон, Н. В. Луценко, С. Б. Дімова [та ін.] // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Фосфор і калій у землеробстві. Проблеми мікробіологічної мобілізації». – Чернігів-Харків, 2004. – С. 20 – 29.
68. Соколенко Л. М. Агроэкологически ценные органоминеральные удобрения: разработка конкурентноспособных составов : аналитический обзор /Соколенко Л.М. // НИИТЭХИМ. – Черкасы. - 2005. – 48 с.
69. Rajan S.S.S. Phosphate roik/sulphur qranules as phosphate fertilizers/ Rajan S.S.S. // Congres International sur les composephosphores4 – 10 oct. Bruxelles, - 1983.–P. 1 –4.
70. Вещицький В. А. Ресурси українських родовищ фосфоритів в аспекті сталого розвитку в агроєкосистемах (аналітичний огляд) / В. А. Вещицький // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Фосфор і калій у землеробстві. Проблеми мікробіологічної мобілізації». – Чернігів-Харків, 2004. – С.10 –20.
71. Давидова О. Є. Перспективні засоби підвищення ефективності фосфоритного добрива агрофоски / О. Є. Давидова, М. Д. Аксиленко, К. Ю. Дерев'янка // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Фосфор і калій у землеробстві. Проблеми мікробіологічної мобілізації». – Чернігів-Харків, 2004. – С. 39 – 48.

72. Підсумки роботи підприємств хімічної та нафтохімічної промисловості України за 2011 року : звіт про науково-досл. роботу / ДНДІТЕХІМ –Черкаси. – 2012. – 67 с.
73. Сравнительный анализ фосфорсодержащих минеральных удобрений, производимых на химических предприятиях Украины и Белоруссии / В. Г. Заречений, С. В. Вакал, Т. В. Карпенко [та ін.] // Вісник Сумського державного університету. Серія: Технічні науки. – 2002. – № 9. – С. 140–144.
74. Концепція Державної цільової економічної програми розвитку та реформування хімічного комплексу України на 2011 – 2022 роки // Стратегія сталого розвитку хімічної промисловості України : зб. наук. Праць під ред. Канд. Техн. Наук С. О. Силантьєва. – К, 2001. – 235 с.
75. Карпович Е. О. Переробка фосфогіпсу з одержанням азотно-крейдового добрива / Е. О. Карпович // Техніко-економічний аналіз виробництв фосфоровмісних добрив, кормових фосфатів, сірчаної кислоти, технічних солей і неорганічних пігментів за 2003 рік : збірник. – Суми : АТЗТ «Арсенал-Пресс», 2004. – С. 34.
76. Інтернет ресурс. Режим доступу: [http://www.4exam.info/book\\_255\\_glava\\_19\\_2.10.\\_Osnovi\\_ekonom%D1%96ki\\_ra%D1%81%D1%96onalnogo\\_prirodokoristuvannja.html](http://www.4exam.info/book_255_glava_19_2.10._Osnovi_ekonom%D1%96ki_ra%D1%81%D1%96onalnogo_prirodokoristuvannja.html).
77. Внесення мінеральних та органічних добрив під урожай сільсько-господарських культур у 2015р. Державна служба статистики. – К., 2016. – С. 52.
78. Шляхи підвищення родючості ґрунтів у сучасних умовах сільсько-господарського виробництва /за ред. Б. С. Носка. – К. : Аграрна наука, 1999. – С. 110.
79. Шкарда М. Производство и применение органических удобрений/ М. Шкарда. – М. : Агропромиздат, 1985. – 364 с.
80. Дослідження умов прямого використання “сірих” фосфоритів України як добрив пролонгованої дії з застосуванням технології вермикомпостування : звіт про науково-досл. Роботу. – К. : КПІ, 1995. – № О196U006362. – 38 с.
81. Дослідження умов переводу нерозчинних сполук фосфору у засвоювану рослинами форму під дією нижчих біологічних форм в присутності органічних відходів сільськогосподарського виробництва: звіт про науково-досл.роботу. – К. : КПІ, 1995. – №О194U011555. – 35 с.

82. Шинкаренко В. К. Фосформобілізація. Стимуляція асиміляції фосфору в умовах відсутності його дефіциту / В. К. Шинкаренко, В. О. Пічкур, Г. І. Саковська // Міжнародна науково-практична конференція «Фосфор і калій у землеробстві. Проблеми мікробіологічної мобілізації». – Чернігів-Харків, 2004. – С. 183 – 187.
83. Вирясов Г. П. Комплексные гранулированные удобрения на основе торфа / Г. П. Вирясов / под ред. А. В. Тишковича. – Минск : Наука и техника, 1988. – 160 с.
84. Христенко С. І. Фосфор у ґрунті і мікробіологічні процеси його перетворення / С. І. Христенко, О. І. Маклюк // Міжнародна науково-практична конференція «Фосфор і калій у землеробстві. Проблеми мікробіологічної мобілізації». – Чернігів-Харків, 2004. – С. 160 – 166.
85. Мусієнко М. М. Проблеми формування сталих агроєкосистем в Україні / М. М. Мусієнко // Вісник аграрної науки. – 2004. – № 2. – С. 49-53.
86. Пироговская Г. В. Минеральные удобрения с добавками гуминовых кислот и фитогормонов / Г. В. Пироговская // Сборник материалов международной конференции «Гуминовые кислоты и фитогормоны в растениеводстве» 12-16 июня 2007 г., г. Киев. – К., 2007. – С. 12-13.
87. Вернадский В. И. Живое вещество и биосфера / В. И. Вернадский. – М. : Наука, 1994. – 669 с.
88. Корнієнко Я. М. Утилізація промислових відходів через створення технології виробництва нових добрив для екологічно-безпечного землеробства: дис. ... докт. техн. наук: 21.06.01. / Я. М. Корнієнко. – К, 2002. – 457 с.
89. Полезные ископаемые / И. Ф. Романович, А. И. Кравцов, Д. П. Филиппов [и др.]. – М. : Недра, 1982. – 384 с.
90. Кучер Р. В. Энерго-химические ресурсы земли / Р. В. Кучер. - К. : Наукова думка, 1988. – С. 20-37.
91. Шевчук М. Й. Сапропелі України: запаси якості та перспективи використання / М. Й. Шевчук. – Луцьк : Надстир'я, 1996. – 384 с.
92. Трускавецький Р. С. Торфові ґрунти і торфовища України / Р. С. Трускавецький. – Харків : Міськдрук, 2010. – С. 42–70.
93. Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения : тем. сбор. –

- Днепропетровск : ред.- изд. отдел СХИ, 1983. – Т. IX – 181 с.
94. Пазухина Г. А. Ступенчатые методы производства целлюлозы / Г. А. Пазухина. – М. : Лесная промышленность, 1990. – 216 с.
95. Носко Б. С. Ефективність застосування нетрадиційних мінеральних ресурсів для підвищення родючості ґрунтів та врожайності сільськогосподарських культур / Б. С. Носко // Використання нетрадиційних сировинних ресурсів у сільському господарстві : зб. наук. праць– Луцьк : Надстир'я, 1997. – С. 3–11.
96. Горювая А. И. Гуминовые вещества / А. И. Горювая, Д. С. Орлов, О. В. Щербенко. – К. : Наукова думка, 1995. – С. 65–190.
97. Драгунов С. С. Химическая характеристика гуминовых кислот и их физиологическая активность / С. С. Драгунов // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения : тем. сбор. – Днепропетровск : ред.- изд. отдел СХИ, 1980. – Т. VII. – С. 5–21.
98. Драгунов С. С. Сравнительное исследование почвенных и торфяных гуминовых кислот/ С. С. Драгунов, Н. Н. Желоховцева, Е. И. Стрелкова // Почвоведение. – 1948. – № 7. – С. 43–47.
99. Орлов Д. С. Гуминовые вещества в биосфере / Д. С. Орлов // Соросовский образовательный журнал. Химия. – 1997. – № 2. – С. 56–63.
100. Мастерски В. Н. Исследование некоторых физико-химических свойств гуминовых кислот / В. Н. Мастерски, В. А. Логинов // Почвоведение. – 1959. – № 2. – С. 39.
101. Драгунов С. С. Химическая природа гуминовых веществ // Гуминовые удобрения: Теория и практика их применения : тем.сборн. – К. : СХА УССР, 1962. – С.12–22.
102. Карпюк Л. А. Алкоксисилильные производные гуминовых веществ: синтез, строение и сорбционные свойства : дис. ... канд хим. наук : 02.00.03; 03.00.16/ Карпюк Леонид Александрович. – М., 2008. – 181 с.
103. Комиссаров И. Д. Молекулярная структура и реакционная способность гуминовых кислот / И. Д. Комиссаров, Л. Ф. Логинов // Гуминовые вещества в биосфере. – М. : Наука, 1993. – С. 36–45.
104. Орлов Д. С. Кинетическая теория гумификации и схема вероятностного строения

- гуминовых кислот / Д. С. Орлов // Биологические науки. –1977. – № 9. – С. 5–11.
105. Тугаринов Л. В. Сферы применения лигногумата в растениеводстве / Л. В. Тугаринов, С. В. Алексеева, С. С. Скренжевский // Сборник материалов международной конференции «Гуминовые кислоты и фитогормоны в растениеводстве» 12-16 июня 2007 г., г. Киев. – К. : [б.из.], 2007. – С.37–42.
106. Якусик М. М. Гумінові препарати марки «Добрин –Стимул» - активатори росту та роозвитку рослин // Сборник материалов международной конференции «Гуминовые кислоты и фитогормоны в растениеводстве» 12-16 июня 2007 г., г. Киев. – К. : [б.из.], 2007. – С. 69.
107. Воловіков Є. П. Застосування в рослинництві препарата «Біогумат У» та вплив гумінівих кислот, що містяться в ньому, на ріст та якість рослин / Є. П. Воловіков, В. О. Черемісін // Сборник материалов международной конференции «Гуминовые кислоты и фитогормоны в растениеводстве» 12-16 июня 2007 г., г. Киев. – К. : [б.из.], 2007. – С.91–92.
108. Спосіб мобілізації фосфору фосфоритів : деклараційний патент України № 63613 А / Р. С. Трускавецький, Ю. Л. Цапко, Н. Ф. Чешко [та ін.] ; № 2003054299; заявл. 13.05.2003; опубл. 15.01.2004, Бюл. №1.
109. Безуглова О. С. Удобрения и стимуляторы роста / О. С. Безуглова. - Ростов-на-Дону : Феникс, 2000; 2002. – 320 с.
110. Инишева Л. И. Агрономическая природа торфа / Л. И. Инишева // Химия растительного сырья. – 1998. – №4. – С . 17–22.
111. Волкогон К. І. Особливості біологічної трансформації азоту і фосфору в ризосфері ярого ячменю при застосуванні мікрогуміну / К. І. Волкогон, Н. В. Луценко // Сільськогосподарська мікробіологія : міжвідомчий тем. наук. зб. НАН України – Київ, 2005. – Вип. 3. – С. 66–80.
112. Огинова И. А. Изучение возможности получения органо-минеральных смесей для регуляции ростовых процессов растений / И. А. Огинова // Вісник Дніпропетровського університету. Біологія. Екологія. – 2002. – Т. 2, вип. 10. – С. 55–62.
113. Лактионов Н. И. Новое в понятии о гуматах и гумусовых кислотах /



- Н. И. Лактионов // Плодородие почв и эффективность удобрений: сб. научн. тр. ХСХИ им. В. В. Докучаева. – Харьков, 1984. – Т. 299. – С. 3–9.
114. Гуминовые кислоты – кактализаторы (ингибиторы) окислительно-восстановительных процессов / Ж. К. Каирбеков, Б. С. Сманова, В. А. Голодов [и др.] // Материалы IV Украинской научно-технической конференции по катализу «Укркатализ –IV». – Яремче, 2004. – С. 98–100.
115. Яковишина Т. Ф. Изменение содержания подвижных форм фосфора при загрязнении почвы тяжёлыми металлами / Т. Ф. Яковишина // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Фосфор і калій у землеробстві. Проблеми мікробіологічної мобілізації». – Чернігів-Харків, 2004. – С. 188–194.
116. Гумат натрия / ТД «НефтеХимПром» : сайт предприятия. Александрия, 2008, С. 3.
117. Плодородие почв и эффективность удобрений : сб. научн. тр. / Харьк. с.-х. ин-т им. В. В. Докучаева. – Харьков, 1984. – Т. 299. – 107 с.
118. Рекомендации по применению гумата натрия под сельскохозяйственные культуры / Днепропетровский гос. агр. ун – т. - Днепропетровск, 1991. – 20 с.
119. Соколов А. С. Проблема использования в сельском хозяйстве нетрадиционных видов агросырья / А. С. Соколов, А. А. Краснов // Використання нетрадиційних сировинних ресурсів у сільському господарстві : збірка наукових статей і доповідей. – Луцьк : Надстир'я, 1997. – С.15 – 17.
120. Вакал С. В. Формирование местной сырьевой базы на основе техногенных отходов Жамбылского региона / Х. Х. Тургумбаева, Т. И. Бейсекова, С. В. Вакал [и др.] // Химический журнал Казахстана. – Алматы, 2013. – № 2. – С. 151–157.
121. Шевчук М. Й. Виробництво і використання гранульованих органо-мінеральних добрив / М. Й. Шевчук, В. Ф. Дідух, І. Є. Цизь // Вісник аграрної науки. – 2000. – № 2. – С. 1–12.
122. Патент США № 5240490 Non-destructive of natural nitrogen products.
123. Носко Б. С. Фосфор у землеробстві України / Б. С. Носко // Вісник аграрної науки. – 2004. – № 7. – С. 14–17.
124. Микроэлементы в сельском хозяйстве / С. Ю. Булыгин [и др.]. - Изд. 3-е перер. и доп.–Дніпропетровськ : Січ, 2007. – 100 с.

125. Синягин И. И. Агротехнические условия высокой эффективности удобрений / И. И. Синягин. – М. : Россельхозиздат, 1980. – 38 с.
126. Кисель В. И. Биологическое земледелие в Украине: проблемы и перспективы. – Харьков : Штрих, 2000. – С. 16–18.
127. Астрелін І. М. Екологічні проблеми виробництва і застосування фосфорних добрив в Україні / І. М. Астрелін, В. Г. Богачов // Хімічна промисловість України. – 1998. – № 1. – С.19-20.
128. Гладушко В. І. Фосфорні добрива: екологічні аспекти виробництва і використання в Україні / В. І. Гладушко, І. М. Астрелін // Хімічна промисловість України. – 1996. – № 6. – С. 37–42.
129. Єфремов М. В. Нетрадиційні види гірничохімічної сировини для сільського господарства. // Використання нетрадиційних сировинних ресурсів у сільському господарстві : зб.наук. пр. – Волинь : Надстир'я, 1997. – С. 11–15.
130. Брагин Ю. Н. Геолого-технологические аспекты освоения месторождений фосфоритов Украины / Ю. Н. Брагин, С. В. Блажук // Використання нетрадиційних сировинних ресурсів у сільському господарстві : зб.наук. пр. – Волинь : Надстир'я, 1997. – С. 20–22.
131. Проблемы комплексного использования фосфатного сырья перспективных месторождений : обз. информ. Серия: Минеральные удобрения и серная кислота. – М. : НИИТЭХИМ, 1984. – С. 50.
132. Металіді В. С. Сировинна база фосфатів України /В. С. Металіді, І. В. Шепель // Мінеральні ресурси України. – 1999. – № 2. – С. 14 –17. С.
133. Тополук Р. Федоровский ГОК остановили / Р. Тополук // Экономические известия. – 2008. – № 168. – С. 5.
134. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ : в 2-х кн. / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин [и др.] ; Пер с англ. – М. : Мир, 1984. – Кн. 1. – 303 с.
135. Соколов В. Н. Количественный анализ микроструктуры горных пород по их изображениям в растровом электронном микроскопе / В. Н. Соколов // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – №8. – С. 72–78.

136. Соколов В. Н. Микромир глинистых пород/ В. Н. Соколов // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №3. – С. 56–64.
137. Электронная микроскопия в минералогии / под ред. Г. Р. Венка. – М. : Мир, 1979. – 311 с.
138. В лабораторных условиях испытать образец апатитового концентрата и выдать заключение о его пригодности для производства минеральных удобрений: отчет о научно-исслед. работе / Сумский ГосНИИ МИНДИП. – Сумы, 2007. – 44 с.
139. Буожис Г. О. Екотоксикологічна оцінка фосфоритів місцевих родовищ України при використанні їх як добрив: дис. ... канд. с.-г.наук:03.00.16/ Буожис Ганна Олександрівна – К., 1999. – 146 с.
140. Екотоксикологічна характеристика фосфорних добрив вітчизняного виробництва за вмістом фтору при їх застосуванні в сільському господарстві / В. П. Патика, Н. А. Макаренко, А. М. Ліщук // Міжнародна науково-практична конференція «Фосфор і калій у землеробстві. Проблеми мікробіологічної мобілізації». – Чернігів-Харків, 2004. – С. 114 – 121.
141. Бардась В. А. Освоєння українських родовищ фосфоритів/ В. А. Бардась // Хімічна промисловість України. – 1998. – № 1. – С. 5–7.
142. Месторождения фосфоритов // Химия Украины. – 2007. – № 8 (182). – С. 49–51.
143. Фосфорная кислота: технологическая конъюнктурная характеристика продукта на мировом и региональных товарных рынках / Аналитический обзор, НИИТЭХИМ. Черкасы, 1999. – С. 29.
144. Білогур І. С. Технологія азотно-фосфорних добрив із фосфат-глауконітового концентрату: Автор. дис ... канд. техн. наук : 05.17.01 / Білогур Ірина Сергіївна. – Харків., 2009. – 19 с.
145. До питання використання фосфоритів як добрива на чорноземах / М. В. Байрак [та ін.] / Міжвідомчий тематичний науковий збірник «Агрохімія і ґрунтознавство»; спец. випуск до VII з'їзду УТГА. – Харків : ННЦ «Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О.Н. Соколовського», 2006. – Кн. 3. – С. 3 – 4.
146. Про заходи по забезпеченню виробництва фосфорних мінеральних добрив : розпорядження від 8 лютого 1997 року / КМ України. – К. : КМ України, 1997. –

№ 80.

147. Про забезпечення сільськогосподарських товаровиробників матеріально-технічними та фінансовими ресурсами в 1999 році : постанова від 10 грудня 1998 року / КМ України. – К. : КМ України, 1998. – № 1953.
148. Ангелов А. И. Фосфатное сырьё: Справочник / А. И. Ангелов, Б. В. Левин, Ю. Д. Черненко. – М. : Недра, 2000. – 120 с.
149. Мудрый И. В. Эколого-гигиенические аспекты применения минеральных удобрений в сельском хозяйстве / И. В. Мудрый // Гигиена и санитария. – 2006. – № 4. – С. 40–43.
150. Токсиколого-гигиенический паспорт на фосфорит фирмы «Ферфос» (Алжир), предложенный ею в качестве сырья для производства фосфорных удобрений в Украине: отчет о научно-исслед. работе / УНГЦ МОЗ Украины. – К., 1995. – 28 с.
151. Постанова про затвердження значень гігієнічних нормативів хімічних речовин у повітрі робочої зони № 128 від 2.04.2001 р. / Головний державний санітарний лікар України Бобильова О. О., Державна санітарно-епідеміологічна служба МОЗ України.
152. Токсиколого-гигиенический паспорт на тунисские фосфориты марки BPL 65-68 % фирмы «Compagnie des phosphates de Gafsa» : отчет о научно-исслед. работе / Институт екології і токсикології ім. Л. І. Ведмедя. – К., 1999. – 15 с.
153. Гігієнічна оцінка умов праці в процесі переробки закордонних фосфоритів ТУ У6-14005076.052-98 у суперфосфат : звіт про науково-дослідну роботу / ДП «Харківський науково-дослідний інститут гігієни праці та профзахворювань». – Харків, 2002. – 39 с.
154. Гигиеническая оценка условий труда при применении удобрения «суперфосфат аммонизированный» из зарубежных (туниских) фосфоритов : отчёт о НИР / Институт гигиены труда АМН Украины. – К., 2002. – 20 с.
155. Влияние суперфосфата гранулированного из зарубежных фосфоритов (марка аммонизированный) на гидробионтов : отчет о научно-исслед. работе / Институт гидробиологии НАН Украины. – К., 2000. – 26 с.
156. Токсикологическая оценка минерального удобрения суперфосфат методом

- биотестирования на земляных червях : отчет о научно-исслед. работе / Киевский университет им. Т. Г. Шевченко. – К., 2000. – С. 3.
157. Вакал С. В. Исследование минералогического и химического состава и физико-химических свойств фосфатного сырья Ближнего Востока и Северной Африки / С. В. Вакал // Научно-технический журнал «Мир серы N,P и K». – Москва : ОАО «НИУИФ», 2013. – № 2. – С. 25–28.
158. Оптимальные конструкции полочных аппаратов. Расчёт полочного пневмоклассификатора для разделения фосфоритов / Н. П. Юхименко, С. В. Вакал, Н. П. Кононенко [и др.] // Аппараты взвешенного слоя : монография. – Сумы : Собор, 2003. – С. 175.
159. Вакал С. В. Исследование процесса концентрирования фосфорной кислоты, полученной из фосфоритов Каратау / С. В. Вакал, Э. А. Карпович, Х. Х. Тургумбаева // Химический журнал Казахстана. – 2013. – № 1. – С. 104–109.
160. Vakal S. The study of the processes of concentration of phosphoric acid derived from Karatauphosphorite / S. Vakal [etc] / International Conferenece «Modern Challenges and Decisions of Globalization», 15, July 2013. – New York, 2013. – P. 196 – 198.
161. Интернет ресурс. Код доступа: <http://markets.eizvestia.com/full/22987>
162. Интернет ресурс. Код доступа: [http://kartina-ua.info/index.phtml?art\\_id=115044&action=view](http://kartina-ua.info/index.phtml?art_id=115044&action=view).
163. Энергоэффективность в химической промышленности / под ред. С. В. Федоренко – March Consulting Group. – Европейская комиссия, 1999. – 169 с.
164. Техничко-экономический анализ производства фосфорсодержащих удобрений, кормовых фосфатов, серной кислоты, технических солей и неорганических пигментов за 2001 год / отв. за вып. Мартюхина – Сумы : Арсенал-Пресс, 2003. – С. 10.
165. Постійний технологічний регламент виробництва добрив складних мінеральних у цеху гранульованого суперфосфату № 34 - 2 / Затв. І. В. Лазакович; чинний до 2017 р. // ПАТ «Сумихімпром». – Суми, 2011. – 166 с.
166. Производство суперфосфата гранулированного (удобрения фосфорнокальциевого содержащего) : вр.технол.регл. – М. : НИУИФ ; ГИПРОХИМ, 1988. – 290 с.

167. Хариков А. М. Процесс разложения алжирских фосфоритов в производстве аммонизированного суперфосфата непрерывным способом: дис. ... канд. техн. наук 05.17.01 / А. М. Хариков– Харьков, 2005. – 194 с.
168. Петропавловский И. А. Анализ получения простого суперфосфата на основе системы  $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  / И. А. Петропавловский // Химическая промышленность. – 1990. – №10. – С. 25–27.
169. Goel F. P. Granulation of single superphosphate/ F. P. Goel, B. K. Kamat // Fertilizer news. – 1984. – VI. – P. 60-63.
170. Чепелевецкий М. Л. Суперфосфат. Физико-химические основы производства / М. Л. Чепелевецкий, Е. Б. Бруцкус. – М. : Госхимиздат, 1958. – 270 с.
171. Суперфосфат / под ред. А. А. Соколовского ; пер. Е. Б. Бруцкус, Е. В. Южной. – М. : Химия, 1969. – 336 с.
172. Кислотные методы переработки фосфатного сырья / Е. Л. Яхонтова, И. А. Петропавловский, В. Ф. Кармышов [и др.]. – М. : Химия, 1988. – 288 с.
173. Наказ Міністрів України № 54 від 21.08.2001 р. «Про посилення державного контролю за ввезенням і переробкою закордонних фосфоритів».
174. Исходные данные для проектирования производства простого гранулированного суперфосфата поточным методом с аппаратом БГС на Сумском ПО «Химпром» из Хибинского апатитового концентрата мощностью 160 тыс тонн 100 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  (с возможностью использования марокканских и сирийских фосфоритов) / НПО «Минудобрения» НИУИФ. – М., 1984. – 98 с.
175. Разработать технологию получения суперфосфата непрерывным способом из сирийских фосфоритов : отчёт о научно-исслед. работе / НИУИФ. – М., 1984. – № 01830082526. – 122 с.
176. Копылев Б. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты / Б. А. Копылев. – Л. : Химия, 1981. – 220 с.
177. Постійний технологічний регламент виробництва суперфосфату з алжирського фосфориту / затв. Є. В. Лапін; чинний до 2002 р. / ВАТ «Сумхімпром». – Суми, 1997. – 251 с.
178. Обогащение и переработка фосфоритов Чилисайского месторождения : обз.

- нформ. Серия: Минеральные удобрения и серная кислота. / П. В. Классен [и др.] // НИИТЭХИМ. – М., 1988. – 39 с.
179. Исследования, разработка и освоение технологии нового сложного удобрения – аммофосфата : обз. нформ. Серия: Минеральные удобрения и серная кислота. / А. А. Суетинов [и др.] / НИИТЭХИМ. – М. : [б.и.], 1987. – 57 с.
180. Лапінський А. В. Теоретичні засади перетворення та технологічні аспекти використання фторвмісних сполук у фосфорно-тукових виробництвах : дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / А. В. Лапінський. – Київ, 2006. – 216 с.
181. Разработать технологию получения суперфосфата непрерывным способом из сирийских фосфоритов : отчёт о научно-исслед. работе / НИУИФ. – М. – 1984. – № 01830082526. – 122 с.
182. Изучение возможности использования отечественных фосфоритов (на примере егорьевских) для получения экстракционной фосфорной кислоты и фосфорсодержащих удобрений / П. В. Классен [и др.] // Химическая промышленность сегодня. – 2010. – № 2. – С. 24-31.
183. Теорія процесів виробництв неорганічних речовин / І. М. Астрелін, А. К. Запольський, В. І. Супрунчук [та ін.] ; за ред. А. К. Запольського. – К. : Вища школа, 1992. – 399 с.
184. Дохолова А. Н. Производство и применение аммофоса / А. Н. Дохолова, В. Ф. Кармышов, Л. В. Сидорина. – М. : Химия, 1977. – 240 с.
185. Классен П. В. Основные процессы технологии минеральных удобрений / П. В. Классен, И. Г. Гришаев. – М. : Химия, 1990. – 304 с.
186. Кононов А. В. Основы технологии комплексных удобрений / А. В. Кононов, В. Н. Стерлин, Л. И. Евдокимова. – М. : Химия, 1988. – 320 с.
187. Классен П. В. Основы техники гранулирования / П. В. Классен, И. Г. Гришаев // Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. – М. : Химия, 1982. – С. 20.
188. Исследования и разработка технологии получения аммофосфата : обз. нформ. Серия: Минеральные удобрения и серная кислота. / А. А. Суетинов [и др.] //

- НИИТЭХИМ. – М. : [б.и.], 1984. – С. 7.
189. Борисов В. М. Физико-химическое исследование состава и свойств аммофоса, полученного по различным технологическим схемам / В. М. Борисов [и др.] // Технология производства минеральных удобрений. Труды НИУИФа. – М. : НИУИФ, 1977. – Вып. 231. – С. 5-11.
190. Brosheer D. K., Anderson D. F. J. Amer.Chem. Soc. 1946. 68, 5. P. 902.
191. Влияние примесей на процесс нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты / В. Ф. Кармышов, Е. Б. Конюхова, З. Л. Ленева, О. М. Епифанова // Технология производства минеральных удобрений. Труды НИУИФа. – М. : НИУИФ, 1977. – Вып. 231. – С. 55–59.
192. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М. М. Винник [и др.]. – М. : «Химия», 1975. – 218 с.
193. Разработка технологии получения из алжирского фосфорита дигидратной ЭФК и аммофоса на её основе : отчет о научно-исслед. работе / Сумский госНИИ МИНДИП. – Сумы, 1999. – 34 с.
194. К вопросу о составе и свойствах кремнефтористоводородной кислоты / О. П. Субботина, Л. Н. Архипова, М. Н. Цыбина // Очистка газов и сточных вод при производстве фосфорсодержащих удобрений. Труды НИУИФа. – М. : НИУИФ, 1976. – Вып. 228, – С. 56–60.
195. Мальцева И. М. Термическая устойчивость кремнефтористого аммония в смесях с моно- и диаммонийфосфатами / И. М. Мальцева, М. Б. Перочинская, О. С. Сулова // Очистка газов и сточных вод при производстве фосфорсодержащих удобрений. Труды НИУИФа. – М. : НИУИФ, 1976. – Вып. 228. – С. 43–48.
196. Временный технологический регламент получения экстракционной фосфорной кислоты дигидратным методом и аммофоса из фосфоритов зарубежных / утв. Е. И. Дмитриев. – Армянск : ГАК «Титан», 2000. – 251 с.
197. Техничко-экономический анализ производства фосфорсодержащих удобрений, кормовых фосфатов, серной кислоты, технических солей и не-органических пигментов за 1999 год : сборник СГНИИ МИНДИП. – Сумы : Арсенал-Пресс, 2000. – С. 3-15.



198. Техничко-экономический анализ производства фосфорсодержащих удобрений, кормовых фосфатов, серной кислоты, технических солей и не-органических пигментов за 2002 год : сборник СГНИИ МИНДИП. – Сумы : Арсенал-Пресс, 2004. – С. 3–18.
199. Исследования растворимости и устойчивости фосфатов и хлоридов калия, аммония и мочевины в процессе получения карбоаммофоски / С. Я. Шпунт [и др.] // Комплексные удобрения. Труды НИУИФа. – М. : НИУИФ, 1973. – Вып. 221. – С. 26-34.
200. Диамонийфосфат. Технические условия (с изм. 1,2,3,4,5): ГОСТ 8515-75 - [введен в действие 01.07.1977] - М. : ИПК Издательство стандартов, 1996. – 92 с.
201. Фосфаты в XXI веке : Монография / под ред. Ю.А. Кипермана. – Алматы - Тараз-Эанатас, Республика Казахстан : ТОО «Казфосфат», 2006. – 208 с., 56 табл., 59 ил., прил., библиогр.: 23 назв.
202. Техничко-экономический анализ производства фосфорсодержащих удобрений, кормовых фосфатов, серной кислоты, технических солей и не-органических пигментов за 2000 год : сборник СГНИИ МИНДИП. – Сумы : Арсенал-Пресс, 2001. – С. 3.
203. Зареченный В. Г. Разработка гибких технологий производства фосфорсодержащих удобрений / В. Г. Зареченный, С. В. Вакал // X Міжнародна конференція «Вдосконалення процесів та апаратів хімічних та харчових виробництв» (ІССЕ-99): тези доповідей. – Львів, 1999. – С. 119 – 120.
204. Разработка технологии поэтапного получения минерального NPK-удобрения марки 17:17:17 с получением промежуточных продуктов по этапам ДАФ и NPK=15:15:15: отчет о научно-исслед. работе / Сумский гос НИИ МИНДИП. – Сумы, 2003.– 25 с.
205. Рабинович Г. Л. Технология мочевины и тукосмесей на её основе / Г. Л. Рабинович Г.Л. – М. : ВИНТИ, 1971. – С. 60–63.
206. Разработка технологии поэтапного NPK-удобрения марок 15:15:15 и 16:16:16 обогащённого карбамидом : отчет / Сумский гос НИИ МИНДИП. – Сумы, 2002. – 37 с.

207. Хімічні технології і хімічна промисловість України / під керівництвом І. Р. Юхновського ; 2-ге вид. зі змінами. – К. : ВР України, 1998. – 48 с.
208. Селитра аммиачная. Технические условия : ГОСТ 2-85. - М. : Издательство стандартов, 1997. – 15 с.
209. Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности: справочник / под общ. ред. И. В. Рябова. – М. : Химия, 1970. - 335 с.
210. Підприємства, будинки та споруди для зберігання мінеральних добрив і засобів захисту рослин / ВНТП-АПК-15.07 // Міністерство аграрної політики України. – Київ, 2007. – С. 66.
211. Карбамид : ГОСТ 2081-92.
212. Илларионов В. В. Состав газовой фазы над растворами фосфатов аммония / В. В. Илларионов, З. Г. Смирнова, А. Д. Митрофанов / Обзор. инф. Серия: Минеральные удобрения и серная кислота. – М. : НИИТЭХИМ, 1980. – С. 14–17.
213. Горловский Д. М. Технология карбамида / Д. М. Горловский, Л. Н. Альтшулер, В. И. Кучерявый – Л. : Химия, 1981. – 320 с.
214. Романов Н. Ю. Разработка способов снижения слеживаемости гранулированного карбамида и обогащенного карналлита : дисс. ... кандидата техн.наук: 05.17.01 / Романов Николай Юрьевич. – Пермь, 2007. – 120 с.
215. Гладков О. А. Практические возможности производства гуматизированных фосфорных и комплексных минеральных удобрений. Сельскохозяйственная и экономическая эффективность их использования/ О. А. Гладков, Л. В. Тугаринов, В. И. Юрьева // Современное состояние и перспективы развития производства фосфорных и сложных минеральных удобрений: материалы конференции. – М., 2002. – С. 78–82.
216. Мехович С. А. Альтернативное топливо из органического сырья – перспективное решение проблемы сокращения дефицита энергетических ресурсов. / С. А. Мехович, В. Г. Сургай // Энергосбережение. – 2005. – №9. – С. 26–29.
217. Пирсол И. Кавитация / И. Пирсол ; под ред. Л. А. Эпштейна; пер. Ю. Ф. Журавлева. – М. : Мир, 1975. – С. 13.

218. Авакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов / Е. Г. Авакумов – Новосибирск : Наука, 1986. – С. 305.
219. Кулагин В. А. Методы и средства технологической обработки многокомпонентных сред с использованием эффектов кавитации : автор. ... докт.техн.наук. : 01.04.14, 01.02.05 / Кулагин Владимир Алексеевич. – Красноярск, 2004. – С. – 47.
220. Червяков В. М. Гидродинамические и кавитационные явления в роторных аппаратах/ В. М. Червяков, В. Ф. Юдаев – М. : Машиностроение-1, 2007. – С. 128.
221. Разработка технологии получения гумата натрия и органоминерального удобрения с добавкой гумата натрия : отчет о научно-исслед. работе / Сумский гос НИИ МИНДИП. – Сумы, 2008. – 29 с.
222. ТУ У 24.1-00191129-010-2002 Гуматы (опытная партия).
223. Патент України за № 50729 Спосіб одержання гранульованого фосфорно-калійного добрива, 21.07.97, опубл. 15.11.02, бюл. № 11, 2002.
224. Чернавин А. С. Фосфоритная мука и её применение / А. С. Чернавин. - М. : Сельхозиз, 1956.– 167 с.
225. Спосіб одержання гранульованого хлористого калію : корисна модель № 104504 / А. В. Савчук, Є. А. Філонов, С. В. Вакал [та ін.] ; № u201505604 ; заявл. 08.06.2015 ; опубл. 10.02.2016, Бюл. 3.
226. Спосіб одержання гранульованого сульфату амонію : корисна модель № 88126 / А. В. Савчук, Е. А. Філонов, А. П. Філонов [та ін.] ; № u201315222 ; заявл. 25.12.2013 ; опубл. 25.04.2014, Бюл.14.
227. Классен П. В. Основные процессы технологии минеральных удобрений / П. В. Классен, И. Г. Гришаев. – М. : Химия, 1990. – 304 с.
228. Юхименко Н. П. Производство сульфата алюминия. Эксергетические аспекты снижения энергозатрат / Н. П. Юхименко, С. В. Вакал // Хімічна промисловість України. – 2011. – № 4. – С. 45–49.
229. Бродянский В. М. Эксергетический метод и его приложения / В. М. Бродянский, В. Фратшер, К. Михалек. – М. : Энергоатомиздат, 1988. – 288 с.

230. Юхименко М. П. Оцінка ефективності енерговикористовуючого обладнання шляхом ексергетичного аналізу / М. П. Юхименко // Вісник Сумського національного аграрного університету. Серія: Механізація та автоматизація виробничих процесів. – 2003. – Вип. 10. – С. 249-252.
231. Коузов П. А. Очистка от пыли газов и воздуха в химической промышленности / П. А. Коузов, А. Д. Мальгин, Г. М. Скрыбин. – Л. : Химия, 1982. – 256 с.
232. Юхименко Н. П. Охлаждение и обеспыливание гранулированных минеральных удобрений. Вопросы интенсификации и утилизации тепла / Н. П. Юхименко // Вісник Сумського державного університету. – 1988. – № 2 (10). – С. 172-178.
233. Казакова Е. А. Гранулирование и охлаждение азотсодержащих удобрений / Е. А. Казакова. – М. : Химия, 1980. – 288 с.
234. Юхименко Н. П. Уменьшение пылегазовых выбросов в производстве гранулированных минеральных удобрений / Н. П. Юхименко, С. В. Вакал // Материалы научно-технической конференции «Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов» – Харьков, 1999. – С. 166 – 167.
235. Юхименко Н. П. Аммонизированный суперфосфат. Основные направления энергосбережения при классификации и охлаждении / Н. П. Юхименко, С. В. Вакал // Хімічна промисловість України. – 2009. – № 6. – С. 50–52.
236. Jarchow M. E. Nitrogen fertilization increases diversity and productivity of prairie communities used for bioenergy/ M. E. Jarchow, M. Liebman // GCB Bioenergy. – 2013. – 5. – P. 281–289.
237. Velasquez-Arredondo H. Exergy efficiency analysis of chemical and biochemical stages involved in liquid biofuels productions processes / H. Velasquez-Arredondo, Junior S. De Oliveira, P. Benjumea // Energy. – 2012. – 41, issue 1. – P. 138–145.
238. Galichechi, S. Nitrogen fertilizer the effects on growing potato / S. Galichechi, M. Gashti azar, // Journal of Biology and today's world. – 2013. – 2. – P. 335–338.
239. Інтернет ресурс: електронний журнал енергосервісної компанії «Екологічні системи», № 8, 2006 г., код доступу: [http://esco-ecosys.narod.ru/2006\\_8/art101.htm](http://esco-ecosys.narod.ru/2006_8/art101.htm).
240. Господаренко Г. М. Основи інтегрованого застосування добрив /

- Г. М. Господаренко. – К. : НІЧЛАВА, 2002. – 344 с.
241. Вивчити вплив фосфорних добрив, виготовлених на основі фосфоритів закордонного походження на агрохімічні показники ґрунту, врожайність та якість сільськогосподарських культур : звіт про науково-досл. роботу // Інститут землеробства УААН. – К., 2002. – 28 с.
242. Вакал С. В. Получение минеральных удобрений с гуматом натрия / С. В. Вакал, Е. В. Скрыльник // Материалы международной конференции «Гуминовые кислоты и фитогормоны в растениеводстве» 12–16 июня 2007 г., Київ. – К., 2007. – С. 105–106.
243. Тараріко Ю. О. Енергетична оцінка систем землеробства і технологій вирощування сільськогосподарських культур : методичні рекомендації / Ю. О. Тараріко, О. С. Несмашна, Л. Д. Глущенко. – К. : Нора-принт, 2001. – 60 с.
244. Волобуев В. Р. Некоторые вопросы энергетики почвообразования. – М. : Почвоведение, 1958. – № 7. – С. 18-25.
245. Волобуев В. Р. Агроэнергетика – актуальная научная и практическая проблема. – М. : Почвоведение, 1979. – № 10. – С. 5-13.
246. Циков В. С. Оцінка біоенергетичної ефективності технологій вирощування кукурудзи на кормові цілі / В. С. Циков, В. Х. Ківер, С. С. Бакай // Вісник аграрної науки. – 1986. – № 8. – С. 77-79.
247. Фокин А. Д. Две важные функции органического вещества почвы // Земледелие. – 1989. – № 2. – С. 41-44.
248. Медведовський О. К. Енергетичний аналіз інтенсивних технологій в сільськогосподарському виробництві / О. К. Медведовський, П. І. Іваненко. – К. : Урожай, 1988. – С. 208.
249. Методика биоэнергетической оценки технологий производства продукции растениеводства [Текст] / Е. И. Базаров, Е. В. Глинка, Д. А. Мамонтова [и др.] – М. : Минсельхоз СССР, 1983. – 44 с. – С. 38.
250. Вакал С. В. Еколого-економічна ефективність застосування орґано-мінеральних добрив / С. В. Вакал // III Міжнародна науково-практична конференція «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення» : збірник наукових статей. – Алушта, 2007. – Т. 2. – С. 281–284.

251. Шедей Л. О. Енергопотенціал чорнозему опідзоленого за традиційної, органічної і ресурсозбережувальної систем землеробства / Л. О. Шедей, Н. Г. Шевченко / Агрохімія і ґрунтознавство : Міжвідомчий тематичний збірник. – Харків, 2006. – Книга 3. – С. 161–163.
252. Якість ґрунтів та сучасні стратегії удобрення / за ред. Д. Мельничука, Дж. Гофман, М. Городнього. – К. : Арістей, 2004. – 488 с.
253. Звіт державної експертизи по біологічній ефективності комбінованих мінеральних добрив «Мозаїк» NPK А, Б, В для реєстрації в Україні : звіт про науково-досл. роботу // Чернігівський інститут АПВ УААН. – Чернігів, 2006. – 31 с.
254. Доспехов Б. А. Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследования) / Б. А. Доспехов - 5 изд., доп. и перераб. - М. : Агропромиздат, 1985. – 351 с.
255. Технологический регламент № 65-3 производства гранфоса / утв. Н. А. Трофименко ; Срок действия до 14.04.2014 г. – Сумы : ОАО «Сумыхимпром», 2004. – 71 с.
256. Про затвердження Тимчасового порядку проведення державної санітарно-гігієнічної експертизи : Наказ МОЗ України № 247 від 9.10.2000 р. із змінами і доповненнями, внесеними наказами МОЗ України від 14.03.2006 № 120, від 20.07.2009 р. № 525. – Верховна Рада України. Відділ баз даних нормативно-правової інформації. – Режим доступу: <http://zakon0.rada.gov.ua/laws/show/z0004-01/page>.
257. Постанова КМУ № 295 від 4 березня 1996р. «Про затвердження Порядку проведення державних випробувань, державної реєстрації та перереєстрації, видання переліків пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні».
258. Карпович Э. А. Промышленные испытания одного варианта безотходного производства комплексных удобрений / Э. А. Карпович, С. В. Вакал, А. В. Силич // XIII Международная научно-практическая конференция «Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов» Казантип 2005 : сборник научных статей – Харьков : ГП УкрНТЦ «Энергосталь», 2005. – Т. II.

– С. 252–253.

259. Звіт «Провести польові біологічні дослідження ефективності нового виду комплексного мінерального добрива марки N:P=4:19 з вмістом гумату натрію 0,5 %, 0,8 %, 1 % та його впливу на урожай зерна ярого ячменю, якість продукції та родючість ґрунту», ННЦ ІГА ім. О.Н. Соколовського УААН. – Харків, 2009. – С. 22.
260. Вакал С. В., Екологічна безпека виробництва та застосування добрив на основі вітчизняної фосфатної сировини / С. В. Вакал, М. С. Мальований // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Екогеофорум-2017. Актуальні проблеми і інновації», 22 - 25 березня 2017 р. – Івано-Франківськ, 2017. – С. 119.
261. Фосфогипс и его использование / В. В. Иваницкий, П. В. Классен, А. А. Новиков [и др.] – М. : Химия, 1990. – 224 с.
262. Будзяк О. С. Формування екологічнобезпечного землекористування на сульськогосподарських угіддях України / О. С. Будзяк // Збалансоване природокористування. 2016. – № 3. – С. 180 – 187.

# ДОДАТКИ



**Додаток А**  
**ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ**  
**ДИСЕРТАЦІЇ**

1. Оптимальные конструкции полочных аппаратов. Расчёт полочного пневмокласификатора для разделения фосфоритов / Н. П. Юхименко, С. В. Вакал, Н. П. Кононенко [и др.] // Аппараты взвешенного слоя : монографія. – Суми : Собор, 2003. – 175 с.
2. Вакал С. В. Виробництво фосфоровмісних добрив підприємствами України та їх використання в сільському господарстві / В. Г. Заречений, Е. О. Карпович, С. В. Вакал [та ін.] : монографія. – Суми : Університетська книга, 2004. – 189 с.
3. Асортимент фосфатно-тукової продукції України та шляхи його розширення. Органо-мінеральні добрива / С. В. Вакал, І. М. Астрелін, М. О. Трофименко [та ін.] // Сучасний стан фосфатно-тукової промисловості України : монографія. – Суми : Собор, 2005. – 80 с.
4. Воробьёва И. П. Перспектива развития фосфорных удобрений в Украине / И. П. Воробьёва, В. Г. Зареченный, С. В. Вакал // Хімічна промисловість України. – 2001. – № 2. – С. 3–5.
5. Сравнительный анализ фосфорсодержащих минеральных удобрений, производимых на химических предприятиях Украины и Белоруссии / В. Г. Заречений, С. В. Вакал, Т. В. Карпенко, Р. В. Сидоренко // Вісник Сумського державного університету. Серія: Технічні науки. – 2002. – № 9. – С. 140–144.
6. Пляцук Л. Д. Екологічне обґрунтування вибору сировини для вітчизняного виробництва мінеральних добрив / Л. Д. Пляцук, С. В. Вакал, І. О. Трунова // Вісник Сумського державного університету. Серія: Технічні науки. – 2003. – № 3. – С. 136–138.
7. Трунова І. О. Екологічні аспекти використання північно-африканських фосфоритів / І. О. Трунова, С. В. Вакал // Вісник Сумського національного аграрного університету. Серія: Механізація та автоматизація виробничих процесів. – 2003. – Вип. 10. – С. 259–263.

8. Заречений В. Г. Кадмій у фосфоровмісних мінеральних добривах / В. Г. Заречений, С. В. Вакал // Хімічна промисловість України. – 2003. – № 6. – С. 18–20.
9. Сирийские фосфориты. Особенности переработки на удобрения / Э. А. Карпович, А. Н. Кий, С. В. Вакал [и др.] // Хімічна промисловість України. – 2004. – № 2. – С. 35–39.
10. Хариков А. М. Физико-химические свойства и кинетические исследования алжирских фосфоритов в качестве альтернативного источника сырья для производства аммонизированного суперфосфата / А. М. Хариков, Н. Н. Нишпоренко, С. В. Вакал // Вісник Черкаського Державного технологічного університету. – 2004. – № 4 – С. 109–115.
11. Вакал С. В. Розробка екологічно доцільних добрив на основі вітчизняних фосфоритів / С. В. Вакал // Вісник Сумського національного аграрного університету. Серія: Механізація та автоматизація виробничих процесів. – 2004. – Вип. 11. – С. 112–115.
12. Вакал С. В. Современное состояние промышленности минеральных удобрений / С. В. Вакал, Е. В. Скрыльник // Вісник Сумського національного аграрного університету. Серія: Механізація та автоматизація виробничих процесів. – 2005. – Вип. 11. – С. 45–54.
13. Пляцук Л. Д. Методы переработки природных фосфатов / Л.Д. Пляцук, С. В. Вакал, Н. И. Андриенко // Вісник Сумського державного університету. Серія Технічні науки. – 2006. – № 5. – С. 108–115.
14. До питання про використання осадів стічних вод, як сировини для отримання органо-мінерального добрива / В. І. Тошинський, С. В. Вакал, Н. В. Ракша, Т. І. Печенко // Вісник НТУ «Харківський політехнічний інститут» : збірник наукових праць. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків : НТУ «ХПІ», 2006. – № 43. – С. 59–65.
15. Апатитовый концентрат из руды Кропивненского титано-апатитового месторождения. Перспектива использования в отрасли минеральных удобрений /

- Э. А. Карпович, А. Е. Золотарёв, С. В. Вакал [и др.] // Хімічна промисловість України. – 2007. – № 4. – С. 30–34.
16. Вакал С. В. Еколого-економічні аспекти застосування орґано-мінеральних добрив / С. В. Вакал // Хімічна промисловість України. – 2008. – № 1. – С. 46–48.
17. Юхименко Н. П. Аммонизированный суперфосфат. Основные направления энергосбережения при классификации и охлаждении / Н. П. Юхименко, С. В. Вакал // Хімічна промисловість України. – 2009. – № 6. – С. 50–52.
18. Вакал С. В. Визначення теплових ефектів реакцій процесу кислотного розкладання алжирських фосфоритів / С. В. Вакал // Вісник Сумського національного аграрного університету. Серія: Механізація та автоматизація виробничих процесів. – 2010. – Вип. 1. – С. 95–99.
19. Будьонний О. П. Дослідження і розробка технології одержання амофосу із алжирських фосфоритів / О. П. Будьонний, С. В. Вакал // Вісник Сумського державного університету. Серія: Технічні науки. – 2010. – № 3. – Т. 1. – С. 163–166.
20. Юхименко Н. П. Пути и методы рациональной переработки зарубежных фосфоритов / Н. П. Юхименко, С. В. Вакал // Екологічна безпека. – 2011. – № 2 (12). – С. 59 – 62.
21. Юхименко Н. П. Производство сульфата алюминия. Эксергетические аспекты снижения энергозатрат / Н. П. Юхименко, С. В. Вакал // Хімічна промисловість України. – 2011. – № 4. – С. 45–49.
22. Производство аммонизированного суперфосфата. Эксергетические аспекты снижения энергозатрат / Н. П. Юхименко, Э. А. Карпович, С. В. Вакал [и др.] // Хімічна промисловість України. – 2012. – № 5. – С. 55–63.
23. Вакал В. С. Фосфоровмісні мінеральні добрива. Вітчизняна фосфатна сировина для їх виробництва / В. С. Вакал, С. В. Вакал // Хімічна промисловість України. – 2013. – № 1. – С. 36–39.
24. Проблема важких металів при виробництві і використанні фосфоровмісних мінеральних добрив (на прикладі кадмію, свинцю, арсену) / Т. О. Яструб, В. В. Кірсенко, С. В. Вакал [та ін.] // Медицина праці. – 2013. – № 3 – С. 8–11.

25. Вакал С. В. Концепція створення екобезпечних мінерально-органічних добрив із використанням як сировини відходів виробництва та місцевих природних ресурсів / С. В. Вакал, М. С. Мальований // Науковий вісник НЛТУ України. – 2016. – Вип. 26.3. – С. 269–273.
26. Вакал С. В. Исследование процесса концентрирования фосфорной кислоты, полученной из фосфоритов Каратау / С. В. Вакал, Э. А. Карпович, Х. Х. Тургумбаева // Химический журнал Казахстана. – 2013. – № 1. – С. 104–109.
27. Формирование местной сырьевой базы на основе техногенных отходов Жамбылского региона / Х. Х. Тургумбаева, Т. И. Бейсекова, С. В. Вакал [и др.] // Химический журнал Казахстана. – Алматы, 2013. – № 2. – С. 151–157.
28. Вакал С. В. Исследование минералогического и химического состава и физико-химических свойств фосфатного сырья Ближнего Востока и Северной Африки / С. В. Вакал // Научно-технический журнал «Мир серы N, P и K». – Москва : ОАО «НИУИФ», 2013. – № 2. – С. 25–28.
29. Тургумбаева Х. Х. Исследование и разработка технологии получения сложных фосфорсодержащих удобрений на основе алжирских фосфоритов / Х. Х. Тургумбаева, С. В. Вакал // Химический журнал Казахстана. – Алматы, 2014. – № 1. – С. 156–166.
30. Qualitative indexes of apatite concentrate of ukrainiantitanium-apatite deposits / S. Vakal, J. Adamenko, B. Chivanov [et al.] // Buletin științific al universității de nord din baia mare, SERIA D, Exploatări Miniere Prepararea Substanțelor Minerale Utile Metalurgie Neferoasă Geologie și Ingineria Mediului. – Indexat ProQuest, EBSCO, 2013. – Vol. XXVII, No. 1. – P. 109–116.
31. Development of ammophos production technology from algerian phosphorites / S. Vakal, E. Karpovych, M. Malyovannyi [et al.] // Chemistry & chemical technology. – 2014. – Vol. 8. – Issue 1. Chemical Technology. – P. 89–92.
32. Yukhimenko N. The exergy analysis of energy efficiency of the technology of granulated phosphorus-potassium fertilizers / N. Yukhimenko, S. Vakal // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2016. – № 5/6 (83). – С. 4–10.

33. Перспективы развития фосфорных удобрений в Украине / И. П. Воробьева, В. Г. Зареченный, С. В. Вакал [и др.] // Технико-экономический анализ производства фосфорсодержащих удобрений, кормовых фосфатов, серной кислоты, технических солей и неорганических пигментов за 2000 год : сборник. – Сумы : АОЗТ «Арсенал-Пресс», 2001. – С. 56–58.
34. Вакал С. В. Физико-химические показатели минеральных удобрений, разработанных Сумским ГОСНИИ МИНДИП / С. В. Вакал, Т. В. Карпенко, Н. А. Король // Технико-экономический анализ производства фосфорсодержащих удобрений, кормовых фосфатов, серной кислоты, технических солей и неорганических пигментов за 2002 год. – Сумы : Арсенал-Пресс, 2004. – С. 43–67.
35. Юхименко Н. П. Пути и методы рациональной переработки зарубежных фосфоритов / Н. П. Юхименко, С. В. Вакал // Технико-экономический анализ производства фосфорсодержащих удобрений, кормовых фосфатов, серной кислоты, технических солей и неорганических пигментов за 2003 год : сборник. – Сумы : АОЗТ «Арсенал-Пресс», 2004. – С. 40–46.
36. Зареченный В. Г. Разработка гибких технологий производства фосфорсодержащих удобрений / В. Г. Зареченный, С. В. Вакал // Вдосконалення процесів та апаратів хімічних та харчових виробництв (ІССЕ-99) : тези доповідей Х Міжнародної конференції. – Львів, 1999. – С. 119–120.
37. Юхименко Н. П. Уменьшение пылегазовых выбросов в производстве гранулированных минеральных удобрений / Н. П. Юхименко, С. В. Вакал // Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов : материалы научно-технической конференции. – Харьков, 1999. – С. 166–167.
38. Трохименко М. О. Розробка технологій одержання екологічно доцільних добрив для підприємств галузі / М. О. Трохименко, С. В. Вакал // Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин: збірка наукових праць міжнародної науково-практичної конференції. – Черкаси : Вертикаль, 2004. – С. 9–10.

39. Карпович Э. А. Промышленные испытания одного варианта безотходного производства комплексных удобрений / Э. А. Карпович, С. В. Вакал, А. В. Силич // Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов, Казантип 2005 : сборник научных статей XIII Международной научно-практической конференции. – Харьков : ГП УкрНТЦ «Энергосталь», 2005. – Т. II. – С. 252–253.
40. Вакал С. В. Получение минеральных удобрений с гуматом натрия / С. В. Вакал, Е. В. Скрыльник // Гуминовые кислоты и фитогормоны в растениеводстве : материалы международной конференции, Київ, 12 – 16 июня 2007 г. – К., 2007. – С. 105–106.
41. Вакал С. В. Еколого-економічна ефективність застосування органо-мінеральних добрив / С. В. Вакал // Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення : збірник наукових статей III Міжнародної науково-практичної конференції. – Алушта, 2007. – Т. 2. – С. 281–284.
42. Вакал С. В. Современное состояние промышленности фосфорсодержащих удобрений / С. В. Вакал // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин : збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету. – Дніпродзержинськ, 2008. – Вип. 2(10). – С. 33–36.
43. Vakal S. The study of the processes of concentration of phosphoric acid derived from Karatauphosphorite / S. Vakal / International Conferenece «Modern Challenges and Decisions of Globalization», 15, July 2013. – New York, 2013. – P. 196–198.
44. Вакал С.В. Екологічна безпека виробництва та застосування добрив на основі вітчизняної фосфатної сировини / С. В. Вакал, М. С. Мальований // Екогеофорум-2017. Актуальні проблеми і інновації : матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, 22 – 25 березня 2017 р. – Івано-Франківськ, 2017. – С. 119.
45. Спосіб одержання комплексного добрива : деклараційний патент України № 48573 А / І. П. Воробйова, В. Г. Заречений, С. В. Вакал [та ін.]; № 2001106994; заявл. 15.10.2001 ; опубл. 15.08.2002, Бюл. № 8.

46. Спосіб одержання складних добрив 5:11:11 : деклараційний патент України № 51441 А / Е. О. Карпович, І. П. Воробйова, С. В. Вакал [та ін.] ; № 2002042588 ; заявл. 02.04.2002 ; опубл. 15.11.2002, Бюл. 11.
47. Спосіб одержання складного добрива : деклараційний патент України № 62255 А / Е. О. Карпович, В. Г. Заречений, В. С. Вакал [та ін.] ; № 2003021314 ; заявл. 13.02.2003 ; опубл. 15.12.2003, Бюл. 12.
48. Спосіб одержання комплексного органо-мінерального добрива : корисна модель № 57307 / С. В. Вакал, О. Є. Золотарьов, Е. О. Карпович, [та ін..] ; № u201007730 ; заявл. 21.06.2010 ; опубл. 25.02.2011, Бюл. 4.
49. Спосіб одержання гранульованого сульфату амонію : корисна модель № 88126 / А. В. Савчук, Є. А. Філонов, С. В. Вакал [та ін.] ; № a200903412 ; заявл. 09.04.2009 ; опубл. 25.04.2014, Бюл.14.
50. Спосіб одержання гранульованого хлористого калію : корисна модель № 104504 / А. В. Савчук, Є. А. Філонов, С. В. Вакал [та ін.] ; № u201505604 ; заявл. 08.06.2015 ; опубл. 10.02.2016, Бюл. 3.

## Додаток Б

## Розрахунок мінералогічного складу алжирського фосфориту

Розрахунок кількості франколіту у складі фосфориту:

$\text{Ca}_{10}[(\text{PO}_4)_{5,2} \cdot (\text{CO}_3)_{0,8} \cdot \text{F}_{0,8}] \cdot \text{F}(\text{OH})$	2,6P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10CaO	1,8F	0,8CO <sub>2</sub>
993,2	2,6·142	10·56	1,8·19	0,8·44

За вмістом P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> у фосфориті визначаємо масову частку франколіту у фосфориті, %:

$$\frac{993,2 \text{ франколіту}}{X_1} = \frac{2,6 \cdot 142 \text{ P}_2\text{O}_5}{28,5}$$

звідки:

$$X_1 = (993,2 \cdot 28,5) / 369,2 = 76,67.$$

Визначаємо масову частку основних компонентів фосфориту, що входять до складу франколіту.

Масова частка CaO, %:

$$\frac{993,2}{76,67} = \frac{10 \cdot 56 \text{ CaO}}{X_2}$$

звідки:

$$X_2 = (76,67 \cdot 10 \cdot 56) / 993,2 = 43,23.$$

Масова частка F, %:

$$\frac{993,2}{76,67} = \frac{1,8 \cdot 19 \text{ F}}{X_3}$$

звідки:

$$X_3 = (76,67 \cdot 1,8 \cdot 19) / 993,2 = 2,64.$$



Масова частка CO<sub>2</sub>, %:

$$\frac{993,2}{76,67} \quad \frac{0,8 \cdot 44 \text{CO}_2}{X_4}$$

звідки:

$$X_4 = (76,67 \cdot 0,8 \cdot 44) / 993,2 = 2,64.$$

В інших мінералах, що враховуються, міститься:

$$X_5 = 48,9 - 43,23 = 5,67 \% \text{ CaO},$$

$$X_6 = 3,7 - 2,64 = 1,06 \% \text{ F},$$

$$X_7 = 5,8 - 2,71 = 3,09 \% \text{ CO}^2.$$

$$X_8 = 1,9 \% \text{ MgO}.$$

Розрахунок кількості доломіту у фосфориті:

CaCO <sub>3</sub> ·MgCO <sub>3</sub>	MgO	2·CO <sub>2</sub>	CaO.
184	40		
X <sub>9</sub>	1,9%	X <sub>9</sub>	X <sub>10</sub>

Масова частка доломіту, %:

$$X_9 = (184 \cdot 1,9) / 40 = 8,78.$$

Масова частка CO<sub>2</sub> у складі доломіту, %:

$$X_{10} = (2 \cdot 44 \cdot 1,9) / 40 = 4,18.$$

Масова частка CaO у складі доломіту, %:

$$X_{11} = 56 \cdot 1,9 / 40 = 2,66.$$

Розрахунок кількості флуориту у фосфориті, %:

$$\frac{\text{CaF}_2 \quad 2\text{F}}{78 \quad 2 \cdot 19,}$$

звідки:

$$X_{12} = (78 \cdot 1,06) / 38 = 2,18.$$

У складі флуориту CaO, %:

$$X_{13} = (1,06 \cdot 56) / 38 = 1,56.$$

Розрахунок кількості кальциту у фосфориті.

Визначаємо масову частку CaO в кальциті, %:

$$X_{14} = X_5 - X_{11} - X_{13} = 5,67 - 2,66 - 1,56 = 1,45.$$

CaCO <sub>3</sub>	CaO
100	56
X <sub>15</sub>	X <sub>14</sub> ,

звідки:

$$X_{15} = (100 \cdot 1,45) / 56 = 2,59.$$

Теоретична потреба CO<sub>2</sub> для кальциту:

$$X_{16} = (44 \cdot 1,45) / 56 = 1,14.$$

Перевірка співпадання вмісту CO<sub>2</sub> розрахункового з фактичним за розрахунком:

$$X_{17} = X_5 + X_{10} + X_{16} = 2,71 + 4,18 + 1,14 = 8,03$$

Відносна незбалансованість розрахунку і факту за CO<sub>2</sub> – менше 30 %. Враховуючи похибку аналітичного визначення CO<sub>2</sub>, мінералогічну оцінку складу фосфориту можна вважати задовільною.

**Додаток В**  
**Розрахунок теплоти хімічних реакцій**

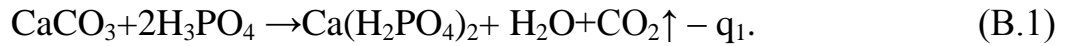
При розрахунках теплоти хімічних реакцій, що перебігають на стадії розкладання фосфориту, використані довідкові значення ентальпії утворення початкових і кінцевих продуктів [1-6]. Наближене значення ентальпії утворення франколіту розраховано методом адитивності.

Таблиця В.1 – Значення ентальпії утворення основних сполук

Сполуки	$\Delta H_{298}$ , кДж/моль	Джерело інформації
$\text{CaCO}_3$	-1206	3
$\text{MgCO}_3$	-1096,21	1
$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	-2302	розрахунок
$\text{CaF}_2$	-1214	1
$\text{Ca(OH)}_2$	-986,2	1
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	-4125	1
$\text{Ca}_{10}[(\text{PO}_4)_{5,2} \cdot (\text{CO}_3)_{0,8} \cdot \text{F}_{0,8}] \cdot \text{F(OH)}$	-13275,5	розрахунок
$\text{H}_2\text{SO}_{4\text{p-н}}$	-811,30	1
$\text{H}_3\text{PO}_{4\text{p-н}}$	-1271,94	1
$\text{H}_2\text{SiF}_6$	-2397	6
$\text{HF}_\Gamma$	-268,61	1
$\text{H}_2\text{O}_{\text{під}}$	-285,84	5
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	-1575,9	2
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-2022,6	2
$\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	-3033,5	розрахунок
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \text{ кр}$	-3114,5	1
$\text{SiO}_2$ -кварц	-859,3	1
$\text{CO}_{2\Gamma}$	-393,79	1

### Визначення питомої теплоти хімічних реакцій

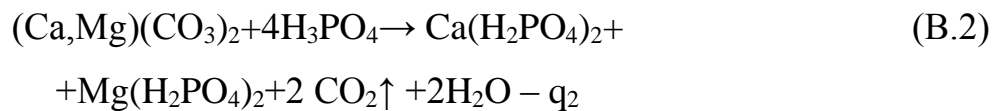
Враховуючи, що розкладання кальциту проходить за схемою:



Тепловий ефект реакції (B.1)  $q_1$  обчислюється на підставі даних таблиці B.1 і набуває значення:

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= \Delta H_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2} + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta H_{\text{CO}_2} - \Delta H_{\text{CaCO}_3} - 2 \cdot \Delta H_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \\ &= -3114,5 - 285,84 - 393,79 + 1206 + 2 \cdot 1271,94 = \\ &= -3794,13 + 3749,88 = -44,25 \text{ кДж/моль}, \\ q_1 &= -\Delta H_1 = 44,25 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Для розкладання доломіту за схемою:

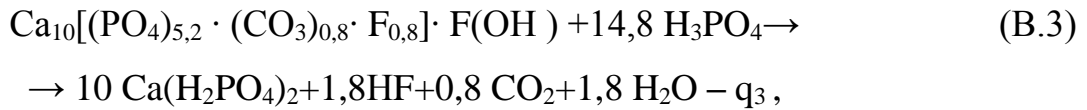


Тепловий ефект  $q_2$  становить:

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= \Delta H_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2} + \Delta H_{\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2} + 2 \cdot \Delta H_{\text{CO}_2} + 2 \cdot \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - \\ &- \Delta H_{(\text{Ca}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2} - 4 \cdot \Delta H_{\text{H}_3\text{PO}_4} = -3114,5 - 3033,5 - 2 \cdot 393,79 - 2 \cdot 285,84 + \\ &+ 2302 + 4 \cdot 1271,94 = 7507,26 + 7389,76 = -117,5 \text{ кДж/моль}, \\ q_2 &= -\Delta H_2 = 117,5 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Аналогічно обчислюються ефекти процесів:

- Розкладання франколіту:



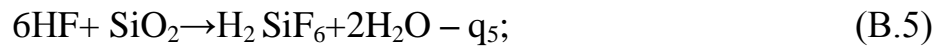
$q_3 = 357,83$  кДж/моль;

- утворення ортофосфатної кислоти:



$q_4 = -\Delta H_4 = 51,06$  кДж/моль.

- вторинної реакції з участю флуоридної кислоти:



$q_5 = 497,72$  кДж/моль.

### **Розрахунок кількості теплоти, що виділяється за рахунок хімічних реакцій при розкладанні 1000 кг алжирського фосфориту**

Реакція (В.1) перебігає до повного розкладання кальциту, тому, враховуючи обчислений вище мольний тепловий ефект  $q_1$  та мольну масу  $\text{CaCO}_3$  у 1 тонні фосфориту, можна оцінити тепловий ефект розкладання кальциту в 1 тонні фосфориту.

Кількість тепла, що виділяється за реакцією (В.1), кДж/т:

$$Q_1 = 10^3 \cdot M_{\text{CaCO}_3} \cdot q_1 = 10^3 \cdot 0,259 \cdot 44,25 = 11,46 \cdot 10^3,$$

де  $10^3 \cdot M_{\text{CaCO}_3}$  – кількість кмоль кальциту в 1 т фосфориту.

Реакція (В.2) перебігає до повного розкладання доломіту.

Кількість теплоти, що виділяється за реакцією (В.2), кДж/т:

$$Q_2 = 10^3 \cdot M_{(\text{Ca,Mg})(\text{CO}_3)_2} \cdot q_2 = 10^3 \cdot 0,475 \cdot 117,5 = 55,813 \cdot 10^3,$$

де  $10^3 \cdot M_{(Ca,Mg)(CO_3)_2}$  – кількість доломіту, кмоль/т фосфориту.

Реакція (В.3) перебігає не до кінця і обмежується значенням коефіцієнту розкладання  $\beta$ , який пов'язаний зі значенням ступеня залучення СаО в кальцій сульфат. Базуючись на результатах від проведених нами експериментальних досліджень, в розрахунках приймаємо ступінь залучення СаО в кальцій сульфат:  $K = 0,945$ .

Визначаємо значення  $\beta$  при відповідному значенні  $K$  за наступною схемою. Загальна кількість СаО в початковому фосфориті визначається, як:

$$M_{CaO} = M_{[CaO]_1} + M_{[CaO]_2} + M_{[CaO]_3} + M_{[CaO]_4},$$

де  $M_{[CaO]_1}$  – кількість СаО в кальциті, кмоль/т;

$M_{[CaO]_2}$  – кількість СаО у доломіті, кмоль/т;

$M_{[CaO]_3}$  – кількість СаО у франколіті, кмоль/т;

$M_{[CaO]_4}$  – кількість кальцію в перерахунку на СаО в флуориті, кмоль/т.

Кількість активного СаО у фосфориті, кмоль/т:

$$M_{[CaO]_{акт}} = K \cdot M_{CaO}.$$

Оскільки СаО з флуориту не переходить у сульфатну форму, а частина СаО залишається в недорозкладеному франколіті, кількість активного СаО можна визначити за формулою:

$$M_{[CaO]_{акт}} = K \cdot M_{CaO} = M_{CaO} - M_{[CaO]_4} - (1 - \beta) M_{[CaO]_3}.$$

Звідки значення  $\beta$ :

$$\beta = 1 - \{ M_{CaO} \cdot (1 - K) - M_{[CaO]_4} \} / M_{[CaO]_3}.$$

Для зразка алжирського фосфориту, що вивчається, визначаємо чисельне значення  $\beta$ .

В 1 т фосфориту знаходиться:

$M_{[CaO]_1} = 0,259 \cdot 10^3$  - кількість CaO в кальциті, кмоль/т;

$M_{[CaO]_2} = 0,475 \cdot 10^3$  - кількість CaO в доломіті, кмоль/т;

$M_{[CaO]_3} = 10 \cdot 0,7719 \cdot 10^3 = 7,719 \cdot 10^3$  - кількість CaO у франколіті, кмоль/т;

$M_{[CaO]_4} = 0,279 \cdot 10^3$  - кількість кальцію в перерахунку на CaO у флуориті, кмоль/т.

Відтак, загальна кількість CaO у сировині:

$$M_{CaO} = M_{[CaO]_1} + M_{[CaO]_2} + M_{[CaO]_3} + M_{[CaO]_4} = 8,732 \cdot 10^3 \text{ кмоль/т.}$$

Використовуючи вказані значення, розраховуємо  $\beta$ :

$$\beta = 1 - \{ 8,732 \cdot 10^3 \cdot (1 - 0,945) - 0,279 \cdot 10^3 \} / 7,719 \cdot 10^3 = 0,974.$$

За відомого значенні  $\beta$ , визначаємо кількість теплоти, що виділяється за реакцією (В. 3):

$$Q_3 = \beta \cdot 10^3 \cdot M_{\text{франколіт}} \cdot q_3 = 0,974 \cdot 10^3 \cdot 0,7719 \cdot 357,83 = 269,03 \cdot 10^3 \text{ кДж/т.}$$

Розрахунок теплового ефекту утворення фосфатної кислоти при введенні в систему сульфатної кислоти за реакцією (В. 4):

$$Q_4 = K \cdot M_{CaO} \cdot q_4 = 0,945 \cdot 8,732 \cdot 10^3 \cdot 51,06 = 421,33 \cdot 10^3 \text{ кДж/т фосфориту.}$$

Для розрахунку теплоти вторинної реакції (В.5) припускаємо, що в ній бере участь весь флуор, який вилучається в рідку фазу за реакцією (В.3) з урахуванням ступеню вилучення  $\beta$ :

$$M_{[\text{HF}]} = 1,8 \cdot \beta \cdot 10^3 \cdot M_{\text{франколит}} = 1,8 \cdot 0,974 \cdot 10^3 \cdot 0,7719 = 1,353 \cdot 10^3, \text{ кмоль/т,}$$

де 1,8 – кількість F у франколіті, кмоль/кмоль.

Кількість теплоти, що виділяється за вторинною реакцією (В.5), кДж/т:

$$Q_5 = \{10^3 \cdot M_{[\text{HF}]} / 6\} \cdot q_5 = \{10^3 \cdot 1,353 / 6\} \cdot 497,5 = 112,19 \cdot 10^3 \text{ кДж/т,}$$

де 6 – кількість моль HF, що вступають в реакцію з одним моль SiO<sub>2</sub> за реакцією (3.6).

Сумарний тепловий ефект хімічних реакцій, що перебігають при розкладанні фосфориту, (кДж/т фосфориту) складає:

$$\begin{aligned} Q_{\text{х.р.}} &= Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = \\ &= 11,46 \cdot 10^3 + 55,81 \cdot 10^3 + 269,03 \cdot 10^3 + 421,33 \cdot 10^3 + 112,19 \cdot 10^3 = 869,82 \cdot 10^3. \end{aligned}$$

Перевіряємо співпадання витрати сульфатної кислоти на розкладання фосфориту.

За прийнятим значенням  $K = 0,945$ , витрата сульфатної кислоти складає:

$$489 \cdot 0,945 \cdot 98/56 = 808,68 \text{ кг } 100\% \text{ H}_2\text{SO}_4/ \text{ т фосфориту.}$$

За розрахованим значенням  $\beta = 0,974$ , витрата сульфатної кислоти складає:

$$(0,259 + 0,475 + 0,974 \cdot 7,719) \cdot 98 = 808,73 \text{ кг } 100\% \text{ H}_2\text{SO}_4/ \text{ т фосфориту.}$$

Таким чином, співпадання прийнятого і розрахованого значень витрат сульфатної кислоти цілком задовільне.

### **Тепловий баланс процесу розкладання алжирського фосфориту**

Ентальпія [7,8] фосфориту, що подається в реактор, кДж/т:



$$Q_{\phi} = G_{\phi} \cdot C_{\phi} \cdot t_{\phi} = 1000 \cdot 0,78 \cdot 10 = 7,8 \cdot 10^3,$$

де  $t_{\phi} = 10$  – прийнята розрахункова температура фосфориту, °С;

$C_{\phi} = 0,78$  – теплоємність фосфориту, кДж/(кг·К);

$G_{\phi}$  – витрата фосфориту, кг.

Ентальпія сульфатної кислоти, яка подається в реактор, кДж/т:

$$Q_{ск} = G_{ск} \cdot C_{ск} \cdot t_{ск} = 1107,78 \cdot 1,982 \cdot 40 = 87,817 \cdot 10^3,$$

де  $t_{ск} = 40$  – прийнята температура розчину сульфатної кислоти, °С;

$C_{ск} = 1,982$  – теплоємність сульфатної кислоти з концентрацією 73 %  $H_2SO_4$  [9], кДж/(кг·К);

$G_{ск}$  – масова витрата сульфатної кислоти в натурі, кг/т фосфориту.

Теплота гідратації сульфатної кислоти, кДж/т фосфориту:

Приймаємо, що в рідкій фазі пульпи концентрація  $P_2O_5 \approx 18$  %.

При напівгідратному режимі процесу розкладання фосфориту з отриманням в рідкій фазі пульпи ортофосфатної кислоти такої концентрації сульфатна кислота повинна бути розбавлена до 34,2 %.

При розрахунку теплоти гідратації сульфатної кислоти використовувався відомий метод [9].

Питома теплота гідратації  $q_{г}$ , кДж/кмоль  $H_2SO_4$ :

$$\begin{aligned} q_{г} &= 74780 \cdot [n_2/(n_2+1,7983) - n_1/(n_1+1,7983)] = \\ &= 74780 \cdot [10,47/12,2683 - 2,01/3,8083] = 74780 \cdot 0,32562 = 24,347 \cdot 10^3, \end{aligned}$$

де  $n_1 = 2,01$  – молярне відношення  $H_2O:H_2SO_4$  в початковій сульфатній кислоті з концентрацією 73 %  $H_2SO_4$ ;

$n_2 = 10,47$  – молярне відношення  $H_2O:H_2SO_4$  в сульфатній кислоті, розбавленій до концентрації 34,2 %  $H_2SO_4$ .

Всього теплота гідратації сульфатної кислоти (кДж/т фосфориту) складає:

$$Q_{\Gamma} = q_{\Gamma} \cdot G_{sk}/98 = 24,347 \cdot 10^3 \cdot 808,68 / 98 = 200,91 \cdot 10^3,$$

де  $G_{sk} = 808,68$  – масова витрата 100 %  $H_2SO_4$ , кг/т фосфориту.

В розрахунках приймаємо, що стоки мають фізичні властивості, які близькі до води.

$$Q_{\text{сток}} = W_{\text{сток}} \cdot C_{\text{сток}} \cdot t_{\text{сток}} = 891,17 \cdot 4,187 \cdot 45 = 167,91 \cdot 10^3 \text{ кДж/т},$$

де  $W_{\text{сток}} = 891,17$  – витрата стічних вод для підтримки характеристик пульпи розкладання, розрахована при складанні матеріального балансу стадії, кг/т фосфориту;

$t_{\text{ст}} = 45$  – прийнята температура стічних вод, що направляються на стадію розкладання, °С;

$C_{\text{сток}} \approx C_{\text{вод}} = 4,187$  – теплоємність стоків, кДж/(кг·К).

Загальний прихід тепла в реактор, кДж/т фосфориту:

$$\begin{aligned} Q_{\text{пр1}} &= Q_{\phi} + Q_{\text{ск}} + Q_{\Gamma} + Q_{\text{ск}} + Q_{\text{сток}} + Q_{\text{х.р.}} = \\ &= 7,8 \cdot 10^3 + 87,817 \cdot 10^3 + 200,91 \cdot 10^3 + 167,91 \cdot 10^3 + 869,82 \cdot 10^3 = 1334,26 \cdot 10^3. \end{aligned}$$

Ентальпія пульпи, що виводиться з реактора, кДж/т:

$$Q_{\Pi} = G_{\Pi} \cdot C_{\text{кп}} \cdot t_{\Pi} = 2941,66 \cdot 2,36 \cdot 87 = 603,982 \cdot 10^3,$$

де  $C_{\text{кп}} = 2,36$  теплоємність пульпи, розрахована як для суспензії напівгідрата сульфату кальцію в розчині фосфатної кислоти, кДж/(кг·К);

$t_{\Pi} = 87$  – прийнята температура пульпи на стадії розкладання, °С.

Ентальпія пари води, що утворилася при підупарюванні пульпи в реакторі, кДж/т.

Приймаємо, що надлишок теплоти, що приходить, відводиться паром води при самовільному підупарюванні пульпи розкладання. Ентальпія пари води, що відводиться, з реакційної зони:

$$Q_{\text{пар1}} = Q_{\text{пр1}} - Q_{\text{п}} = 1334,26 \cdot 10^3 - 603,982 \cdot 10^3 = 730,28 \cdot 10^3 \text{ кДж/т.}$$

В першому наближенні маса пари води, що підлягає видаленню з реакційної зони, кг/т:

$$W_{\text{пар1}} = 730,28 \cdot 10^3 : 2650 = 275,58.$$

2650 – питома ентальпія пари води при 87 °С і атмосферному тиску, кДж/кг;

Кількість стоків, що додатково вводяться в реакційну зону, буде дещо більшою, ніж  $W_{\text{пар1}}$ :

$$W_{\text{д сток}} = W_{\text{пар1}} + X, \text{ кг/т.}$$

Складаємо тепловий баланс процесу виведення надмірної теплоти з реакційної зони за рахунок підупарювання пульпи.

Кількість теплоти, що вводиться в реакційну зону з додатковою стічною водою, кДж/т:

$$Q_{\text{д сток}} = W_{\text{д сток}} \cdot C_{\text{сток}} \cdot t_{\text{сток}} = (W_{\text{пар1}} + X) \cdot C_{\text{сток}} \cdot t_{\text{сток}}.$$

Загальна кількість теплоти, що необхідно відводити від пульпи, з урахуванням теплоти, що вводиться з додатковою стічною водою, повинна дорівнювати загальному потоку теплоти, що відводиться з паром води, кДж/т:

$$Q_{\text{пар1}} + Q_{\text{д сток}} = 2650 \cdot W_{\text{д сток}}.$$

Підставимо в рівняння значення  $Q_{\text{д сток}}$  та  $W_{\text{д сток}}$ :

$$Q_{\text{пар}_1} + (W_{\text{пар}_1} + X) \cdot C_{\text{сток}} \cdot t_{\text{сток}} = 2650 \cdot (W_{\text{пар}_1} + X),$$

$$730,28 \cdot 10^3 + (275,58 + X) \cdot 4,187 \cdot 45 = 2650 \cdot (275,58 + X),$$

звідки  $X = 21,09$  кг/т.

Для підтримки температури  $87$  °С, яка регламентується, з реакційної зони повинні відводиться пари води, кг/т:

$$W_{\text{пар}} = W_{\text{пар}_1} + X = 275,58 + 21,09 = 296,67.$$

Всього на стадію розкладання необхідно вводити наступну кількість стічних вод, кг/т:

$$G_{\text{сток}} = W_{\text{сток}} + W_{\text{пар}} = 891,17 + 296,67 = 1187,84.$$

Дійсне надходження теплоти із стічними водами, кДж/т:

$$Q_{\text{дсток}} = G_{\text{сток}} \cdot C_{\text{сток}} \cdot t_{\text{сток}} = 1177,87 \cdot 4,187 \cdot 45 = 221,93 \cdot 10^3.$$

Дійсне надходження теплоти до реакційної зони, кДж/т:

$$Q_{\text{прих}} = Q_{\text{ф}} + Q_{\text{ск}} + Q_{\text{г}} + Q_{\text{дсток}} + Q_{\text{х.р.}} = 7,8 \cdot 10^3 + 87,817 \cdot 10^3 +$$

$$+ 200,91 \cdot 10^3 + 223,81 \cdot 10^3 + 869,82 \cdot 10^3 = 1390,16 \cdot 10^3.$$

Загальна втрата теплоти з реакційної зони, кДж/т:

$$Q_{\text{расх}} = Q_{\text{п}} + Q_{\text{дпар}} = 603,98 \cdot 10^3 + 2650 \cdot W_{\text{пар}} = 603,98 \cdot 10^3 + 2650 \cdot 296,67 =$$

$$= 603,98 \cdot 10^3 + 786,18 \cdot 10^3 = 1390,16 \cdot 10^3.$$

Де баланс приходу і витрати теплоти в реактор практично відсутній, кДж/т:

$$Q_{\text{пот}} = Q_{\text{прих}} - Q_{\text{рдрас}} \approx 0.$$

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ:

1. Барон, Н. А. Краткий справочник физико-химических величин / Н. А. Барон, А. М. Пономарева. - Изд. 8-е переработанное. - М. : Химия, 1974. – 240 с. – С. 231.
2. Брицке, С. И. Термические константы неорганических величин / С. И. Брицке, А. К. Капустинский. - М. : Госхимиздат, 1949. – 1011 с.
3. Свойства неорганических соединений : справочник / А. И. Ефимов [и др.]. – Л. : Химия, 1983. – 392 с. – С. 244.
4. Карапетьянц, М. Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. - М. : Химия, 1968. – 472 с. – С. 58-61.
5. Рябин, В. А. Термодинамические свойства веществ : Справочник / В. А. Рябин, М. А. Остроумов, Т. Ф. Свит. – Л. : Химия, 1977. – 392 с.
6. Химическая промышленность № 12, 1981, 56 с.
7. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – Л. : Химия, 1978. – 392 с.
8. Кириллин, В. А. Термодинамика растворов / В. А. Кириллин, А. Е. Шейндлин, Э. Э. Шпильрайн. – М. : Энергия, 1980. – 290 с. – С. 58.
9. Позин, М. Е. Расчеты по технологии неорганических веществ / М. Е. Позин, Б. А. Копылев, Г. В. Бельченко [и др.]. – М. : Химия, 1996. – 496 с.

## Додаток Г

### Ексергетичний розрахунок виробництва суперфосфату амонізованого

Принципова схема матеріальних потоків з визначенням конкретних значень в розрахунку на 1 т готового продукту без врахування механічних втрат показана на рисунку 5.2 (розділ 5).

#### 1. Розклад сировини.

Приход ексергії:

- з фосфоритом:

$$E_{\text{ф}} = 582,11 \cdot 1,22 \cdot ((273+95) - (273+20) - (273+20) \cdot \ln \frac{368}{293}) = 5837,6 \text{ кДж}$$

- з сульфатною кислотою:

$$E_{\text{кис}} = 642,38 \cdot 2,68 \cdot ((273+95) - (273+40) - (273+40) \cdot \ln \frac{368}{313}) = 7454,4 \text{ кДж}$$

- з стоками:

$$E_{\text{ст}} = 443,77 \cdot 4,19 \cdot ((273+95) - (273+50) - (273+50) \cdot \ln \frac{368}{323}) = 5336,5 \text{ кДж}$$

- з аспіраційним повітрям:

$$E_{\text{ас.возд.}} = 1604,48 \cdot [ (285 - 35) - (273+15) \left( \frac{315}{273+55} - \frac{35}{273+15} \right) ] = 12515 \text{ кДж,}$$

де 35 кДж/кг – ентальпія аспіраційного вологого повітря при 15 °С при відносній вологості 60 %;

315 кДж/кг - ентальпія аспіраційного вологого повітря при 60 °С при відносній вологості 80 %.

Дані значення тут і в подальших розрахунках визначаються відповідно діаграмі

$I - x$  для вологого повітря.

Загальний потік ексергії, що приходить в реактор розкладу:

$$E_{\text{пр}} = E_{\text{ф}} + E_{\text{кис}} + E_{\text{ст}} + E_{\text{ас.возд}} = 5837,6 + 7454,4 + 5336,5 + 12515 = 31143,5 \text{ кДж.}$$

Витрата ексергії:

- з пульпою:

$$E_{\text{п}} = 1643,81 \cdot 2,1 \cdot ((273+95) - (273+90) - (273+90) \cdot \ln \frac{368}{363}) = 138,1 \text{ кДж;}$$

- з аспіраційним повітрям:

$$E_{\text{ас.возд.}} = 1628,93 \cdot [ (320 - 285) - (273+55) \left( \frac{320}{273+60} - \frac{285}{273+55} \right) ] = 7818,9 \text{ кДж,}$$

де 285 кДж/кг – ентальпія аспіраційного вологого повітря при 55 °С при відносній вологості 75 %;

320 кДж/кг - ентальпія аспіраційного вологого повітря при 60 °С при відносній вологості 80 %.

Загальний потік ексергії, що виходить з реактору розкладу:

$$E_{\text{рас}} = E_{\text{п}} + E_{\text{ас.возд}} = 138,1 + 7818,9 = 7956,96 \text{ кДж.}$$

Втрати:

$$E_{\text{пот}} = 31143,5 - 7956,96 = 23186,5 \text{ кДж.}$$

Ексергетичний ККД:

$$\eta_e = ((31143,5 - 23186,5) / 31143,5) = 25,5 \%$$

## 2. Нейтралізація пульпи.

Прихід ексергії

- з пульпою розкладу:

$$E_{\text{п}} = 1643,81 \cdot 2,1 \cdot ((273+95) - (273+90) - (273+90) \cdot \ln \frac{368}{363}) = 138,1 \text{ кДж}$$

- з водним амоніаком:

$$E_{\text{ам}} = 139,92 \cdot 4,19 \cdot ((273+95) - (273+20) - (273+20) \cdot \ln \frac{368}{293}) = 4819,1 \text{ кДж}$$

- з аспіраційним повітрям:

$$E_{\text{ас.возд.}} = 1296,98 \cdot [ (285 - 35) - (273+15) \left( \frac{315}{273+55} - \frac{35}{273+15} \right) ] = 10116,4 \text{ кДж,}$$

де 35 кДж/кг – ентальпія аспіраційного вологого повітря при 15 °С при відносній вологості 60 %;

315 кДж/кг - ентальпія аспіраційного вологого повітря при 60 °С при відносній вологості 80 %.

Загальний потік ексергії, що приходить в реактор нейтралізації:

$$E_{\text{пр}} = E_{\text{п}} + E_{\text{ам}} + E_{\text{ас.возд.}} = 138,1 + 4819,1 + 10116,4 = 15073,6 \text{ кДж.}$$



Витрата ексергії :

- з пульпою нейтралізації:

$$E_{\text{пн}} = 1705,73 \cdot 2,2 \cdot ((273+95) - (273+90) - (273+90) \cdot \ln \frac{368}{363}) = 127,9 \text{ кДж}$$

- з аспіраційним повітрям:

$$E_{\text{ас.возд.}} = 1374,98 \left[ (320 - 285) - (273+55) \left( \frac{320}{273+60} - \frac{285}{273+55} \right) \right] = 6599,9 \text{ кДж,}$$

де 285 кДж/кг – ентальпія аспіраційного вологого повітря при 55 °С при відносній вологості 75 %;

320 кДж/кг - ентальпія аспіраційного вологого повітря при 60 °С при відносній вологості 80 %.

Загальний потік ексергії, що виходить з реактора розкладу:

$$E_{\text{рас}} = E_{\text{пн}} + E_{\text{ас.возд.}} = 127,9 + 6599,9 = 6727,8 \text{ кДж.}$$

Втрати:

$$E_{\text{пот}} = 15073,6 - 6727,8 = 8345,8 \text{ кДж.}$$

Ексергетичний ККД:

$$\eta_e = ((15073,6 - 8345,8) / 15073,6) = 44,6 \text{ \%}.$$

### 3. Сушка і гранулювання.

Прихід ексергії:

- з пульпою нейтралізації:

$$E_{пл} = 1705,73 \cdot 2,2 \cdot ((273+98) - (273+90) - (273+90) \cdot \ln \frac{371}{363}) = 375,26 \text{ кДж}$$

- з ретуром:

$$E_{рет} = 500 \cdot 1,26 \cdot ((273+90) - (273+70) - (273+70) \cdot \ln \frac{363}{343}) = 0,6 \text{ кДж}$$

- зі стиснутим повітрям на розпилювання пульпи:

$$E_{сж.возд.} = 55 \cdot [ (325 - 33) - (273+15) \left( \frac{380}{273+300} - \frac{33}{273+15} \right) ] = 7427,2 \text{ кДж},$$

де 33 кДж/кг – ентальпія стиснутого повітря при 15 °С при відносній вологості 60 %;

380 кДж/кг - ентальпія стиснутого повітря при 300 ° С при відносній вологості 80 %.

З топковими газами:

$$E_{топ.газ.} = 1857,65 \cdot [ (1000 - 560) - (273+470) \left( \frac{1000}{273+850} - \frac{560}{273+470} \right) ] =$$

$$= 628628,76 \text{ кДж},$$

де 560 кДж/кг – ентальпія топкових газів при 470 °С при відносній вологості 75 %;

1000 кДж/кг - ентальпія топкових газів при 850 °С при відносній вологості 80 %.

Загальний потік ексергії, що приходить в СГБ:

$$E_{пр} = E_{пл} + E_{рет} + E_{сж.возд.} + E_{топ.газ.} = 375,26 + 0,6 + 7427,2 + 628628,76 =$$

$$= 636431,9 \text{ кДж}.$$

Витрата ексергії:

- з гранульованим продуктом:

$$E_{\text{гр}} = 1520,41 \cdot 1,26 \cdot ((273+95) - (273+90) - (273+90) \cdot \ln \frac{368}{363}) = 76,63 \text{ кДж}$$

- з відхідними газами:

$$E_{\text{от.газ.}} = 2597,91 \cdot [ (560 - 160) - (273+470) \left( \frac{560}{273+470} - \frac{160}{273+95} \right) ] =$$

$$= 423719,12 \text{ кДж,}$$

де 160 кДж/кг – ентальпія відхідних газів при 95 °С при відносній вологості 75 %;  
560 кДж/кг - ентальпія відхідних газів при 470 °С при відносній вологості 80 %.

Загальний потік ексергії, що виходить з СГБ:

$$E_{\text{рас}} = E_{\text{гр}} + E_{\text{от.газ.}} = 76,63 + 423719,12 = 423795,7 \text{ кДж.}$$

Втрати:

$$E_{\text{пот}} = 636431,9 - 423795,7 = 212636,2 \text{ кДж.}$$

Ексергетичний ККД:

$$\eta_e = ((636431,9 - 212636,2) / 636431,9) = 66,6 \text{ \%}.$$

#### 4. Розсів.

Прихід ексергії:

- з гранульованим продуктом з СГБ:

$$E_{гр} = 1520,41,81 \cdot 1,26 \cdot ((273+90) - (273+85) - (273+85) \cdot \ln \frac{363}{358}) = 67 \text{ кДж}$$

- з аспіраційним повітрям:

$$E_{ас.возд.} = 938 \cdot [ (70 - 33) - (273+15) \left( \frac{70}{273+50} - \frac{33}{273+15} \right) ] = 6031,7 \text{ кДж},$$

де 33 кДж/кг – ентальпія аспіраційного вологого повітря при 15 °С при відносній вологості 60 %;

70 кДж/кг - ентальпія аспіраційного вологого повітря при 60 °С при відносній вологості 60 %.

Загальний потік ексергії, що приходить в гуркіт:

$$E_{пр} = E_{гр} + E_{ас.возд.} = 67 + 6031,7 = 6098,7 \text{ кДж}.$$

Витрата ексергії:

- з гранульованим продуктом з гуркота:

$$E_{гр} = 1020,4 \cdot 1,26 \cdot ((273+85) - (273+80) - (273+80) \cdot \ln \frac{358}{353}) = 45 \text{ кДж}$$

- з ретуром:

$$E_{рет} = 500 \cdot 1,26 \cdot ((273+85) - (273+70) - (273+70) \cdot \ln \frac{358}{343}) = 201,6 \text{ кДж}$$

- з аспіраційним повітрям:

$$E_{ас.возд.} = 938 \cdot [ (68 - 60) - (273+40) \left( \frac{60}{273+40} - \frac{68}{273+45} \right) ] = 2889 \text{ кДж},$$

де 60 кДж/кг – ентальпія аспіраційного вологого повітря при 40 °С при відносній вологості 60 %;

68 кДж/кг - ентальпія аспіраційного вологого повітря при 45 °С при відносній вологості 60 %.

Загальний потік ексергії, що виходить з гуркота:

$$E_{\text{рас}} = E_{\text{гр}} + E_{\text{рег}} + E_{\text{ас.возд}} = 45 + 201,6 + 2889 = 3135,6 \text{ кДж.}$$

Втрати:

$$E_{\text{пот}} = 6098,7 - 3135,6 = 2963,1 \text{ кДж.}$$

Ексергетичний ККД:

$$\eta_e = ((6098,7 - 2963,1) / 6098,7) = 51,4 \text{ \%}.$$

## 5. Охолодження

Прихід ексергії:

- з гранульованим продуктом з гуркота:

$$E_{\text{гр}} = 1020,41,81 \cdot 1,26 \cdot ((273+65) - (273+45) - (273+45) \cdot \ln \frac{338}{318}) = 776,6 \text{ кДж}$$

- з охолоджуючим повітрям:

$$E_{\text{охл.возд.}} = 1530,62 \cdot [ (68 - 33) - (273+15) \left( \frac{68}{273+45} - \frac{33}{273+15} \right) ] = 10010,3 \text{ кДж,}$$

де 33 кДж/кг – ентальпія аспіраційного вологого повітря при 15 °С при відносній вологості 60 %;

68 кДж/кг - ентальпія аспіраційного вологого повітря при 45 °С при відносній вологості 60 %.

Загальний потік ексергії, що приходить в охолоджувач:

$$E_{\text{пр}} = E_{\text{гр}} + E_{\text{охл.возд}} = 776,6 + 10010,3 = 10426,9 \text{ кДж.}$$

Витрата ексергії :

- з гранульованим продуктом з охолоджувача:

$$E_{\text{гр}} = 1020,41,81 \cdot 1,26 \cdot ((273+65) - (273+45) - (273+45) \cdot \ln \frac{338}{318}) = 776,6 \text{ кДж}$$

- з відпрацьованим охолоджуваним повітрям:

$$E_{\text{охл.возд.}} = 1530,62 \cdot [ (68 - 60) - (273+40) \left( \frac{68}{273+45} - \frac{60}{273+40} \right) ] = 1653,1 \text{ кДж,}$$

де 60 кДж/кг – ентальпія аспіраційного вологого повітря при 40 °С при відносній вологості 60 %;

68 кДж/кг - ентальпія аспіраційного вологого повітря при 45 °С при відносній вологості 60 %.

Загальний потік ексергії, що виходить з охолоджувача:

$$E_{\text{рас}} = E_{\text{гр}} + E_{\text{охл.возд}} = 776,6 + 1653,1 = 2429,7 \text{ кДж.}$$

Втрати:

$$E_{\text{пот}} = 10426,9 - 2429,7 = 7997,2 \text{ кДж.}$$

Ексергетичний ККД:

$$\eta_e = ((10426,9 - 7997,2) / 10426,9) = 23,3 \%$$

Результати розрахунків за статтями ексергетичного балансу і значень ексергетичного ККД для кожної зі стадій технологічного процесу наведені в таблиці 5.11 (розділ 5).

## Додаток Д

### Д.1 Розрахунок еколого-економічного ефекту при виробництві і застосуванні екологічно доцільних добрив на основі фосфоритів українських родовищ та гумату натрію

З метою оцінки доцільності впровадження та застосування в практиці агрохімічних прийомів і технологій у цілому, необхідно з енергоекономічних позицій встановити кількісну оцінку їхньої біоенергетичної ефективності [1-5].

Оцінку біоенергетичної ефективності розроблених добрив визначали за критеріями [6] відповідно до наступних рівнянь:

$$\eta_1 = \frac{V_{fi}}{Q_f}, \quad (\text{Д.1})$$

$$\eta_2 = \frac{V_f}{Q_f}, \quad (\text{Д.2})$$

де  $\eta_1$  – відношення енергії, яка отримана в господарсько-цінній частині врожаю ( $V_{fi}$ ) до витраченої сукупної енергії ( $Q_f$ ) на виробництво  $f$ -ського виду продукції рослинництва, відносні одиниці;

$\eta_2$  – відношення енергії, яка отримана в господарсько-цінній частині врожаю до побічної продукції ( $V_f$ ), до витраченої сукупної енергії ( $Q_f$ ), відносні одиниці [6].

Значення  $Q_f$  визначається за формулою (9.3):

$$Q_f = Q_{1f} + Q_{2f} + Q_{3f} + Q_{4f} + Q_{5f}. \quad (\text{Д.3})$$

Окремі види витрат ( $Q_{1f} \dots Q_{5f}$ ) розраховують за методиками, які викладені в [6].

$V_{fi}$  і  $V_f$  можуть бути визначені за таблицями, які наведено в [7].



Критерії  $\eta_1$  й  $\eta_2$  показують, у скільки разів енергія, що міститься у врожаї сільськогосподарських культур, більше енергії, яка вкладена в технологічний процес оброблення та збирання цих культур.

З енергетичної точки зору технологія вважається ефективною, якщо при планованому рівні врожайності сільськогосподарської культури забезпечується умова  $V_f > Q_f$  та  $\eta_1 > 1,0$ . Припустимо вважати технологічний процес ефективним, якщо  $\eta_1 < 1,0$ , а  $\eta_2 > 1,0$  [7].

Аналіз залежностей (Д.1 – Д.3) та [6, табл. 24] показує суттєву залежність коефіцієнта енергетичної ефективності ( $\eta_{ee}$ ) при вирощуванні кукурудзи від енергоємності добрив. Знижуючи енергоємність добрив у знаменнику формул (Д.1) та (Д.2), навіть при інших рівних витратах поновлюваної та непоновлюємої енергії, можна підвищити значення  $\eta_1$  та  $\eta_2$ .

Розглядаючи залежність (3) для випадку вирощування зеленої маси кукурудзи за інтенсивною технологією науково-дослідного інституту кукурудзи, застосуємо дані наших досліджень [6, табл. 23]. З метою спрощення розрахунків, агротехніка, гербіциди та насіння в досліджуваному (I) і порівнювальному (II) варіантах не змінювались. В порівнювальному варіанті вносилося 30 тонн органічних добрив та мінеральні у кількості  $N_{90}P_{80}K_{60}$ . У досліджуваному варіанті вносилося добриво «гуміагрофоска» у дозі  $P_{84}$ . Склад добрива  $N_1P_{18}K_5$  і 2 % гумату натрію. Результати розрахунку енергетичної структури за двома варіантами наведені у таблиці Д.1.

Таблиця Д.1 – Порівняльна енергетична структура варіантів при вирощуванні кукурудзи на силос на 1 га посіву

Показники	Фізичні одиниці	Енергоємність, МДж	
		Варіант I	Варіант II
1	2	3	4
Витрачено			
Механізми, кг	56,5	4262	4262
Паливо, кг:	224,6	11920	11920
Бензин	43,9	2393	2393
дизельне	180,6	9527	9527

Кінець таблиці Д.1

1	2	3	4
Електроенергія, кВт-год	2	24	24
Добрива, кг:	-	14357	1705,06
органічні	30000 (12,8)	5039	21,76
мінеральні, в т. ч.	230 (112)	9318	1683,3
азотні	90 (5)	7812	434
фосфорні	80 (84)	1008	1058,4
калійні	60 (23)	498	190,9
Пестициди, кг:	12,8	5371	5371
гербіциди	12,8	5371	5371
Насіння, кг	15	341	341
Праця людини, люд.-год	17,2	1042	1042
Разом	-	37317	24665,06

Примітка: в дужках вказані дані за другим варіантом (розділ 6). Гумат натрію для застосування розраховувався у кількості 2 % від маси мінеральних добрив і енергоємності торфогноєвого компосту.

### Одержано:

За першим варіантом:

Врожай зеленої маси кукурудзи - 25000 кг з га [6],

Енергоємність зеленої маси 1 кг кукурудзи становить 4,098 МДж [6].

Енергоємність урожаю зеленої маси кукурудзи становить:

$$4,098 \text{ МДж} \cdot 25000 \text{ кг} = 102459 \text{ МДж};$$

$$\eta_{ee} = 102459 / 37317 = 2,75.$$

За другим варіантом:

Врожай зеленої маси кукурудзи - 28800 кг з 1 га (розділ 6).

Енергоємність зеленої маси 1 кг кукурудзи становить 4,098 МДж, отже, енергоємність урожаю зеленої маси кукурудзи становить:

$$4,098 \text{ МДж} \cdot 28800 \text{ кг} = 118022,4 \text{ МДж};$$

$$\eta_{ee} = 118022,4 / 24665,06 = 4,785.$$

Таким чином, застосування ОМД обумовило значне зменшення загальної кількості мінеральних добрив для вирощування такої ж кількості врожаю. Мінеральна частина ОМД за другим варіантом складає 48,7 % від першого варіанту, а, в цілому, кількість ОМД від загальної кількості органічних і мінеральних добрив першого варіанту – 0,41 %. У відповідності з [6], технологія набуває ознак ресурсо-енергозберігаючої, навіть при зменшенні кількості добрив більш ніж на 5 %. Це дозволяє розглядати запропоноване технічне рішення з виробництва і застосування органо-мінеральних добрив на основі фосфоритів українських родовищ та гумату натрію в якості ресурсо-енергозберігаючої технології вирощування сільськогосподарських культур.

Такий підхід щодо внесення в ґрунти помірних доз нетрадиційних композицій органічних та мінеральних добрив, за даними ННЦ «Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О.Н. Соколовського» УААН [8], дозволяє не тільки підтримувати енергетичну ємність ґрунту, але й створювати її запас.

## **Д.2 Розрахунок очікуваного економічного ефекту від впровадження в агропромислове виробництво нових видів органо-мінеральних добрив**

Класична схема внесення органічних та мінеральних добрив (базова технологія) вже довгий час використовується в агропромисловому виробництві для відтворення родючості ґрунту [9].

На основі виконаних технологічних і агрохімічних досліджень пропонується удосконалити склад внесених добрив (нова технологія) за рахунок модифікування фосфоритів та інших туків гуматами (розділ 4).

Очікуваний економічний ефект визначається за формулою:

$$E^1 = (Z_6 - Z_n) A,$$

де  $Z_6$  – змінні витрати (витрати на сировину та теплоенергоресурси) у базовій технології ;

$Z_n$  – змінні витрати (витрати на сировину та теплоенергоресурси) у новій технології ;

A – обсяг виробництва.

Для розрахунку очікуваного економічного ефекту введемо допущення щодо змінності тільки тієї частини собівартості продукції (добрива), яка використовується при вирощуванні сільськогосподарської продукції (наприклад, зеленої маси кукурудзи).

Таблиця Д.2 – Витрати добрив на 1 га при застосуванні базової технології

Вид добрива	Кількість, кг					Всього добрива	Ціна добрива, грн/га
	Органіка	Азот, N <sub>90</sub>	Фосфор, P <sub>80</sub>	Калій, K <sub>60</sub>	Інші складові		
Гній	30000					30000	1800
Сечовина		72,74			85,39	158,13	229,29
Амофос		17,26	80		59,61	156,87	276,09
Хлорид калію				100		100	70,7

Примітка: вартість органіки прийнята 60 грн/т; сечовини 1450 грн/т [11]; амофосу 1760 грн/т [11]; калій хлориду 140 \$/т [12]

Таким чином, загальна вартість добрив при внесенні за базовою технологією становить (органіка + мінеральна частина) 2376,08 грн/га в цінах 2007 року.

За новою технологією, розробленою нами, яка ґрунтується на внесенні гранульованого фосфориту з добавкою гумату натрію, в якості сировини добрива застосовується торф, натрій гідроксид, амоній сульфат та порошкоподібний фосфорит.

Таблиця Д.3 – Витрати добрив на 1 га при застосуванні нової технології

Вид сировини	Складові добрива ,кг					Всього добрива, кг	Вартість добрива, грн./га
	Органіка, 2 %	Азот, N <sub>5</sub>	Фосфор, P <sub>84</sub>	Калій, K <sub>22</sub>	Інші складові		
Торф, 60 % вологості	10,2				57,2	67,9	3,4
Натрій гідроксид	3,6					3,6	21,6
Амоній сульфат		25				25	14,63
Фосфорит			84	22,3	368,2	474,5	134,19

Примітки:

1. Вартість органіки торфу прийнята 50 грн/т; натрій гідроксиду 6 грн/кг [13].
2. Амоній сульфату 585 грн/т [301].
3. Фосфориту 56 \$/т [14].
4. В розрахунках прийнято 25 % вміст гумату у сухій речовині суміші торфу та натрій гідроксиду і 10 % кількість натрій гідроксиду у гуматі натрію.
5. Вміст K<sub>2</sub>O у фосфориті, що застосовувався, складав 4,7 %.

Враховуючи, що середній річний обсяг посівних площ кукурудзи в Україні становить близько 2 млн га на рік (А) [6], очікуваний економічний ефект становить:

$$E^1 = (2376,08 - 149,86) \cdot 2000000 = 4,452 \text{ млрд грн.}$$

Або без урахування органічної складової:

$$E^1 = (576,08 - 149,86) \cdot 2000000 = 852 \text{ млн грн.}$$

Необхідно зазначити, що для упровадження нової технології потрібні певні капітальні вкладення. Враховуючи це, економічний ефект удосконаленої технології складе:

$$E = E^1 - K_B$$

де  $E^1$  – очікуваний економічний ефект, грн;

$K_B$  – капітальні вкладення, грн:

- на дообладнання (за попередніми розрахунками, 2300000,0 грн;

- на наукові роботи (250000,0 грн).

$$K_3 = 2,3 + 0,25 = 2,55 \text{ млн грн.}$$

Таким чином, економічний ефект удосконаленої технології складе:

$$E = 4,452 \text{ млрд} - 2,55 \text{ млн} = 4,45 \text{ млрд. грн на рік.}$$

Термін окупності:

$$T = \frac{K_B}{E} = \frac{2,55 \cdot 10^6}{4,45427 \cdot 10^9} = 5,7 \cdot 10^{-5} \text{ років.}$$

Виходячи з незначного терміну окупності означеного технічного рішення, розробку доцільно вважати перспективною.

### **СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ:**

1. Тараріко, Ю. О. Енергетична оцінка систем землеробства і технологій вирощування сільськогосподарських культур : методичні рекомендації / Ю. О. Тараріко, О. С. Несмашна, Л. Д. Глущенко. – К. : Нора-принт, 2001. – 60 с.
2. Волобуев, В. Р. Некоторые вопросы энергетики почвообразования. – М. : Почвоведение, 1958. – № 7 – С. 18-25.
3. Волобуев, В. Р. Агроэнергетика – актуальная научная и практическая проблема. – М. : Почвоведение, 1979. – № 10 – С. 5-13.
4. Циков, В. С. Оцінка біоенергетичної ефективності технологій вирощування кукурудзи на кормові цілі / В. С. Циков, В. Х. Ківер, С. С. Бакай // Вісник аграрної

науки. – 1986. - № 8. – с. 77-79.

5. Фокин, А. Д. Две важные функции органического вещества почвы // Земледелие. – 1989. - № 2. – С. 41-44.

6. Медведовський, О. К. Енергетичний аналіз інтенсивних технологій в сільськогосподарському виробництві / О. К. Медведовський, П. І. Іваненко. – К. : Урожай, 1988. – 208 с.

7. Методика биоэнергетической оценки технологий производства продукции растениеводства / Е. И. Базаров, Е. В. Глинка, Д. А. Мамонтова и др. – М. : Минсельхоз СССР, 1983. – 44 с. – 38 с.

8. Шедей, Л. О. Енергопотенціал чорнозему опідзоленого за традиційної, органічної і ресурсозберезувальної систем землеробства / Л. О. Шедей, Н. Г. Шевченко / Агрохімія і ґрунтознавство : Міжвідомчий тематичний збірник. - книга 3. – Харків, 2006. – С. 161–163.

9. Стан земельних ресурсів в Україні: проблеми, шляхи вирішення : збірник доповідей // Всеукраїнська науково-практична конференція. - К. : Центр екологічної освіти та інформації, 2001. – 284 с.

10. Методика определения годового экономического эффекта от создания и внедрения новой техники, изобретений и рационализаторских предложений в химической промышленности // Мин. хим. пром. СССР. – М., 1978. – 117 с.

11. Химия Украины. – 16 - 28 февраля 2007. – № 4 (178). – С. 52.

12. Химия Украины. – 16 - 31 января 2007. – № 2 (176). – С. 50.

13. Каталог химических реактивов. – Донецк : Синбиас, 2006. – С. 37.

14. Химия Украины. – 16 - 28 февраля 2007. - № 4 (178). – С. 21.

## Додаток Е

### Розрахунок очікуваного економічного ефекту від впровадження у промислове виробництво екологічно доцільних органо-мінеральних добрив

У проведених дослідах (розділ 4) для одержання добрив, що містять гумат натрію, використовувалась суспензія, вологість якої 82,5 %  $H_2O$ . У сухому залишку суспензії вміст гумату прийнятий за 50 %. (Реально цей показник коливався від 48,4 % до 62 %).

При випуску амофосу складом N – 10,8 % і  $P_2O_5$  – 52 % з додаванням  $1,5 \pm 0,2$  % гумату натрію та в умовах збереження всіх існуючих видаткових норм одержуємо продукт, що містить N – 10,6 % і  $P_2O_5$  – 51,1 %.

При випуску NPK - добрива за рецептурою марки 15:15:15 з додаванням гумату натрію одержуємо добриво марки 14,7:14,7:14,7. Теоретично можливе одержання з гуматами добрива марки 15:15:15, однак для цього переважно використовується гумат калію (ця пропозиція вимагає проведення окремого дослідження).

#### Е.1 Вихідні дані для розрахунку економічного ефекту від впровадження технології

Таблиця Е.1 – Вихідні дані для розрахунку економічного ефекту

№ п/п	Найменування показника	Од. вим.	Значення показника
1	2	3	4
1	Видаткові норми одержання баластового гумата натрію на 1 тону продукту:		
1.1	Торф сухий 15 % зольності	т	0,16
1.2	Каустична сода 100 % NaOH	т	0,015
1.3	Вода	т	0,825
2	Збільшення маси готового продукту при додаванні гумату	%	1,8



Кінець таблиці Е.1

1	2	3	4
3	Ціна амофосу	грн/т	1500*
4	Ціна NPK-добрив марки 15:15:15	грн/т	1117*
5	Ціна гранульованого амонізованого суперфосфату	грн/т	550*
6	Обсяг виробництва добрив	т/рік	100000

\*вартість амофосу - 1500 грн/т, NPK добрива марки 15:15:15- 1117 грн/т, гранульованого амонізованого суперфосфату 550 грн/т [1].

## Е.2 Розрахунок економічного ефекту від впровадження технології

Таблиця Е.2 – Розрахунок економічного ефекту

Розрахунок собівартості виробництва гумату натрію (на 1 тонну)						
№ п/п	Найменування витрат	Од. изм.	Кількість	Ціна, грн.	Сума, грн.	Примітка
	Сировина:					
1	Торф сухий 15 % зольності	т	0,16	40,00	6,40	
2	Каустична сода 100 % NaOH	т	0,015	3900,00	58,50	
3	Вода	т	0,825	0,28065	0,23	
4	РАЗОМ:				65,13	
6	Заробітна плата персоналу	грн			1,20	
7	Відрахування на соц. страхування	грн			0,40	
8	Загальвиробничі витрати	грн			-	Дана технологія розглядається як складова частина технології виробництва добрив.
9	УСЬОГО собівартість виробництва				70,06	СС <sub>доб</sub>

Економічний ефект при впровадженні пропонованої технології полягає в одержанні додаткового прибутку за незначними додатковими витратами.

Розрахунок економічного ефекту зроблено на прикладах виробництва амофосу, NPK-добрив марки 15:15:15 і гранульованого амонізованого суперфосфату з добавками гумату натрію. За своїми основними властивостями одержуваний продукт ідентичний вихідним добривам, тому для розрахунку використаємо ціни відповідних добрив.

З огляду на те, що пропонована добавка збільшує масу виробленого продукту на 1,8 %, одержуємо 0,018 т додаткового готового продукту ( $A_{\text{доп}}$ ) на 1 тону добрив. Норма добавки ( $H_{\text{доб}}$ ) – 0,1 т гумату натрію на 1 т добрив. За обсягом виробництва добрив ( $A_{\text{рік}}$ ) 100 тис. т у рік очікуваний додатковий річний дохід ( $D_{\text{доп}}$ ) і очікуваний додатковий річний прибуток ( $P_{\text{доп}}$ ) складуть:

#### При виробництві амофосу

$$D_{\text{доп}} = A_{\text{доп}} \cdot A_{\text{рік}} \cdot C_{\text{ам}} = 0,018 \cdot 100000 \cdot 1500 = 2700000 \text{ грн,}$$

$$P_{\text{доп}} = D_{\text{доп}} - H_{\text{доб}} \cdot A_{\text{рік}} \cdot C_{\text{доб}} = 2700000 - 0,1 \cdot 100000 \cdot 70,06 = 1999400 \text{ грн.}$$

#### При виробництві NPK-добрив марки 15:15:15

$$D_{\text{доп}} = A_{\text{доп}} \cdot A_{\text{рік}} \cdot C_{\text{NPK}} = 0,018 \cdot 100000 \cdot 1117 = 2010600 \text{ грн,}$$

$$P_{\text{доп}} = D_{\text{доп}} - H_{\text{доб}} \cdot A_{\text{рік}} \cdot C_{\text{доб}} = 2010600 - 0,1 \cdot 100000 \cdot 70,06 = 1310000 \text{ грн.}$$

Ціни добрив узяті за умов постачання від 500 до 1000 тонн.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ:

1. Химия Украины. – 16 - 28 февраля 2007. – № 4 (178). – С. 52.

**Додаток Ж**  
**Розробка НТД на організацію виробництва суперфосфату**  
**із закордонного фосфориту**

Добриво суперфосфат гранульований амонізований пропонується для сільського господарства і роздрібної торгівлі в якості азотно-фосфорного мінерального добрива для безпосереднього внесення в ґрунт.

**Ж.1 Загальні відомості добрива суперфосфат**

Назва речовини за Женевською номенклатурою – Суперфосфат амонізований. Форма випуску промислового продукту – гранульований продукт. Ступінь чистоти речовини представлено в таблиці Ж.1.

Таблиця Ж.1 – Ступінь чистоти суперфосфату амонізованого

№ п/п	Найменування компонентів	Вміст, %
1	2	3
1	Вміст загальних фосфатів в перерахунку на $P_2O_5$ заг	16,6
2	Вміст засвоєних фосфатів в перерахунку на $P_2O_5$ засв	16,3
3	Вміст амонійного азоту (N)	4,3
4	Вміст сполук кальцію в перерахунку на CaO	26,9
5	Вміст сполук заліза в перерахунку на $Fe_2O_3$	0,06
6	Вміст сполук алюмінію в перерахунку на $Al_2O_3$	0,28
7	Вміст сульфатного сульфуру в перерахунку на $SO_3$	30,0
8	Вміст води	1,0
9	Вміст сполук силіцію в перерахунку на $SiO_2$	2,1
10	Вміст флуористих сполук в перерахунку на $F_{заг}$	1,98
11	Вміст сполук магнію в перерахунку на $Mg_{заг}$	0,07
12	Вміст водорозчинних сполук магнію в перерахунку на $Mg_{в.р.}$	0,005
13	Вміст сполук натрію в перерахунку на $Na_2O_{заг}$	0,89
14	Вміст водорозчинних сполук натрію в перерахунку на $Na_2O_{в.р.}$	0,08
15	Вміст сполук калію в перерахунку на $K_2O_{заг}$	0,03
16	Вміст водорозчинних сполук калію в перерахунку на $K_2O_{в.р.}$	0,003

1	2	3
17	Вміст сполук кадмію в перерахунку на $Cd_{заг}$	$13 * 10^{-4}$
18	Вміст сполук плюмбуму в перерахунку на $Pb_{заг}$	менше $1 * 10^{-4}$
19	Вміст сполук арсену в перерахунку на $As_{заг}$	$2,2 * 10^{-4}$
20	Вміст сполук купруму в перерахунку на $Cu_{заг}$	$4,8 * 10^{-4}$
21	Вміст водорозчинних сполук купруму в перерахунку на $Cu_{в.р.}$	$0,6 * 10^{-4}$
22	Вміст сполук цинку в перерахунку на $Zn_{заг}$	0,01
23	Вміст водорозчинних сполук цинку в перерахунку на $Zn_{в.р.}$	$0,3 * 10^{-4}$
24	Вміст сполук нікелю в перерахунку на $Ni_{заг}$	$1 * 10^{-3}$
25	Вміст водорозчинних сполук нікелю в перерахунку на $Ni_{в.р.}$	$1,1 * 10^{-5}$
26	Вміст сполук кобальту в перерахунку на $Co_{заг}$	$0,5 * 10^{-3}$
27	Вміст водорозчинних сполук кобальту в перерахунку на $Co_{в.р.}$	$1,1 * 10^{-5}$
28	Вміст сполук мангану в перерахунку на $Mn_{заг}$	$1 * 10^{-3}$
29	Вміст водорозчинних сполук мангану в перерахунку на $Mn_{в.р.}$	$0,4 * 10^{-3}$
30	Вміст сполук хрому в перерахунку на $Cr_{заг}$	$1,3 * 10^{-2}$
31	Вміст водорозчинних з'єднань хрому в перерахунку на $Cr_{в.р.}$	$0,4 * 10^{-4}$
32	Вміст сполук стронцію в перерахунку на $Sr_{заг}$	$1,8 * 10^{-2}$
33	Вміст водорозчинних сполук стронцію в перерахунку на $Sr_{в.р.}$	$1,5 * 10^{-3}$
34	Вміст сполук гідраргірису в перерахунку на $Hg_{заг}$	$0,7 * 10^{-5}$

### Ж.2 Фізико-хімічні властивості суперфосфату:

- 1) Агрегатний стан (20 °С, 0,1 МПа) – гранульований продукт;
- 2) Колір – світло-коричневий і темно-коричневий;
- 3) Запах – злегка специфічний запах фосфатної сировини;
- 4) рН 10 % водної суспензії – 7,9;
- 5) Температура (точка) плавлення – не встановлена;
- 6) Розчинність (% мас.) у воді – 4,5 %; в ацетоні – не розчинний;
- 7) Коефіцієнт розподілу октанол-вода – показник не має сенсу для досліджуваної групи речовин;

- 8) Густина – 2,5 г/см<sup>3</sup>;
- 9) Пружність пари, мм рт. ст. – продукт не утворює летючої пари;
- 10) Летючість, мг/м<sup>3</sup> при температурі 20 °С – продукт нелеткий;
- 11) Переважна форма вмісту в повітряному середовищі (пари, аерозолі, сума пари і аерозолів) – пил;
- 12) Здатність речовин до гідролізу, полімеризації, окисненню, деструкції і ін. за стандартних умов виробництва і зберігання – амонізований суперфосфат зберігає свої властивості за стандартних умов використання, зберігання, транспортування, гідролітично стійкий, хімічно інертний;
- 13) Стійкість при зберіганні – стійкий, термін зберігання - не обмежений.

### **Ж.3 Характеристика об'єкту стандартизації добрива суперфосфат**

Суперфосфат гранульований амонізований одержують розкладом закордонних фосфоритів сульфатною кислотою або сумішшю сульфатної і фосфатної кислот. Нейтралізація вільної кислотності при виробництві амонізованого суперфосфату здійснюється аміачною водою, а при виробництві марок «А» і «Б» – подрібненим фосфоритом, крейдою або вапняком з подальшою грануляцією і сушкою продукту топковими газами, що мають первинну температуру 700÷800 °С.

ТУ розповсюджуються на суперфосфат гранульований амонізований, а також на марки «А» і «Б» без добавок і з добавкою одного з мікроелементів (бору, мангану, молібдену і цинку) або їх композиції. Найменування мікроелемента і його масова частка в суперфосфаті гранульованому визначається конкретним замовленням.

Вимоги ТУ розповсюджуються на підприємства, які функціонують на території України, здійснюють виробництво, транспортування, зберігання і споживання мінеральних добрив.

Суперфосфат гранульований амонізований, марок «А» і «Б», за фізико-хімічними показниками повинен відповідати вимогам і нормам, які вказані в таблиці Ж.2.

Таблиця Ж.2 – Фізико-хімічні показники добрива

Найменування показників і одиниць вимірювання	Норма для марки			
	Амонізований		А	Б
	вищий сорт	перший сорт		
1	2	3	4	5
1 Масова частка фосфатів, що засвоюються, в перерахунку на $P_2O_5$ %, не менше	17	16	17	16
2 Масова частка вільної кислоти в перерахунку на $P_2O_5$ , %, не більше	3	3	3	3
3 Масова частка загального нітрогену, %, не менше	3	2	-	-
4 Масова частка води, %, не більше	3	3	3	3
5 Масова частка кадмію, мг/кг не більше	10	10	10	10
6 Масова частка плюмбуму, мг/кг не більше	15	15	15	15
7 Масова частка арсену, мг/кг, не більше	6	6	6	6
8 Масова частка бору (В) % не менше	0,1	0,1	0,1	0,1
9 Масова частка мангану, (Mn)%, не менше	0,1	0,1	0,1	0,1
10 Масова частка молібдену (Mo), %, не менше	0,05	0,05	0,05	0,05
11 Масова частка цинку (Zn), %, не менше	0,1	0,1	0,1	0,1
12 Гранулометричний склад: масова частка гранул розміром: менше 1 мм, %, не більше	6	6	6	6
від 1 до 4 мм, %, не менше	82	82	82	82
більше 6 мм, %	0	0	0	0
Для роздрібної торгівлі	Повністю проходить через сито з сіткою № 6 за ГОСТ 3826			

Кінець таблиці Ж.2

1	2	3	4	5
13 Статична міцність гранул, МПа (кгс/см <sup>2</sup> ), не менше	2 (20)	2 (20)	2 (20)	2 (20)
14 Розсипчастість, %	100	100	100	100
15 Ефективна питома активність природних радіонуклідів, Бк/кг, не більше	1850			

Примітка. Масова частка мікроелементів нормується і контролюється, якщо дані показники обумовлені в договорі на поставку.

Характеристика вибухопожежних властивостей за ГОСТ 12.1.044-89 – амонізований суперфосфат відноситься до групи «негорючі». При взаємодії з водою, киснем повітря і іншими речовинами не горить і не вибухає. Диму не утворює.

Суперфосфат гранульований амонізований, марок «А» і «Б», – пожежо-вибухобезпечний. Суперфосфат амонізований відноситься до IV класу небезпеки.

Суперфосфат гранульований амонізований – речовина хімічно стійка, не втрачає своїх споживчих властивостей після закінчення терміну зберігання, за втратою розсипчастості суперфосфат піддають подрібненню і вносять в ґрунт.

Суперфосфат гранульований амонізований може складуватись насипом в закритих приміщеннях.

Суперфосфат гранульований амонізований пройшов повний цикл державних випробувань і дозволений до використання в Україні.

Добриво «СУПЕРФОСФАТ ГРАНУЛИРОВАННЫЙ ИЗ ЗАРУБЕЖНОГО ФОСФОРИТА» за ТУ У 24.1 –14005076.065 пройшло державну реєстрацію в Укрдержхімкомісії Міністерства екології і природних ресурсів України (Посвідчення про державну реєстрацію серія А № 00737).

## Додаток К



ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор з виробництва  
ПАТ «СУМИХІМПРОМ»

В.М. Волков

12 2014р.

## АКТ

впровадження технології амонізованого суперфосфату  
на основі алжирського фосфориту марок В і Д.

Цей акт складений комісією з представників ПАТ «Сумхімпром» - заступника директора з виробництва - начальника ВТВ Денщикова О.В., заступника начальника ВТВ Шкарупи С. П. та ДП «Сумський держ НДІ «МІНДІП» - директора Вакала С.В., вченого секретаря Белькевич І.А. в тому, що у відповідності з госпрозрахунковим договором № 75-03 в період з 15.07.2003 р. по 18.07.2003 р. в суперфосфатному цеху ПАТ «Сумхімпром» вперше у вітчизняній практиці впроваджена технологія амонізованого суперфосфату на основі алжирського фосфориту марок В і Д, що розроблена в ДП «Сумський держ НДІ «МІНДІП».

Необхідність розробки і впровадження технології визначалась відсутністю на Україні фосфоровмісної сировини для виробництва мінеральних добрив, які необхідні для підвищення родючості ґрунтів і збільшення врожайності сільськогосподарських культур.

При проведенні промислових випробувань отримання амонізованого суперфосфату на основі алжирського фосфориту марки В була виконана апробація ряду технологічних завдань, які неможливо було змоделювати в лабораторних умовах.

За поточними аналізами в ході випробувань фактичні характеристики сировини, що надійшла на підприємство, були наступні:  $P_2O_{5\text{заг.}}$ -(31,6-31,8) %,  $CaO$ -(52,18-52,2)%,  $MgO$ -(0,75-0,89)%,  $CO_2$ -(3,9-4,4)%, F-(2,8-3,4)%.

Як показала обробка результатів випробувань, нормалізація умов грануляції була досягнута тільки при подачі 910 кг 100%  $H_2SO_4$  на 1 т фосфориту.

Т.ч. було підтверджено, що витратна норма 910 кг 100%  $H_2SO_4$  на 1 т фосфориту, забезпечує отримання готового продукту з нормативним значенням  $P_2O_{5\text{засв.}}$  не менше 16 % і що вказана норма сульфатної кислоти



дозволяє одержувати продукт незалежно від значення  $P_2O_{5\text{засв.}}$  в початковому фосфориті. В той же час, при збільшенні витрати сульфатної кислоти монотонно знижується вміст  $P_2O_{5\text{заг.}}$ , хоча при цьому зростає вміст  $P_2O_{5\text{в.р.}}$ .

Всього було перероблено 8856 т алжирського фосфориту марки «В» ( $P_2O_5$  - 31,6%), при цьому одержано 14100 т добрива в натурі, у тому числі 2291 т (в перерахунку на 100%  $P_2O_{5\text{засв.}}$ ) і 410 т N в амонійній формі.

Склад готової продукції, що одержано з фосфориту марки «В», коливався в наступних межах:

- масова частка $P_2O_5$ заг.	16,8 - 17,3 %
- масова частка $P_2O_5$ засв.	15,8 - 16,4 %
- масова частка $H_2SO_4$ вільн.	1,8 - 3 %
- масова частка азоту N	2 - 4 %
- масова частка $H_2O$	1,8 - 2,0 %
Статична міцність гранул	4,0 - 6,8 МПа

На підставі накопиченого промислового досвіду переробки алжирського фосфориту марки «В» і додаткових лабораторних досліджень були запропоновані норми ведення технологічного режиму за умов використання алжирського фосфориту марки «Д» ( $P_2O_5$  заг.- 29,5%).

Визначено, що на відміну від встановлених норм для фосфориту марки «В» для переробки фосфориту марки «Д» раціонально здійснювати при нормі дозування сульфатної кислоти 800 - 850 кг  $H_2SO_4$ /т фосфориту, себто зменшити, т.я. у фосфориті марки «Д» менший вміст  $P_2O_5$ .

Для стабілізації роботи цеху було також рекомендовано вести технологічний процес розкладу в стабільному дигідратному режимі, що дозволило запобігти можливості кристалізації пульпи в трубопроводах.

За період промислових випробувань перероблено 7098т фосфориту марки «Д», одержано суперфосфату амонізованого (в перерахунку на 100 %  $P_2O_{5\text{засв.}}$ ) 1894 т.

Типові характеристики суперфосфату амонізованого, що одержано на основі фосфориту марки «Д»:

- масова частка $P_2O_5$ заг. у продукті	16,8 - 17,5 %
- масова частка $P_2O_5$ засв в продукті	15,8 - 16,4 %
- масова частка $H_2SO_4$ вільн. у продукті	до 2,5 %
- масова частка азоту в продукті	2 - 3 %



## Додаток Л



ЗАТВЕРДЖУЮ

директор з виробництва  
ПАТ «СУМИХІМПРОМ»

В.М. Волков

07 20 15р.

## АКТ

## впровадження технології NPK добрива марки 6:11:11

Цей акт складений комісією з представників ПАТ «Суміхімпром» - заступника директора з виробництва - начальника ВТВ Денщикова О.В., заступника начальника ВТВ Шкарупи С. П. та ДП «Сумський держ НДІ «МІНДІП» - директора Вакала С.В., вченого секретаря Белькевич І.А. в тому, що у відповідності з госпрозрахунковим договором № 36-05 в період з 8 по 16 серпня 2005 р. впроваджена технологія складного NPK-добрива на основі алжирського фосфориту без застосування фосфатної кислоти, що розроблена в ДП «Сумський держ НДІ «МІНДІП».

Реалізацію процесу одержання NPK-добрива марки 6:11:11 здійснювали на 1 технологічній лінії суперфосфатного цеху ПАТ «Суміхімпром». Перед випробуваннями технологічна лінія була дообладнана шнеком передачі матеріалу з СГБ на елеватор і шнеком передачі пилу із циклону на скребковий конвеєр. Крім того, сульфатну кислоту для приготування NPK-пульпи подавали в рівчак між реакторами.

У ході випробувань використовувалась наступна сировина:

- Фосфорит сірійський:  $P_2O_5$ - 29,3 (29, 2- 29,4) %,  $SO_3$  -0,95%,  $CaO$ -47,8%.
- Кислота сульфатна технічна:
 

$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1,618-1,694,
$H_2SO_4$ ,%	71-73,9,
- Калію хлорид -  $K_2O$  - 60 %,
- Аміачна вода -  $NH_3$  - 23,7 (23-23,9) %.

У період випробувань санітарною лабораторією оцінено ефективність роботи газоочисних установок при роботі цеху. Було встановлене наступне:

- ефективність пилоуловлення в циклоні при концентрації пилу на вході  $15 \text{ г/м}^3$ , становила 83 %. Уловлений пил у період випробувань нормально виводився вертикальною тічкою в додатково встановлений шнек і далі - в скребковий конвейер.

- ефективність мокрого очищення сушильних газів від  $\text{NH}_3$  становила 36 % при концентрації  $\text{NH}_3$  на вході в циклон -  $0,28 \text{ г/м}^3$ .

- концентрація  $\text{NH}_3$  у викидах після очисних споруд на стадії сушіння складала  $0,18 \text{ г/м}^3$ , а фторвмісних сполук (у перерахунку на F) -  $0,0018 \text{ г/м}^3$ .

- у газовому викиді реакторної ділянки концентрація  $\text{NH}_3$  зафіксована на рівні  $0,130 \text{ г/м}^3$ , а концентрація фторвмісних сполук (у перерахунку на F) на рівні  $0,0022 \text{ г/м}^3$ .

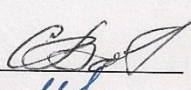

Відповідно до довідки санітарної лабораторії, встановлені для цеху нормативи по концентраціях шкідливих речовин в організованих газових викидах не перевищені.

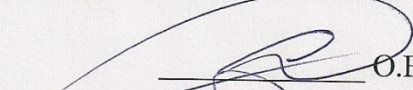
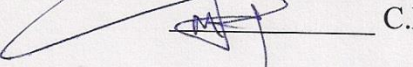
Вміст у продукті екологічно контрольованих елементів наступний: масова частка кадмію (Cd),  $\text{мг/кг P}_2\text{O}_5$  - 19,1 (2,1  $\text{мг/кг}$  продукту); масова частка арсену (As),  $\text{мг/кг P}_2\text{O}_5$  - 10,2 (1,1  $\text{мг/кг}$  продукту); масова частка свинцю (Pb),  $\text{мг/кг P}_2\text{O}_5$  - 20,0 (2,2  $\text{мг/кг}$  продукту).

За період випробувань нараблено  $\sim 1300 \pm 50$  т NPK - добрива природи, параметри якого задовольняють вимогам, які задекларовані «Програмою дослідно-промислових випробувань...». За підсумками промислових випробувань були розраховані питомі норми витрат сировини та енергоресурсів на випуск 1т NPK - добрив марки 6:11:11.

від ДП «Сумський держ НДІ «МІНДІП»

від ПАТ «Сумхімпром»

  
С.В. Вакал  
  
І.А. Белькевич

  
О.В. Деншиков  
  
С.П. Шкарупа

## Додаток М



ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор з виробництва  
ПАТ «СУМХІМПРОМ»

В.М. Волков

«6» 02 2017 р.

## АКТ

**проведення дослідно-промислових випробувань з метою  
напрацювання дослідної партії гумосульфату (сульфату)  
з добавкою препарату «Гумат натрію»**

Цей акт складений комісією з представників ПАТ «Сумхімпром» - заступника директора з виробництва - начальника ВТВ Денщикова О.В., заступника начальника ВТВ Шкарупи С. П. та ДП «Сумський держ НДІ «МІНДІП» - директора Вакала С.В., вченого секретаря Белькевич І.А. в тому, що у відповідності з госпрозрахунковим договором № 7-08, етап 5 «Наработка опытной партии суперфосфата с добавкой гумата натрия» в період 29-30 вересня 2008 р. вперше випробувана технологія одержання амонізованого суперфосфату з добавкою препарату «Гумат натрію», що розроблена в ДП «Сумський держ НДІ «МІНДІП».

На основі результатів теоретичних і експериментальних досліджень була розроблена Програма дослідно-промислових випробувань технології гумосульфату в діючому цеху амонізованого суперфосфату ПАТ «Сумхімпром». Випробування провадилися без суттєвої зміни технології амонізованого суперфосфату з забезпеченням випуску суперфосфату вмістом  $P_2O_{5засв.}$  в межах 19-19,5 %. На першому етапі одержували нейтралізовану суперфосфатну пульпу. На другому етапі в готову пульпу поступово вводили препарат гумат натрію. На третьому етапі проводилась сушка і грануляція суперфосфатної пульпи, що містить гумат натрію.

При напрацюванні дослідної партії гумосуперфосфату використана наступна сировина: фосфорити Каратау, сульфатна кислота, фосфатна кислота, що отримана із сірійських фосфоритів, і препарат «Гумат натрію». На першому етапі в реакторі Е-204-б отримували нейтралізовану суперфосфатну пульпу, що збагачена фосфатною кислотою, переробка якої в апараті СГБ забезпечить випуск суперфосфату з вмістом  $P_2O_{5засв.}$  в межах 19-19,5 %. На другому етапі в готову нейтралізовану суперфосфатну пульпу в реакторі Е-204-б вводили 5,5 т препарату "Гумат натрію". Препарат вводили поступово, протягом 2 годин 10 хв. Основні показники стимулятора росту рослин "Гумат натрію": зовнішній вигляд - порошок чорного кольору, масова частка вологи - 23,45%, масова частка гумату у перерахунку на суху речовину - 35,45 %. На третьому етапі проводили сушіння і грануляцію приготовленої суперфосфатною пульпи, яка містить гумат натрію. Процес сушіння і грануляції гумосуперфосфата проводили за параметрами технології одержання амонізованого суперфосфату.

Основні характеристики режиму грануляції та сушіння: тривалість подачі пульпи у СГБ - 10 год; об'ємна витрата пульпи - 20 м<sup>3</sup>/год; температура готового продукту - (61-72) °С.

З моменту подання в СГБ пульпи, що містить гумінові сполуки, контролювали якість готового продукту на стрічці.

Перехідний продукт протягом години відвантажували на майданчик складу готової продукції, після чого кондиційний продукт направляли в спеціальні бункери і розфасовували в мішки.

У результаті випробувань було випущено 90 т кондиційного суперфосфату з гуматом натрію і 15 т перехідного продукту.

Кондиційний продукт за основними показниками відповідає вимогам ТУ У 6-14005076.048-97 "Суперфосфат гранульований з фосфориту закордонних" марки 4:19 і містить гумат натрію.

Усереднена проба продукту з мішків була проаналізована за такими показниками: насипна щільність - 1,09 т/м<sup>3</sup>; кут природного укосу - 35 град;

гігроскопічна точка 68%; бал гігроскопічності - 5-4 (продукт слабо гігроскопічний); колір продукту - сіро-коричневий; гранульований продукт не злежується.

В ході дослідно-промислових випробувань в цеху амонізованого суперфосфату ВАТ «Сумхімпром» технології одержання гумосуперфосфату була напрацьована дослідна партія продукту наступного складу:  $P_2O_{5\text{заг}}$  - 20,31%.  $P_2O_{5\text{засв}}$  - 19,99%.  $P_2O_{5\text{в.р}}$  - 16,66%,  $P_2O_{5\text{вільн}}$  - 1,67%,  $N_{\text{амон}}$  - 3,55%,  $H_2O_{\text{заг}}$  - 2,80%, гумати 0,83 %. Статична міцність 3,38 МПа.

від ДП «Сумський держ НДІ МНДП»



С.В. Вакал.

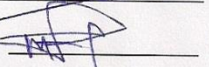


І.А. Белькевич

від ПАТ «Сумхімпром»



О.В.Денщикова



С.П. Шкарупа

## Додаток Н



ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор з виробництва

ПАТ «СУМХІМПРОМ» -

В.М. Волков

20 10 11 р.

## АКТ

**впровадження технології НРК добрива марки 14 : 14 : 14  
з використанням устаткування виробництва амофосу**

Цей акт складений комісією з представників ПАТ «Сумхімпром» - заступника директора з виробництва - начальника ВТВ Денщикова О.В., заступника начальника ВТВ Шкарупи С. П. та ДП «Сумський держ НДІ «МНДІП» - директора Вакала С.В., вченого секретаря Белькевич І.А. в тому, що у відповідності з госпрозрахунковим договором № 56-2000 в період з 7 по 11 вересня 2000 р. на обладнанні цеху амофосу ПАТ «Сумхімпром» вперше впроваджена технологія складного НРК добрива марки 14 : 14 : 14 на основі фосфориту, що розроблена в ДП «Сумський держ НДІ «МНДІП».

В якості основних видів сировини при одержанні НРК-добрива використовувалась:

- кислота фосфатна екстракційна (ЕФК), яка одержана з туніського фосфориту дигідратним методом:

$\rho$ , г/см<sup>3</sup> = 1,280-1,300; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,% = 25-26; SO<sub>3</sub>,% = 2-3.

- кислота сульфатна, гідролізна з цеху виробництва оксиду (IV) титану і промивна з ОЦСК-1:

$\rho$ , г/см<sup>3</sup> = 1,67-1,68; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,% = 72-74.

- аміак газоподібний;

- калію хлорид, ГОСТ 4568-95; марка - дрібний, сорт 1. Дрібні зерна з червоно-бурым відтінком. Масова частка K<sub>2</sub>O = 61 %, H<sub>2</sub>O = 1,0 %.

Гранулометричний склад калію хлориду, % (мас):

Розмір зерен, мм

більше 1	10,85
від 0,5 до 1	16,00
від 0,315 до 0,5	21,00



від 0,2 до 0,315	17,35
від 0,125 до 0,2	7,15
від 0,063 до 0,125	11,40
менше 0,063	16,25

Суміш фосфатної і сульфатної кислот готувалась в цеху ЕФК і перекачувалась у цех амофосу.

Ця суміш кислот використовувалась також як абсорбент відхідних газів БГС і стадії сатурації, потім поверталася в процес і змішувалися з початковою сумішшю фосфатної і сульфатної кислот.

Відзначено, що аналіз стоків абсорбції свідчить про незначний пиловиніс калійвмісних продуктів у газову фазу.

Для дозування калію хлориду використовувалась частина устаткування вузла класифікації продукту. Дозаторами КС1 подавали на стрічкові конвейери, які спрямовували його до скребкового конвейера. У скребкових конвейерах хлорид калію змішувався із зовнішнім ретуром і разом з ним надходив в апарати БГС.

Для одержання гранульованого продукту амонізована пульпа з бака насосом подавалась в циркуляційний контур, звідки відбиралась в розпилюючі пристрої барабанних грануляторів БГС. Краплі пульпи потрапляли на частинки внутрішнього ретура і на суміш частинок зовнішнього ретура та сухого калію хлориду. При цьому відбувалось зростання зародків гранул і утворення нових зародків. В процесі формування і зростання гранул кристали КС1 частково розчинялись в крапельках пульпи, при цьому усереднювався компонентний склад гранул.

За підвищенням вмістом крупної фракції в продукті на виході з БГС, навіть при значному вмісті гранул крупної фракції (більше 4 мм), коливань за вмістом калію в продукті на виході з БГС і на стрічці фактично не спостерігалось, оскільки було встановлено, що масова частка калію в продукті крупної фракції (більше 4 мм) і в продукті від 1 до 4 мм незначно відрізнялась (13,1 % і 14,0 %); фракція менше 1 мм – відсутня.

Максимальний вихід продукту склав – 12 т/год природи, середня потужність – 10,4 т/год.

Результати проведених аналізів представлені в таблиці.

Фізико-хімічні показники продукту

Показники	Склад
1	2
N, %	14,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> заг., %	15,3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> засв., %	15,3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в.р., %	13,9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> віль., %	Відс.
K <sub>2</sub> O, %	13,6
H <sub>2</sub> O, %	1,45

1	2
F, %	0,52
Гранулометричний склад продукту:	
Фракція	
більш 4 мм, %	2,1
від 3 до 4 мм, %	16,9
від 2 до 3 мм, %	46,0
від 1 до 2 мм, %	31,9
менш 1 мм, %	3,1
Статична міцність гранул, МПа	4,94
Насипна маса, т/м <sup>3</sup>	0,87 – 1,0

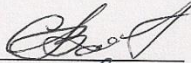
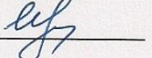
Гігроскопічна точка для продукту - 61; За шкалою гігроскопічності бал – 6 – 5; Ступінь гігроскопічності – гігроскопічний.



В ході промислових випробувань провадився контроль газових викидів після систем абсорбції стадій сатурації та висушування. Окрім того, проводився і більш розширений контроль складу газів до та після абсорберів. Метою таких досліджень було накопичення статистичного матеріалу щодо ефективності роботи існуючих систем абсорбції технології, що досліджується. Показано, що при нормальній організації роботи абсорбційних установок є можливість забезпечити масштаби викидів за аміаком і фтором в межах норм регламенту виробництва амофосу.

В період випробувань накопичувались дані щодо можливості забруднення навколишнього середовища хлоридами. Виконані заміри зафіксували незначний вміст HCl в газових викидах: після сатурації в межах 2-2,5 мг/м<sup>3</sup>, а в газових викидах після стадії висушування від 2,5 до 9,5 мг/м<sup>3</sup>.

від ДП «Сумський держ НДІ «МІНДІП»

від ПАТ «Сумхімпром»

  
С.В. Вакал  
  
І.А. Белькевич

  
О.В. Денчиков  
  
С.П. Шкарупа

## Додаток П

Типова форма № ІВ-6  
Затверджена наказом  
Мінстату України  
від 10.08.2004 р. № 469

ВАТ „Сумхімпром”  
код 05766356

### Акт про використання об'єкта права інтелектуальної власності

"10" листопада 2006 р.

Назва і номер охоронного документа Патент України на винахід  
№ 62255 опубл. 15.03.2005р.

Назва об'єкта права інтелектуальної власності (винаходу, корисної моделі, промислового зразка, компонування інтегральних мікросхем, раціоналізаторської пропозиції)

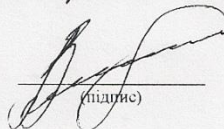
Спосіб одержання складного зрівноваженого  
добрива (Супер Агро)

Технічний або інший об'єкт (виріб, технологія виробництва, процес організації виробництва тощо), в якому використано винахід, корисну модель, промисловий зразок, компонування ІМС або раціоналізаторську пропозицію

виробництво складних мінеральних добрив

Дата початку використання "01" серпня 2002 р.

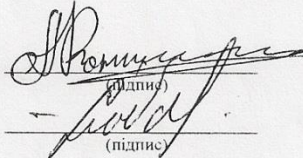
Керівник організації  
або інша уповноважена особа

  
(підпис)

В. М. Волков  
(прізвище)

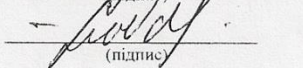
Члени комісії (за необхідності)

Нас. ВВ  
(посада)

  
(підпис)

О. В. Кондратенко  
(прізвище)

Нас. цеха  
(посада)

  
(підпис)

С. І. Лобасов  
(прізвище)

(посада)

(підпис)

(прізвище)

З актом ознайомлено (винахідник(и), автор(и))

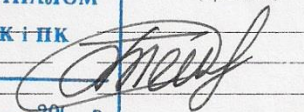


Згідно з оригіналом  
Начальник ВК і ПК

(прізвище)

Дата " " 2006 р.

2006 р.



**РОЗРАХУНОК**  
**прибутку від використання винаходу**  
**"Спосіб одержання комплексного добрива NPK (15\*15\*15)"**

період	Маса прибутку від виробництва, тис. грн.				0,52785
	навал	фас.	давал.	сумарний прибуток (+), збиток (-) від виробництва	сумарний прибуток від використання винаходу, тис. грн.
<b>2002 рік</b>					
серпень	46,5	0	0	46,5	24,5
вересень	47,9	0	0	47,9	25,3
жовтень	547,8	29	0	576,8	304,5
листопад	-238,7	-33,4	0	-272,1	-143,6
грудень	118,5	-406,8	0	-288,3	-152,2
<b>ВСЬОГО</b>				<b>110,8</b>	<b>58,5</b>
<b>2003 рік</b>					
січень	-610,4	-143	0	-753,4	-397,7
лютий	-146,9	-77,6	0	-224,5	-118,5
березень	-71,7	1,2	0	-70,5	-37,2
квітень	-79	-116,5	0	-195,5	-103,2
травень	68,1	26,2	0	94,3	49,8
червень	143,7	-13,6	0	130,1	68,7
липень	0	0	0	0	0,0
серпень	-355,5	-31,8	0	-387,3	-204,4
вересень	-492,7	3,5	0	-489,2	-258,2
жовтень	-401,5	12,1	0	-389,4	-205,5
листопад	-87,5	-0,3	-265,3	-353,1	-186,4
грудень	93,8	13,4	-260	-152,8	-80,7
<b>ВСЬОГО</b>				<b>-2 791,3</b>	<b>-1 473,4</b>
<b>2004 рік</b>					
січень	-137,3	-33,9	-175,7	-346,9	-183,1
лютий	172,4	577,2	0,0	749,6	395,7
березень	102,2	1 153,6	0,0	1 255,8	662,9
квітень	25,5	3 076,0	0,0	3 101,5	1 637,1
травень	721,6	886,2	734,3	2 342,1	1 236,3
червень	0,0	30,4	658,9	689,3	363,8
липень	969,7	294,5	87,9	1 352,1	713,7
серпень	810,7	1 407,6	123,4	2 341,7	1 236,1
вересень	1 026,3	2 431,6	0,0	3 457,9	1 825,3
жовтень	0,0	285,7	1 011,9	1 297,6	684,9
листопад	-0,1	407,3	793,7	1 200,9	633,9
грудень	143,9	445,4	492,6	1 081,9	571,1
<b>ВСЬОГО</b>				<b>18 523,5</b>	<b>9 777,6</b>
<b>2005 рік</b>					
січень	1 088,1	453,3	836,1	2 377,5	1 255,0
лютий	781,5	303,7	218,5	1 303,7	688,2
березень	598,7	1 045,0	118,1	1 761,8	930,0
квітень	1 393,3	1 470,5	15,8	2 879,6	1 520,0
травень	247,9	1 015,7	139,2	1 402,8	740,5
червень	393,6	276,2	281,6	951,4	502,2
липень	53,9	232,8	-276,7	10,0	5,3
серпень	576,9	1 599,5	372,7	2 549,1	1 345,5
вересень	-7,6	217,0	-315,6	-106,2	-56,1
жовтень	-3,8	-174,4	-58,9	-237,1	-125,2
листопад		-113,9		-113,9	-60,1
грудень	-1,0	-639,3	-0,5	-640,8	-338,2
<b>ВСЬОГО</b>				<b>12 137,9</b>	<b>6 407,0</b>

<b>2006 рік</b>					
січень	50,5			50,5	26,7
лютий	119,4	437,6		557,0	294,0
березень	584,3	953,9		1 538,2	811,9
квітень	8,6	308,6		317,2	167,4
травень	425,1	147,2		572,3	302,1
червень	12,7	181,6		194,3	102,6
липень	788,6	171,4		960,0	506,7
серпень	321,0	1 194,4		1 515,4	799,9
вересень	72,7	0,5		73,2	38,6
жовтень	679,0	130,2		809,2	427,1
листопад	513,7	22,1		535,8	282,8
грудень	-21,9	16,4		-5,5	-2,9
<b>ВСЬОГО</b>				<b>7 117,6</b>	<b>3 757,0</b>
<b>2007 рік</b>					
січень	-170,2	132,2		-38,0	-20,1
лютий	-259,3	-126,6		-385,9	-203,7
березень	-408,9	334,9		-74,0	-39,1
квітень	103,9	2 027,4		2 131,3	1 125,0
травень	749,1	902,5	-102,3	1 549,3	817,8
червень	274,8	79,3	-57,4	296,7	156,6
липень	1 379,3	751,9	-368,5	1 762,7	930,4
серпень		2 579,3	-624,8	1 954,5	1 031,7
вересень	1 717,2	3 537,1		5 254,3	2 773,5
жовтень	1 499,2	3 728,7		5 227,9	2 759,5
листопад	143,2	136,4		279,6	147,6
грудень	1 263,0	2 679,8		3 942,8	2 081,2
<b>ВСЬОГО</b>				<b>21 901,2</b>	<b>11 560,5</b>
<b>2008 рік</b>					
січень	4 620,1	3 365,4		7 985,5	4 215,1
лютий	4 239,1	-5 687,0		9 926,1	5 239,5
березень	5 442,3	6 864,4		12 306,7	6 496,1
квітень	3 251,6	547,2		3 798,8	2 005,2
травень	9 381,7	628,3		10 010,0	5 283,8
червень	141,0	-314,4		-173,4	-91,5
липень	-1 186,8	-907,7		-2 094,5	-1 105,6
серпень	-1 094,6	-1 086,2		-2 180,8	-1 151,1
вересень	-7 625,2	-6 079,1		-13 704,3	-7 233,8
<b>9 міс. 2008 року</b>				<b>25 874,1</b>	<b>13 657,6</b>
<b>Всього за період використання</b>				<b>82 873,8</b>	<b>43 744,9</b>

З огляду на те, що на підприємстві відсутня база для порівняння (освоєно цілком нову для підприємства продукцію), то частка прибутку, яка припадає на долю ОПФ використаного у цій продукції, визначається за формулою

$$P_v = P_r * (K_n - K_n * K_{pe} + K_{pe}), \text{ де}$$

$P_v$  - частка прибутку, яка припадає на долю ОПФ, грн.

$P_r$  - річний прибуток, що містить ОПФ

Кн - коефіцієнт новизни ОПФ	<b>0,503</b>	(у відповідності до експертного висновку)
Кпе - коефіцієнт досягнутого позитивного ефекту	<b>0,05</b>	(по таблиці Методики)

(покращено техніко-економічні характеристики, що зафіксовано офіційними документами).

Заступник голови правління  
директор з економіки, фінансів  
та соціальних питань  
ВАТ "Сумхімпром"

Начальник ВЕП тасард

В. І. Лаврик

Л. Ф. Давидова

## Додаток Р

### Розробка НТД на організацію виробництва мінеральних добрив типу **NP**

Гранулювання (агломерація) порошкоподібного фосфориту, за допомогою пластифікатору дозволило одержати добриво для сільського господарства під торговельною маркою «Гранфос». В якості пластифікатора при агломерації фосфориту застосовували фосфатну кислоту, яка частково нейтралізована сполуками кальцію або магнію, залежно від марки А або Б добрива. Пластифікатором при виробництві «Гранфоса» марки СА був сульфат амонію, за ГОСТ 9097-87 «Сульфат аммония».

#### Р.1 Загальні відомості добрива гранфос

Хімічна назва речовини – Гранфос. Молекулярна формула - механічна суміш  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 0,405\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 0,671(\text{Ca},\text{Mg})(\text{CO}_3) \cdot 1,52\text{CaCO}_3 \cdot 4,755\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} \cdot 0,985\text{CaSO}_4 \cdot 1,19\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . Молекулярна маса – 3293. Торгівельна назва – гранфос. Галузь застосування – фосфоровмісне добриво для сільського господарства. Ступінь чистоти речовини – механічна суміш закордонного фосфориту, фосфатної кислоти та сульфату амонію, представлена в таблиці Р.1.

Таблиця Р.1 – Ступінь чистоти фосфоровмісного добрива «Гранфос» марки Б

№ п/п	Назва компонентів	Вміст, %
1	2	3
1	Вміст загальних фосфатів в перерахунку на $\text{P}_2\text{O}_5$ заг	32,6
2	Вміст засвоюваних фосфатів в перерахунку на $\text{P}_2\text{O}_5$ засв	29,7
3	Вміст сполук калію в перерахунку на $\text{K}_2\text{O}$	0,13
4	Вміст сполук кальцію в перерахунку на $\text{CaO}$	45,6
5	Вміст сульфатів в перерахунку на $\text{SO}_3$	2,6
6	Вміст сполук феруму в перерахунку на $\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,4

## Продовження таблиці Р.1

1	2	3
7	Вміст сполук алюмінію в перерахунку на $Al_2O_3$	0,24
8	Вміст сполук магнію в перерахунку на $MgO$	1,1
9	Вміст сполук силіцію в перерахунку на $SiO_2$	1,9
10	Вміст сполук натрію в перерахунку на $Na_2O$	1,6
11	Вміст карбонатів в перерахунку на $CO_2$	5,9
12	Вміст води	0,3
13	Вміст флуористих сполук в перерахунку на $F_{заг}$	2,2
14	Вміст водорозчинних флуористих сполук в перерахунку на $F_{в.р.}$	0,2
15	Вміст сполук кадмію в перерахунку на $Cd_{заг}$	$11,4 \cdot 10^{-4}$
16	Вміст водорозчинних сполук кадмію в перерахунку на $Cd_{в.р.}$	$1 \cdot 10^{-4}$
17	Вміст сполук плюмбуму в перерахунку на $Pb_{заг}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$
18	Вміст водорозчинних сполук плюмбуму в перерахунку на $Pb_{в.р.}$	менше $1 \cdot 10^{-4}$
19	Вміст сполук мангану в перерахунку на $Mn_{заг}$	$7 \cdot 10^{-3}$
20	Вміст водорозчинних сполук мангану в перерахунку на $Mn_{в.р.}$	менше $5 \cdot 10^{-4}$
21	Вміст сполук цинку в перерахунку на $Zn_{заг}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
22	Вміст водорозчинних сполук цинку в перерахунку на $Zn_{в.р.}$	$16 \cdot 10^{-4}$
23	Вміст сполук нікелю в перерахунку на $Ni_{заг}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
24	Вміст водорозчинних сполук нікелю в перерахунку на $Ni_{в.р.}$	$5 \cdot 10^{-4}$
25	Вміст сполук кобальту в перерахунку на $Co_{заг}$	$6 \cdot 10^{-4}$
26	Вміст водорозчинних сполук кобальту в перерахунку на $Co_{в.р.}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Кінецьтаблиці Р.1

1	2	3
27	Вміст сполук купруму в перерахунку на $\text{Cu}_{\text{заг}}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
28	Вміст водорозчинних сполук купруму в перерахунку на $\text{Cu}_{\text{в.р.}}$	менше $1 \cdot 10^{-3}$
29	Вміст сполук хрому в перерахунку на $\text{Cr}_{\text{заг}}$	$19,5 \cdot 10^{-3}$
30	Вміст водорозчинних сполук хрому в перерахунку на $\text{Cr}_{\text{в.р.}}$	менше $5 \cdot 10^{-4}$
31	Вміст сполук арсену в перерахунку на $\text{As}_{\text{заг}}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$
32	Вміст водорозчинних сполук арсену в перерахунку на арсену $\text{As}_{\text{в.р.}}$	$0,71 \cdot 10^{-4}$

## Р.2 Фізико-хімічні властивості добрива гранфос

- 1) Агрегатний стан (20 °С, 0,1 МПа) – твердий;
- 2) Точка кипіння – відсутня;
- 3) Точка плавлення – при нагріванні зразка вище 203 °С починається розклад продукту;
- 4) Густина – 2,56 г/см<sup>3</sup>;
- 5) Розчинність у воді та жирах: із присутніх в продукті сполук розчинні у воді – дигідроортофосфат кальцію  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (1,8 % при  $t = 30$  °С), малорозчинні – кальцій карбонат і кальцій сульфат, слабозчинні магній карбонат і  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ;
- 6) рН 1% суспензії – 4,37;
- 7) Запах: не має;
- 8) Реакційна здатність - інертний;
- 9) Форма випуску: гранульований продукт.

Добриво зберігає свої властивості за стандартних умов використання, зберігання, транспортування, гідролітично стійке, хімічно інертне, відходи відсутні.



### Р.3 Характеристика об'єкту стандартизації добрива гранфос

У відповідності до вимог ТУ «Гранфос» [282], допускається переробка як фосфоритів з далекого зарубіжжя, так і фосфоритів Росії та України, які у відповідності до санітарно-гігієнічних нормативів краще фосфоритів Північної Африки і Близького Сходу, тому що у своєму складі практично не мають важких металів і природної радіоактивності.

Вміст загальних фосфатів у перерахунку на  $P_2O_5$  у «Гранфосі» не більше 33 %, засвоюваних фосфатів у межах від 28 до 30 % і вище. Вміст загального азоту регламентується тільки для «Гранфоса» марки А и становить не більше 0,5 %, вміст важких металів знаходиться в межах: кадмію до 12 мг/кг; плюмбуму до 15 мг/кг; арсену до 10 мг/кг. Вміст ртуті в даних добривах не регламентується через незначну її кількість (від  $7 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^{-6}$  %). Для порівняння в знефтореному фосфаті лимонорозчинному, який отриманий з ковдорського апатитового концентрату, вміст ртуті перебуває в межах від  $4 \cdot 10^{-3}$  до  $2 \cdot 10^{-3}$  %.

«Гранфос» марки А, Б і СА за фізико-хімічними показниками повинен відповідати вимогам і нормам, які вказані в таблиці Р.2.

Таблиця Р.2 – Фізико-хімічні показники добрива «Гранфос»

Найменування показників і одиниці вимірювання	Норма для марок			
	А	Б	СА	
			вищий сорт	перший сорт
1	2	3	4	5
1 Масова частка загальних фосфатів (сума швидко і повільно діючих форм $P_2O_5$ ), %, не менше	29	29	26	15
2 Відношення масової частки фосфатів, розчинних в розчині мурашиної кислоти, до масової частки загальних фосфатів, %, не менше	55	55	55	55
3 Масова частка води, %, не більше	3	3	3	3

Кінець таблиці Р.2

1	2	3	4	5
4 Масова частка загального азоту, %, не менше	1	–	–	–
5 Масова частка загального азоту, %, не менше	–	–	2	1
6 Масова частка кадмію, мг/кг, не більше	12	12	12	12
7 Масова частка плюмбуму, мг/кг, не більше	20	20	20	20
8 Масова частка арсену, мг/кг, не більше	10	10	10	10
9 Гранулометричний склад: масова частка гранул розміром: менше 1 мм, %, не більше	6	6	10	10
від 1 до 4 мм, %, не менше	80	80	80	80
більш 6 мм, %	0	0	0	0
10 Статична міцність гранул, МПа ( кгс/см <sup>2</sup> ), не менше	0,7(7)	0,7(7)	0,7(7)	0,7(7)
11 Розсипчастість, %	100	100	100	100
12 Сумарна ефективна активність природних радіонуклідів, Бк/кг, не більше	1850	1850	1850	1850

Примітки:

1. Показники масова частка кадмію, свинцю і арсену заводом-виробником гарантуються і контролюються 1 раз на квартал.

2 Показник сумарна ефективна активність природних радіонуклідів заводом-виробником гарантується і контролюється органами санепіднагляду 1 раз на квартал.

3 Показник «розсипчастість» нормується на момент приймання у споживача.

«Гранфос» транспортують насипом в спеціалізованих саморозвантажних вагонах або автотранспортом з критим кузовом.

Температура при відвантаженні добрива «Гранфос» насипом в критих залізничних вагонах в період з 15 квітня по 15 жовтня допускається не більше 55 °С.

«Гранфос» – пожежовибухобезпечний.

Відповідно до висновку Інституту загальної і комунальної гігієни ім. А. Н. Марзеєва [283], фосфорит відноситься до IV класу небезпеки, тобто речовина малонебезпечна.

«Гранфос» – речовина хімічно стійка, не втрачає своїх споживчих властивостей після закінчення терміну зберігання, при втраті розсипчастості «Гранфос» піддають подрібненню і вносять в ґрунт.

ТУ «Гранфос» ТУ У6-14005076.041-96 пройшли експертизу МОЗ України з одержанням Висновків державної санітарно-гігієнічної експертизи нормативної документації від 07.08.96 р. № 5.02.28/В-248 і Гігієнічного висновку державної санітарно-гігієнічної експертизи на вітчизняну продукцію «Гранфос» від 30.04.99 № 5.05.07.-3/124.

Добриво «Гранфос» за ТУ У6-14005076.041-96 пройшло державну реєстрацію в Укрдержхімкомісії Міністерства екології і природних ресурсів України (Посвідчення про державну реєстрацію В N 00590).

## Додаток С



## АКТ

**впровадження технології РК добрива марки 17 : 6  
на виробництві добрив ТОВ «Завод мінеральних добрив «Базис»  
(с.м.т. Мала Дівиця, Прилуцького району, Чернігівської обл..)**

Цей акт складений комісією з представників ТОВ «Завод мінеральних добрив «Базис»: головного інженера Бурменського Ігора Миколайовича, начальника цеху Гомолки Олега Вікторовича та ДП «Сумський державний НДІ «МІНДІП»: директора Вакала Сергія Васильовича, заступника директора з наукової роботи Золотарьова Олексія Єгоровича в тому, що у відповідності з госпрозрахунковим договором в результаті сумісної роботи на ТОВ «Завод мінеральних добрив «Базис» вперше впроваджена технологія складного РК добрива марки 17:6 на основі фосфоритного борошна, що розроблена в ДП «Сумський державний НДІ «МІНДІП».

В якості основних видів сировини при одержанні РК-добрива використовувалась:

-фосфоритне борошно Єгор'євського родовища з вмістом  $P_2O_5$  не менш 18.5 % в перерахунку на суху речовину.

- калій хлористий з вмістом  $K_2O$  в сухій речовині не менш 60 %.

З бункерів сировини були відібрані проби фосфориту та калію хлористого і визначена вологість компонентів: фосфориту – 6,2 %; калію хлористого – 4,8%.

Калія хлорид перед подачею в бункер сировини був розмелений на барабанному млині і його частки повністю проходили не тільки через комірки 0,4 мм, а й до 75 % проходили через комірки 0,18 мм.

В якості пластифікатора використовувався водний розчин калію хлористого з густиною  $1,152 \text{ г/см}^3$ . Планована витрата пластифікатора– (320-380)  $\text{дм}^3/\text{ч}$ .

В період проведення дослідно-промислових випробувань рецептура одержання добрива РК-добрива марки 17:6 на вимогу замовника була розрахована інститутом.

На 2 т фосфоритного борошна подавалася 1 т ретура (ретур містив 3 %  $K_2O$ ) та 165 кг/год калію хлористого.

Згідно програми випробувань, пластифікатор, порошкоподібні фосфоритне борошно і калій хлористий подавалися в змішувач, а потім в барабанний гранулятор. Вологі агломерати добрива потім направлялись в сушарку. Висушений продукт розділявся на три фракції: товарна; більше 5 мм, та менше 1 мм. Нетоварні фракції розмелювалися на молотковій дробарці і слугували в якості ретура.

В період випробувань був опрацьований режим сушки. При стабільній витраті вологих гранул в сушарку встановлено, що температуру газів на вході в барабан потрібно підтримувати на рівні  $(450-470)^{\circ}\text{C}$ . При цьому температура газів на виході з сушарки встановлювалась в інтервалі  $(210-230)^{\circ}\text{C}$ . При такій температурі висушувалися навіть гранули розміром 20 мм.

Встановлено також, що при подачі на сушарку  $(3-3,5)$  т/год. вологих гранул добрива потрібно підтримувати температуру відхідних газів на рівні  $(210-230)^{\circ}\text{C}$ , а не  $(105-110)^{\circ}\text{C}$ .

За період дослідно-промислових випробувань було випущено 11 т товарного продукту.

Одержаний гранульований продукт аналізували за методиками, що наведені в ТУ У 24.1-14005076-073:2007 «Борошно фосфоритне калійно-магнієве гранульоване».

Фізико-хімічні показники гранульованого РК-добрива марки 17:6 представлено табл. 1

Таблиця 1 – Хімічний склад РК-добрива марки 17:6

Найменування показника	Значення показника	
	ТУ	аналіз
Масова доля $\text{P}_2\text{O}_5$ , %, не менше	8	17,19
Масова доля $\text{K}_2\text{O}$ , %, не менше	5	6,12
Масова доля $\text{CaO}$ , %	20	27,39
Масова доля $\text{H}_2\text{O}$ , %	1,5	1,58
Гранулометричний склад:		
більше 6 мм, %	0	0
більше 5 мм, %	Не нормується	1,98
від 1 до 5 мм, %	80	85,13
менш 1 мм, %	Не більше 10	12,89
Статична міцність, МПа	1,0	0,78
Насипна щільність, $\text{т/м}^3$	Не нормується	1,183

#### *Оцінка ефективності сухої очистки газів після сушарки*

За період випробувань в бункері під циклоном накопичилось 0.58 т. пилу. Пил за своїми фізико-механічними показниками однорідний. Гранулометричний склад пилу наведено в табл..2

Таблиця 2 - Фракційний склад пилу з циклону

Розмір часток по фракціям, мм	Масова частка фракції, %
більш 0,2	0,3
від 0,063 до 0,2	1,2
менш 0,063	98,5

Хімічний аналіз пилу з циклону:  $P_2O_5$  - 16,78 %,  $K_2O$  - 7,3 %,  $CaO$  - 29,19 %,  $H_2O$  - 1,45 %.

Пил за своїм хімічним складом незначно відрізняється від складу готового продукту і не передбачається технологічних складностей при подачі пилу разом з ретуром в технологію.

### **Робота апарата «мокрого» пиловловлювання**

В кінчну частину абсорбера було залито близько 200  $dm^3$  водопровідної води. Після завершення випробувань з апарата злило 150  $dm^3$  низькоконцентрованої суспензії.

За результатами лабораторних досліджень суспензія мала густину 1,01  $g/cm^3$ . Суспензія містила 0,7 % нерозчинних в воді часток. В рідкій фазі суспензії концентрація  $K_2O$  складала 0,35 %, що відповідає наявності в суспензії 0,6 % розчинних компонентів.

Підсумковий висновок щодо ефективності роботи апарата «мокрого» пиловловлювання можна одержати тільки після проведення відповідного обстеження роботи всієї системи пиловловлювання з визначенням концентрації пилу до і після кожного апарату системи.

### **ВИСНОВКИ**

1 Результати проведених дослідно-промислових випробувань технології напівсухого гранулювання фосфоритів калієвмісним пластифікатором підтвердили результати лабораторних досліджень щодо можливості реалізації запропонованої інститутом технології одержання гранульованого РК-добрива в промислових умовах.

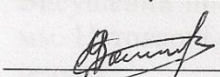
2 В ході випробувань випущено 11 тонн гранульованого добрива марки РК=17:6. Продукт за своїми показниками в цілому відповідає вимогам ТУ У 24.1-14005076-073:2007 «Мука фосфоритная калийно-магниевая гранулированная».

3 Пил, що виділений з відхідних газів після сушарки, за своїми хімічними показниками близький до готового продукту і може бути добавленим в ретур.

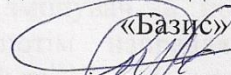
4 В апараті «мокрого» пиловловлювання маса вловленої пилу складала ~54  $mg/m^3$ , винос води у вигляді пари зафіксований на рівні (13-15)  $dm^3/ч$ . Для визначення дійсної ефективності системи пилогазоочистки доцільно провести окремі її обстеження після доопрацювання режимів роботи технологічного обладнання.

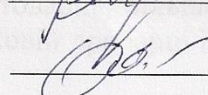
від ДП «Сумський держ НДІ МІНДІП»

 С.В. Вакал

 О.Є. Золотар'ов

від ТОВ «Завод мінеральних добрив

«Базис»  
 І.М.Бурменський

 О.В.Гомолко