

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**

ХІМІКО -ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
(повна назва інституту/факультету)

**КАФЕДРА ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН
ТА ЗАГАЛЬНОЇ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ**
(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»
УДК 661.842.532+668.8

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри
_____ Толстопалова Н.М.
(підпис) (ініціали, прізвище)

“ ” _____ 20__ р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 8.05130101 Хімічні технології неорганічних речовин
(код і назва)

на тему: Утилізація фосфогіпсу у виробництві добрив

Виконав (-ла): студент (-ка) 2 курсу, групи ХН-31 м
(шифр групи)

Молюга Анна Іванівна
(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Науковий керівник д.т.н., проф. Астрелін І.М.
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Консультант Охорона праці

та безпека в надзвичайних ситуаціях к.т.н., доц. Полукаров Ю.О. _____
(назва розділу) (науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали) (підпис)

Консультант Експериментальна частина к.т.н., ас. Крimeць Г.В. _____
(назва розділу) (науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали) (підпис)

Рецензент д.т.н., с.н.с. Макаров А.С.
(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали) _____
(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць інших
авторів без відповідних посилань.

Студент _____
(підпис)

Київ – 2015 рік

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»

Інститут (факультет) Хіміко-технологічний факультет
(повна назва)

Кафедра Технологія неорганічних речовин та загальної хімічної технології
(повна назва)

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність 8.05130101 Хімічні технології неорганічних речовин
(код і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Толстопалова Н.М.
(підпис) (ініціали, прізвище)

«__» _____ 20__ р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту

Молюга Анна Іванівна
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Утилізаційна переробка фосфогіпсу у виробництві добрив,
науковий керівник дисертації д.т.н., проф. Астрелін І.М.,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «9» квітня 2015 р. № 858-с

2. Термін подання студентом дисертації 30 травня 2015 р.

3. Об'єкт дослідження фосфогіпс ПАТ “РівнеАзот”.

4. Предмет дослідження механізм і закономірності процесу переробки фосфогіпсу в комплексне NPCaS-добриво.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити встановити основні закономірності двостадійної переробки фосфогіпсу, визначити хімічний

склад отриманого добрива, розробити технологічну схему переробки фосфогіпсу.

6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу презентація: предмет і об'єкт дослідження, основні методики, результати експерименту та їх математична обробка, висновки.

7. Орієнтовний перелік публікацій 1 стаття, 2 патенти і чотири тези доповіді на конференціях.

8. Консультанти розділів дисертації*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Охорона праці	к.т.н., доц. Полукаров Ю.О.		
Експериментальна частина	к.т.н., ас. Кримець Г.В.		

9. Дата видачі завдання 2 лютого 2015 р.

Студент

(підпис)

Молюга А.І.
(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

(підпис)

Астрелін І.М.
(ініціали, прізвище)

“ ____ ” _____ 201__р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації (пошукові і попередні дослідження за темою магістерської дисертації проведені протягом першого семестру 2014/2015 рок)	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Розгляд впливу макро- і мікроелементів на рослини.	10.02.2015	
2	Агрохімічне значення добрив.	19.02.2015	
3	Аналіз ресурсів фосфатної сировини в Україні.	21.02.2015	
4	Дослідження властивостей фосфогіпсу та аналіз основних напрямків використання фосфогіпсу.	12.03.2015	
5	Дослідження властивостей реактантів при утилізаційній переробці фосфогіпсу.	18.03.2015	
6	Підбір раціональних співвідношень змішування ФГ і розчину карбонату амонію. Підбір раціональної концентрації розчину $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ і раціонального pH.	30.03.2015	
7	Підбір раціональної температури та технологічних умов проведення 1-ої стадії конверсії. Отримання суспензії CaCO_3 .	9.04.2015	
8	Дослідження двостадійної переробки добрива, сушіння отриманого добрива.	23.04.2015	
9	Визначення раціонального часу проходження реакції.	28.04.2015	
10	Дослідження складу отриманого добрива хімічним та рентгенофазовим аналізами.	7.05.2015	
11	Розроблення технологічної схеми виробництва добрив з фосфогіпсу.	14.05.2015	
12	Представлення попереднього варіанту магістерської дисертації.	19.05.2015	
13	Виправлення помилок в магістерській дисертації. Передзахист. Рецензування роботи.	1-18.06.2015	
14	Захист магістерської дисертації.	23-25.06. 2015	

Студент _____ Молюга А.І.
(підпис) (прізвище та ініціали)

Науковий керівник роботи _____ Астрелін І.М.
(підпис) (прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 173 стор., 30 рис., 34 табл., 39 посилань.

Об'єкт дослідження – рівненський фосфогіпс.

Предмет дослідження – механізм і закономірності процесу переробки фосфогіпсу в комплексне NPCaS-добриво.

Метод дослідження – експериментальний, що включає дослідження процесу переробки фосфогіпсу в комплексне мінеральне добриво з використанням карбонату амонію.

Мета дослідження – розробка теоретичних і технологічних засад переробки відходу виробництва – фосфогіпсу – в комплексне NPCaS-добриво.

Задачі дослідження – встановлення основних закономірностей двостадійної переробки фосфогіпсу, визначення хімічного складу отриманого добрива, розробка технологічної схеми переробки фосфогіпсу.

Новизна роботи – запропоновано проводити процес переробки у дві стадії: на першій стадії фосфогіпс обробляється розчином карбонату амонію; на другій стадії – обробка отриманої на першій стадії суспензії розбавленою екстракційною фосфатною кислотою.

За результатами проведених досліджень підготовлено тези на V Міжнародну конференцію студентів, аспірантів та молодих чених з хімії та хімічної технології (9-11 квітня 2014 р.), II Міжнародну науково-практичну конференцію “Хімічна технологія: Наука, технологія та виробництво” (27-29 листопада 2014 р.), XIII Міжнародну студентську науково-практичну інтернет-конференцію “Innovations in science and technology ” (1-10 грудня 2014 р.), VII Міжнародну науково-технічну конференцію студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології” (27-29 квітня 2015 р.), наукову статтю до науково-технічного журналу “Наукові вісті НТУУ “КПІ”” (№2-2015 р.), патент (2014 р.) та заявку на патент (2015 р.).

ФОСФОГІПС, КАРБОНАТ АМОНІЮ, ЕКСТРАКЦІЙНА ФОСФАТНА КИСЛОТА, КОНВЕРСІЯ, ВІДХОДИ, ТЕХНОЛОГІЯ УТИЛІЗАЦІЇ

ABSTRACT

Explanatory note 173 p., 30 fig., 34 tab., 39 references.

Object of study – Rivne phosphogypsum.

Purpose of the study – the mechanism and regularities of processing phosphogypsum into complex NPCaS-fertilizer.

The method of research – experimental, research process includes processing of phosphogypsum in complex mineral fertilizer using urea and ammonium carbonate.

Purpose of study – to develop theoretical and technological bases of processing waste products – phosphogypsum – to comprehensive NPCaS-fertilizer.

Goal of research – study basic legitimacy of two-stage processing of phosphogypsum, determine chemical composition of received fertilizer, remake technological scheme processing of phosphogypsum.

The novelty of the work – suggested to conduct the processing in two stages: the first stage of phosphogypsum is treated with a solution of ammonium carbonate, a second step is treatment received in the first stage of the suspension diluted phosphoric acid extraction.

The results of conducting research was prepared theses to V International conference of students, aspirants and young scientists from chemistry and chemical technology (9-11 April 2014), II International scientific-practical conference “Chemical technology: Science, technology and production” (27-29 November 2014), XIII International student scientific-practical internet-conference “Innovations in science and technology ” (1-10 December 2014), VII International scientific-technical conference of students, aspirants and young scientists “Chemistry and modern technology” (27-29 April 2015), scientific article to scientific-technical journal “Scientific hold NTUU “KPI”” (№2-2015 p.), patent (2014) and claim on the patent (2015).

PHOSPHOGYPSUM, AMMONIUM CARBONATE, PHOSPHORIC ACID,
CONVERSION, WASTE, RECYCLING TECHNOLOGIES

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка: 173 ст., 30 рис., 34 табл., 39 ссылки.

Объект исследования – ровенский фосфогипс.

Предмет исследования – механизм и закономерности процесса переработки фосфогипса в комплексное NPCaS-удобрение.

Метод исследования – экспериментальный, включающий исследования процесса переработки фосфогипса в комплексное минеральное удобрение с использованием карбоната аммония.

Цель работы – разработка теоретических и технологических основ переработки отхода производства – фосфогипса – в комплексное NPCaS-удобрение.

Задачи исследования – установление основных закономерностей двостадийной переработки фосфогипса, определение химического состава полученного удобрения, разработка технологической схемы переработки фосфогипса.

Новизна работы – предложено проводить процесс переработки в две стадии: на первой стадии фосфогипс обрабатывается раствором карбоната аммония; на второй стадии – обработка полученной на первой стадии суспензии разбавленной экстракционной фосфорной кислотой.

По результатам проведенных исследований подготовлено тезисы на V Международную конференцию студентов, аспирантов и молодых ученых с химии и химической технологии (9-11 апреля 2014 г.), II Международную научно-практическую конференцию “Химическая технология: Наука, технология и производство” (27-29 ноября 2014 г.), XIII Международную студенческую научно-практическую интернет-конференцию “Innovations in science and technology ” (1-10 декабря 2014 г.), VII Международную научно-техническую конференцию студентов, аспирантов и молодых ученых “Химия и современные технологии” (27-29 апреля 2015 г.), научную статью в научно-технический журнал “Научные вести НТУУ “КПИ”” (№2-2015 г.), патент (2014 г.) и заявка на патент (2015 г.).

ФОСФОГИПС, КАРБОНАТ АММОНИЯ, ЭКСТРАКЦИОННАЯ ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА, КОНВЕРСИЯ, ОТХОДЫ, ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ

Перелік умовних позначень, символів, одиниць, скорочень і термінів

№	Найменування	Позначення	Одиниці вимірювання
1	Екстракційна фосфатна кислота	ЕФК	
2	Водневий показник	pH	
3	Енергія активації	E_a	Дж/моль
4	Концентрація	C	моль/дм ³
5	Константа швидкості	K	1/с
6	Енергія Гіббса	ΔG_{298}^0	кДж/моль
7	Температура	T	°C
8	Стандартна ентальпія	ΔH_{298}^0	кДж/моль
9	Стандартна ентропія	ΔS_{298}^0	Дж/(моль·К)
10	Фосфогіпс	ФГ	

ЗМІСТ

Стор.

Вступ	
1 Фізіологічна роль основних макро- і мікроелементів	14
1.1 Макроелементи.....	15
1.2 Мікроелементи	20
2 Агрохімічне значення добрив.....	22
2.1 Класифікація мінеральних добрив (МД).....	23
3 Ресурси фосфатної сировини в Україні	30
4 Властивості фосфогіпсу	37
4.1 Хімічний склад фосфогіпсу	37
4.2 Розчинність сульфату кальцію	40
4.3 Фізико-механічні властивості фосфогіпсу	42
5 Основні напрями використання фосфогіпсу	45
5.1 Використання фосфогіпсу у сільському господарстві	48
5.2 Використання фосфогіпсу для виробництва гіпсових в'язучих	53
5.3 Виробництво сульфатної кислоти і цементу з апатитового фосфогіпсу термічним способом.....	54
5.4 Виробництво сульфатної кислоти і силікатного матеріалу з апатитового фосфогіпсу електротермічним способом.....	56
5.5 Галургійна переробка фосфогіпсу.....	57
6 Властивості реактантів при утилізаційній переробці фосфогіпсу	59
6.1 Властивості карбаміду	59
6.2 Карбамід марки А та Б	60
6.3 Властивості карбонату амонію	62
6.4 Властивості карбонату кальцію	64
7 Експериментальна частина	Ошибка! Закладка не определена.
7.1 Розрахунок термодинамічної величини – стандартної енергії Гіббса для 2- х стадій конверсії	Ошибка! Закладка не определена.
7.1.1 Розрахунок термодинамічної характеристики 1 стадії конверсії	Ошибка! Закладка не определена.

7.1.2 Розрахунок 2 стадії конверсії.....	Ошибка! Закладка не определена.
7.2 Визначення розчинності фосфогіпсу	Ошибка! Закладка не определена.
7.3 Матеріальний баланс розчинності.....	Ошибка! Закладка не определена.
7.4 Методики проведення роботи.....	66
7.4.1 Проведення першої стадії конверсії	Ошибка! Закладка не определена.
7.4.2 Проведення 2-ої стадії конверсії	Ошибка! Закладка не определена.
7.4.3 Аналіз утворення CaCO_3 на першій стадії конверсії.....	66
7.4.4 Контроль іонів Ca^{2+} в розчині	66
7.4.5 Фотометричний метод, заснований на турбідиметричному визначенні іонів SO_4^{2-} у вигляді BaSO_4	66
7.4.6 Визначення вмісту водорозчинної форми P_2O_5 в отриманому добриві.....	67
7.4.7 Визначення вмісту засвоюваних фосфатів в отриманому добриві	68
7.4.8 Визначення загального фосфору.....	70
7.4.9 Визначення кальцію.....	71
7.4.10 Визначення амонійного азоту формальдегідним методом.....	72
7.5 Визначення актуальної, обмінної і гідролітичної кислотності в ґрунті	74
7.5.1 Потенціометричне визначення актуальної і обмінної кислотності ґрунтів ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, pH_{KCl}).....	74
7.5.2 Визначення гідролітичної кислотності ґрунтів за Каппеном	76
7.5.3 Визначення кальцію в ґрунті.....	77
7.5.4 Визначення кальцію тригонометричним методом.....	78
7.6 Визначення рухомого фосфору в ґрунті.....	78
7.7 Дослідження 1 стадії конверсії фосфогіпсу.....	Ошибка! Закладка не определена.
7.7.1 Дослідження першої стадії конверсії фосфогіпсу з використанням карбаміду	Ошибка! Закладка не определена.
7.7.2 Дослідження першої стадії конверсії фосфогіпсу з використанням карбонату амонію	Ошибка! Закладка не определена.
7.7.3 Проведення досліджень	Ошибка! Закладка не определена.
7.7.4 Розрахунок енергії активації 1-ої стадії конверсії.....	Ошибка! Закладка не определена.

7.8	Дослідження другої реакції процесу переробки фосфогіпсу	Ошибка! Закладка не определена.
7.9	Результати визначення актуальної, обмінної, гідролітичної кислотності 2 типів ґрунтів.....	Ошибка! Закладка не определена.
7.9.1	Результати визначення кальцію у ґрунті	Ошибка! Закладка не определена.
7.9.2	Результати визначення рухомого фосфору в ґрунті	Ошибка! Закладка не определена.
7.10	Розрахунок матеріального балансу двостадійного процесу конверсії фосфогіпсу в комплексне добриво	Ошибка! Закладка не определена.
8	Опис процесу переробки фосфогіпсу	Ошибка! Закладка не определена.
9	Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях	81
9.1	Охорона праці	81
9.1.1	Виявлення і аналіз шкідливих і небезпечних факторів. Заходи з охорони праці	81
9.1.1.1	Повітря робочої зони	81
9.1.1.2	Освітлення робочої зони.....	81
9.1.1.3	Шум і вібрація.....	81
9.1.1.4	Електробезпека	81
9.2	Безпека в надзвичайних ситуаціях	88
9.2.1	Атестація робочих місць	88
9.2.2	Безпека експериментальної частини НДР	90
9.2.3	Пожежна безпека	91
9.2.4	Аналіз небезпеки об'єкта	94
	Висновки.....	97
	Перелік посилань	99
	Додаток А. Копії тез, статті, патентів	Ошибка! Закладка не определена.

ВСТУП

При виробництві фосфоровмісних добрив, екстракційної фосфатної кислоти відбувається накопичення відходу – фосфогіпсу. Сьогодні на території нашої держави у відвалах знаходиться близько 30 млн. тонн фосфогіпсу.

Зараз важливим є як переробка фосфогіпсу, так й вирішення проблем його транспортуванням та зберіганням у відвалах та шламонакопичувачах. Транспортування фосфогіпсу у відвали та роботи, пов'язані з його безпечним зберіганням, потребують великих капітальних затрат. Вартість видалення і зберігання фосфогіпсу у відвалах становить 10 % собівартості фосфатної кислоти. Крім того, атмосферні опади вимивають фосфатну кислоту і розчиняють гіпс, а вітри видують їх із відвалів (вітрова дефляція), тому прилегла до відвалів зона забруднюється цими речовинами, що погіршує її екологічну ситуацію. За умови захоронення фосфогіпсу під землю можливе отримання токсичного ефекту підвищення вмісту фтору та інших токсичних речовин в ґрунтових та підземних водах.

Зберігання фосфогіпсу у відвалах також значно ускладнює експлуатацію підприємств і навіть за умови дотримання всіх вимог санітарного нагляду погіршує екологічний стан промислового майданчика та прилеглих до нього територій. Вміст у фосфогіпсі домішок – сполук фтору, стронцію та фосфору у водорозчинних формах проявляє шкідливий вплив на довкілля.

Отже, будь-які методи складування фосфогіпсу як з екологічного, так і з економічного поглядів є менш прийнятні, ніж способи його утилізації та використання у різних галузях народного господарства. Зокрема виробництво і застосування мінеральних фосфорних добрив є однією з найбільш актуальних умов розвитку сільського господарства.

В той час, недосконалість існуючих методів переробки фосфогіпсу полягає в тому, що вони є енергозатратними, матеріалоемними, використовуються дорогі реагенти.

Перспективність процесів утилізації фосфогіпсу з одержанням фосфатних добрив полягає в наступному:

- звільнення і наступна рекультивація земельних ділянок, позбавлених відвалів фосфогіпсу;
- отримання комплексного мінерального добрива для сільського господарства;
- реалізація готового продукту на території України, а в подальшому – і його продаж за кордон.

Мета магістерської дисертації – проведення критичного аналізу сучасного стану проблеми утилізаційної переробки фосфогіпсу та обґрунтований вибір перспективної технології конверсії його в комплексне NPCaS -добриво.

1 ФІЗІОЛОГІЧНА РОЛЬ ОСНОВНИХ МАКРО-І МІКРОЕЛЕМЕНТІВ

Елементарний склад вищих рослин є наступним: вуглецю – 45%, кисню – 42, водню – 6,5, азоту – 1,5 та золи – 5% [1].

Живлення рослин цими елементами здійснюється за допомогою двох обумовлених та тісно пов'язаних процесів — повітряного і кореневого. З повітря рослини через листя одержують вуглець у вигляді вуглекислого газу; всі інші елементи надходять до рослин через кореневу систему.

Вивчення хімічного складу рослин дає змогу вирішити питання раціонального використання добрив, своєчасного забезпечення рослин необхідним збалансованим живленням.

У складі рослин виявлено понад 70 елементів, які, залежно від кількісного вмісту в рослинах (у процентах від сухої речовини), поділяють на макро- (10^{-1} - 10^{-2}), мікро- (10^{-3} - 10^{-5}) та ультрамікроелементи (менше 10^{-5}). Але такий розподіл елементів не характеризує їхнього значення у житті рослин, оскільки кожен з них відіграє свою фізіологічну роль і не може бути замінений іншим. Тому нестача або надлишок будь-якого з елементів призводить до порушення життєдіяльності рослин.

Одна з причин зниження ефективності застосування добрив в умовах інтенсивної хімізації та зменшення темпів росту запланованих урожаїв полягає у недостатній забезпеченості рослин необхідними макро-мікроелементами внаслідок виносу їх з урожаєм та змивом осадами.

Вміст та розподіл макро-, мікро- і ультрамікроелементів в окремих органах різних рослин варіюється в широких межах залежно від їх біологічних особливостей, умов вирощування та фізіологічного стану [1].

1.1 Макроелементи [2]

Азот. Матеріальна основа протоплазми рослинних клітин значною мірою створюється атомами азоту. Він входить до складу амінокислот, білків, нуклеїнових кислот нуклеопротеїдів, ростових речовин, алкалоїдів, багатьох ферментів, ліпоїдів, хлорофілу. Синтез і ресинтез білка — основні процеси обміну речовин.

Потреба в азоті в усіх сільськогосподарських культур проявляється частіше і в більшій мірі, ніж у інших елементах. При недостатній забезпеченості азотом затримується ріст рослин, зменшується розмір асиміляційної поверхні листків та тривалість їх функціонування в активному стані, зменшується урожай і погіршується його якість. Надлишок азоту (відносно інших елементів) призводить до надмірного розвитку вегетативної маси, знижує стійкість рослин проти несприятливих кліматичних умов, грибних і бактеріальних хвороб, подовжує період розвитку та досягання, зменшує кількість репродуктивних органів і може призвести до погіршення якості продукції.

Основними джерелами живлення рослин азотом є іон амонію та нітратний іон, які утворюються в ґрунті при мінералізації його органічних речовин чи їх вносять з добривами. Нормальне живлення рослин аміачною формою азоту відбувається при забезпеченості вуглеводами, нейтральній реакції ґрунту, підвищеному вмісті в ньому кальцію та магнію.

У навколишній атмосфері знаходиться 79 % азоту, але з польових культур лише бобові завдяки симбіозу з бульбочковими бактеріями можуть засвоювати молекулярний азот атмосфери. Більшість сільськогосподарських культур потребу в азоті задовольняють лише за рахунок азоту ґрунту, запаси якого досить обмежені — доступні рослинам мінеральні сполуки становлять 1-2 % загальних запасів і майже не перевищують 20 кг/га.

У рік внесення мінеральних добрив коефіцієнт використання азоту становить 50-75 %, втрачається його внаслідок денітрифікації 10-35%,

переходить у недоступний стан 5-25 %. Внесення азотних добрив сприяє підвищенню використання рослинами азоту ґрунту. Вважається, що втрати, пов'язані з вимиванням, компенсуються кількістю азотних сполук, які потрапляють в ґрунт з опадами (близько 5 кг/га за рік).

Фосфор. Відіграє величезну роль у метаболічних процесах. Він бере участь у синтезі білків, енергетичному обміні, репродуктивному процесі, передачі генетичної інформації, в створенні клітинних мембран. Виключно велике значення цього елемента у фотосинтезі та аеробному диханні. Фосфор входить до складу переважно складних органічних сполук.

Зовні нестача фосфору проявляється у відставанні в рості й розвитку, появі пурпурового, багряного та фіолетового відтінків у забарвленні нижніх листків, їх скручуванні та передчасному засиханні, затримці досягання, зниженні врожаю і погіршенні його якості. Надлишкове фосфорне живлення може призводити до зниження врожаю внаслідок передчасного розвитку, відмирання листя та раннього досягання.

У природних умовах джерело фосфору для рослин у ґрунті – його мінеральні сполуки. Доступними для всіх рослин є водорозчинні солі одновалентних катіонів, але у ґрунті їх дуже мало. Обмінно-адсорбційно зв'язані фосфат-аніони також добре засвоюються рослинами. Доступність інших розчинних у слабких кислотах і важкорозчинних сполук фосфору, у вигляді яких переважно і знаходиться він у ґрунті, залежить від властивостей самих рослин і реакції ґрунту.

Сірка. Важливий компонент багатьох білків. Наявність сульфгідрильних груп (SH) завдяки їх різноякісним молекулярним зв'язкам забезпечує білковій молекулі тривимірову структуру. Сірка входить до складу деяких коферментів, вітамінів (ліпоєва кислота, тіомін, біотин), гірчичного масла, деяких глюкозидів. Із ґрунту в рослини сірка надходить в окисній формі у вигляді іону SO_4^{2-} , менш окислені іони та відновлені неорганічні сполуки її (H_2S) для рослин токсичні.

При нестачі сірки затримується синтез білків, рослини відстають у рості та розвитку, листки набувають світло-зеленого, а іноді зовсім блідого забарвлення. Нестача може спостерігатися на легких, бідних на гумус супісках та піщаних ґрунтах, в умовах тривалого затоплення, де сірка знаходиться у відновлених токсичних сполуках. Сірку звичайно в достатніх для рослин кількостях вносять у складі різних добрив (суперфосфату, сульфату амонію, сульфату калію).

Калій. Належить до найбільш поживних елементів. Разом з тим, його фізіологічні функції до цього часу не розкриті повністю. У рослинах він знаходиться переважно у формі іону, зв'язаного з протоплазмою, частково калій представлений тут солями органічних кислот.

Цей елемент підтримує необхідний водний баланс клітини, що сприяє придбанню білками певної, сприятливої для метаболічних процесів конформації і надає ферментам високоактивного стану. Калій специфічно каталізує понад 40 ферментів та ферментних систем. Він підвищує холодостійкість і стійкість рослин проти грибних хвороб, вміст цукрів у буряках, поліпшує якість картоплі, ягід, плодів, соломки льону. У хлібних злаків і льону основна кількість калію надходить до цвітіння, у картоплі та цукрових буряків надходження калію розтягнуто до досягання або збирання. З часом відносна кількість цього елемента в рослині зменшується. Він концентрується в молодих частинах рослин та реутилізується, пересуваючись зі старіших органів у молоді. Порівняно високий вміст калію – у стеблах та листі, особливо в корене- та бульбоплодах.

Нестача калію спостерігається на легких піщаних ґрунтах, торфовищах, а також при насиченні сівозміни коренебульбоплодами та овочевими культурами. При нестачі цього елемента гальмується транспортування вуглеводів у рослині, знижується інтенсивність фотосинтезу і синтез білків. Зовні нестача проявляється в побурінні країв листків та появі на них некротичних плям іржавого кольору, листки жовкнуть і відмирають, в першу чергу, старі, затримується розвиток та досягання рослин.

Магній. Є поліфункціональним елементом. Деякі його функції близькі до кальцію та калію. Як і кальцій, він входить до складу запасної речовини фітину, який використовується рослиною в енергетичному обміні.

При високих врожаях, особливо картоплі, коренеплодів та бобових винесення магнію (MgO) може досягати 80 кг/га. Магнієве голодування зовні проявляється в припиненні росту, затримці цвітіння, появі специфічного «мармурового» хлорозу. Ділянки листової пластинки між жилками жовкнуть, а самі жилки залишаються зеленими. Поступово ці ділянки листка буріють і відмирають. Нестача магнію може бути на легких супіщаних та піщаних кислих ґрунтах, де він легко вилужується, а також за високої забезпеченості рослин іншими елементами, особливо калієм. Поліпшення живлення рослин магнієм досягають внесенням доломітового борошна в разі вапнування ґрунтів та внесенням калійних добрив, що містять магній.

Кальцій. Відіграє різнобічну роль у процесі обміну. Від співвідношення концентрацій калію та кальцію значно залежить водний баланс клітин і функціональний стан рослин. Майже всі реакції, що активуються калієм, інгібуються кальцієм, але він активує деякі важливі ферменти. Кальцій виконує функцію будівельного матеріалу, входячи до складу пектинових речовин, що склеюють стінки окремих клітин. Він впливає на транспортування іонів у клітину та клітинні органели і нейтралізує органічні кислоти в рослині. Більше нагромаджується кальцію у вегетативній частині рослин, менше в насінні. Багато його засвоюють бобові, капуста, тютюн, махорка, а також рослини з великою вегетативною масою – соняшник, цукрові буряки, картопля.

Вміст кальцію в ґрунті звичайно достатній для задоволення потреб рослин, але на дуже кислих ґрунтах, особливо піщаних, та на лужних солонцевих надходження його в рослини утруднюється через підвищену кількість відповідно іонів водню або натрію. За таких умов рослини можуть зазнавати нестачу кальцію, що проявляється у відмиранні верхівкових

бруньок та коренів, утворенні розеток дрібного листя, значній розгалуженості коренів.

У зернових колосових при нестачі кальцію дуже сповільнюється ріст, зріджуються сходи, у капусти з'являється хлоротична плямистість, скручуються та відмирають листки. На кислих ґрунтах листки рослин можуть вкриватися коричневими плямами внаслідок токсичної дії марганцю, який при нестачі кальцію надходить у рослини в надмірній кількості. Низький вміст кальцію в кормах погіршує ріст та знижує продуктивність тварин. При вапнуванні кислих і гіпсуванні солонцевих ґрунтів вапно та гіпс є не тільки меліоруючими засобами, а й джерелом кальцію для живлення рослин.

Залізо. Участь його у процесах обміну речовин надзвичайно важлива і позначається на ефективності та характері обміну інших елементів. Залізо насамперед виконує в клітині каталітичну функцію. Ферменти, до яких входить залізо, беруть участь в різних окиснювально-відновних реакціях дихання, фотосинтезу, азотфіксації, відновлення нітратів і нітритів у аміак та в деяких інших.

Вміст заліза у сухій речовині незначний. Більше його у вегетативних органах, особливо коренях. Загальна кількість цього елемента в усій масі врожаю становить від 1,5-2 (зернові) до 10-12 кг/га (картопля, цукрові буряки). Завдяки тому, що залізо знаходиться в рослинах в малорухомій формі, воно не може бути реутилізовано.

У разі нестачі заліза не утворюється хлорофіл, затримується синтез та розклад ауксинів (ростових речовин). Це проявляється в побілінні листків (хлороз), що починається з верхніх, молодих листків, затримці росту та розвитку рослин.

Вмісту заліза в ґрунті звичайно досить для нормального росту та розвитку рослин, які можуть засвоювати його у вигляді дво- і тривалентного іона, але надлишок заліза, особливо двовалентної форми (закисної), шкідливий.

1.2 Мікроелементи [2]

Як відомо, для нормального розвитку рослин необхідні не тільки азот, фосфор і калій, але і мікроелементи, що беруть участь у всіх фізіологічних процесах розвитку рослин, підвищують ефективність багатьох ферментів у рослинному організмі та покращують засвоєння рослинами елементів живлення із ґрунту. Більшість мікроелементів є активними каталізаторами, що прискорюють біохімічні реакції та впливають на їх направленість. Саме тому мікроелементи не можливо замінити ніякими іншими речовинами, і їх нестача може негативно вплинути на ріст та розвиток рослин.

Бор. Позитивно впливає на багато культур, але фізіологічна роль цього елемента остаточно не розкрита. З ґрунту він поглинається в аніонній формі та в наступних хімічних реакціях валентності не змінює. Створюючи рухомі комплекси з цукрами, він бере участь у їх перетворенні та переміщенні до місця споживання. Сприяє синтезу білків, амінокислот. Підвищує врожай та вміст цукру цукрових буряків, волокна льону-довгунця, насіння конюшини і люцерни. Борні добрива ефективні під соняшник, гречку, бавовник, коноплі, олійні, зернобобові та інші культури.

Манган. Входить до складу активних груп 10 ферментів, що каталізують різні ланки метаболічних процесів. В цьому одна з головних функцій марганцю у рослинній клітині. Він впливає на синтез амінокислот, поліпептидів, багато-фракційних білків і вітамінів, ростові процеси. Сприяє вибіркового поглинання іонів з навколишнього середовища. Вміст мангану в рослинах коливається від 15 до 400 мг на 1 кг сухої речовини, а винос з урожаєм — 0,35-4,5 кг/га. У разі нестачі мангану в ґрунті на рослинах з'являється сіра плямистість листків у злакових культур, хлороз у кукурудзи, цукрових буряків, зернобобових, тютюну, хмелю та бавовнику. У цукрових буряків хлороз супроводжується почорнінням і підгоранням листків.

Мідь. Входить до складу багатьох ферментів або активує їх дію. Ці ферменти беруть участь в процесах обміну речовин, фотосинтезі, диханні,

будові та функціях нуклеїнових кислот, впливають на азотний обмін у рослинах. У плодових дерев нестача міді викликає суховершинність, а у злаків так звану «білу чуму» з характерним побілінням кінчиків листків: Злакові рослини при голодуванні на мідь посилено кущаться, в них пригнічено формування зернівок, з'являється пустозерність.

Цинк. Активує не менш як 13 металоферментних комплексів і входить до складу 17 ферментів. Однак в рослинах його знайдено лише в трьох ферментах. Цинкове голодування рослин викликає затримку росту, особливо листків (дрібнолистість), побіління та хлороз листків, скручування листових пластинок. Позитивно впливає на формування зернівок пшениці при суховіях, сприяючи нагромадженню в квітках органічних кислот як захисних речовин, підвищує жаростійкість баштанних та інших рослин.

Кобальт. В клітинах виконує ряд специфічних і неспецифічних функцій. Він активує багато ферментів, входить до складу вітаміну B₁₂ та його похідних, має важливу роль в фіксації молекулярного азоту, ростових процесах, впливає на дихання, енергетичний обмін в процесі фосфорилування. Оскільки кобальт нагромаджується в генеративних органах, можна вважати доведеним його значення у процесах запліднення.

Молібден. Бере участь у азотному обміні, у фіксації молекулярного азоту бульбочковими бактеріями. Молібден впливає на синтез вітамінів та хлорофілів, обмін фосфору і вуглеводів.

Хлор. Має електрохімічну функцію, бере участь у електронейтральності клітини. Має значення в процесі фотосинтезу та, можливо, в азотному й енергетичному обміні.

Отже, елементи мінерального живлення мають важливе фізіологічне значення. При їх відсутності рослина не може повноцінно здійснювати свій життєвий цикл.

2 АГРОХІМІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ДОБРИВ [2]

Нестача макро- та мікроелементів у доступній формі у ґрунті призводить до зниження швидкості перебігу процесів, що відповідають за розвиток рослин. Тільки завдяки збалансованому застосуванню добрив можливо отримати максимальний урожай належної якості.

Незбалансоване внесення макро- та мікроелементів негативно впливає на розвиток рослин, шкодить навколишньому середовищу та призводить до неефективних фінансових витрат. Збільшеною кількістю основних добрив не можна компенсувати нестачу мікроелементів. Головним джерелом мікроелементів для ґрунту є ґрунтоутворюючі породи. Найбільш низький вміст мікроелементів у ґрунтах Полісся. У Лісостепу, Степу та Донбаському регіоні, у зв'язку із наявністю ґрунтів із більш високим вмістом гумусу, значно підвищується наявність мікроелементів.

Ступінь та швидкість засвоєння елементів живлення із добрив через листя значно вище, ніж корінням (у 30-40 разів ефективніше), але об'єми їх засвоєння через листя обмежені.

Підготовка мікроелементів у рухому біологічно активну форму у вигляді комплексонатів (хелатів) металів здійснюється за допомогою спеціальних речовин – хелатів (натуральних або синтетичних сполук, які роблять мікроелементи легкодоступними для рослини). Зазвичай застосовують найбільш поширені хелатизуючі агенти – ЕДТА, ДТПА, основною вадою яких є те, що вони дуже повільно розкладаються у навколишньому середовищі, забруднюючи його на десятиріччя. Останнім часом у Європі зареєстрований ІДХА (спільний патент компаній Байер та АДОБ), що біологічно розкладеться у навколишньому середовищі за 28 днів. Добрива на основі ІДХА уже постачаються в Україну (БАСФОЛІАР, АДОБ Макро+ Мікро). Однак, хелатні агенти можуть здійснювати різноманітний негативний вплив на культурні рослини – опіки, пригнічення розвитку.

При внесенні добрив, що не хелатизовані (у вигляді солей), більша частина мікроелементів залишається на поверхні листя і швидко змивається опадами чи здувається вітром; при внесенні хелатизованих добрив мікроелементи швидко потрапляють у життєво важливі органи рослин.

Фактори, що впливають на засвоєння мікроелементів:

1. агротехнічні – кислотність ґрунту, своєчасне і в повному обсязі внесення основних добрив, насіння належної якості, проведення заходів захисту рослин;
2. фаза розвитку та стан рослин – молоді рослини та пагони швидше засвоюють елементи;
3. кліматичні – оптимальна вологість повітря та ґрунту, температурний режим.

2.1 Класифікація мінеральних добрив (МД) [2]

1. За фізичним станом МД поділяються на:
 - рідкі (водний аміак, аміакати, рідкий аміак, комплексні рідкі добрива);
 - тверді – більшість добрив (порошкоподібні та гранульовані).
2. За характером дії на ґрунт і на рослини:
 - а) посередні добрива (є засобами хімічної меліорації ґрунтів, що мають несприятливі для рослин фізико-хімічні властивості) – вапняні добрива, які вносять на кислих ґрунтах, гіпс, що застосовують для поліпшення солонців і солонцюватих ґрунтів;
 - б) прямодіючі добрива (безпосередні джерела поживних, здебільшого легкозасвоюваних, для рослин речовин) – це переважна більшість мінеральних добрив.

Прямодіючі добрива поділяються за вмістом елементу живлення на:

- прості добрива, що містять лише один елемент живлення;
- комплексні добрива, що містять два або більше поживних елементів.

Прямодіючі добрива за характером їх дії на ґрунт та рослини поділяються на:

- хімічно кислі – містять поживні речовини у формі кислих солей і частково вільну кислоту (суперфосфат);
- фізіологічно кислі – кислотність яких виявляється внаслідок більш швидкого використання рослинами катіону порівняно з аніоном, який і підкислює ґрунт (сульфатнокислий амоній, хлорид амонію та амонійна селітра);
- біологічно кислі – підкислюють ґрунтовий розчин в результаті мікробіологічних процесів перетворення амідного й аміачного азоту добрив у нітратний (синтетична сечовина, рідкі азотні добрива);
- хімічно лужні – містять оксиди лужних металів – кальцію, магнію, натрію та калію (мартенівський фосфатшлак і термофосфати);
- фізіологічно лужні – з яких рослини швидше вбирають аніон, а катіон, залишаючись у ґрунті, підлужує його (натрієва та кальцієва селітри);
- фізіологічно нейтральні – істотно не впливають на реакцію ґрунтового розчину (калійна селітра, сульфатнокислі та хлоридні калійні солі).

3. За вмістом поживного елементу:

- а) азотні добрива (виробляють в твердому і рідкому стані):
 - амонійно-нітратні – амонійна селітра, вапнисто-амонійна селітра;
 - нітратні – містять азот в окисленій формі (NO_3^-) – натрієва селітра, кальцієва селітра;
 - амонійні – азот представлений іоном амонію (NH_4^+) – сульфат амонію, сульфат амонію-натрію, хлорид амонію;
 - аміачні, в яких азот міститься у формі вільного аміаку (NH_3) – рідкі азотні добрива (безводний аміак, аміачна вода);
 - амідні – містять азот, зв'язаний в амідну форму (NH_2) – сечовина, ціанамід кальцію.

Амонійно-нітратні добрива – становлять найбільшу питому вагу у виробництві азотних добрив. Амонійна селітра (NH_4NO_3) містить не менше 34% азоту. Гранульована амонійна селітра – фізіологічне слабкокислое добриво білого кольору, добре розчиняється у воді, отже, азот цього добрива легкодоступний для рослин. Недоліком амонійної селітри є значна гігроскопічність, злежуваність, здатність вибухати і розкладатися. Амонійну селітру вважають універсальним і швидкодіючим добривом

Нітратні добрива – натрієва і кальцієва селітри є фізіологічно лужними, добре розчиняються у воді, не вбираються ґрунтом і легко вимиваються з орного шару. Натрієва селітра (NaNO_3) містить 16-16,5% азоту в нітратній формі і 26% натрію; високоефективне добриво, яке являє собою дрібно-кристалічну безбарвну сіль чи сіруватого кольору, слабо гігроскопічна. Кальцієва селітра містить 14-14,5 % азоту в нітратній формі і 1-1,5 % азоту в аміачній формі. Виробляють її в гранульованій формі та у вигляді лусочок, гігроскопічне добриво.

Амонійні добрива – амонію сульфат містить 20,8-21% азоту в аміачній формі і до 0,2 % залишку сульфатної кислоти. Зараз виробляють лише крупнокристалічний коксохімічний сульфат амонію у вигляді рисового зерна; добриво має незначну гігроскопічність, хорошу сипкість, у сухому приміщенні не злежується, добре розчиняється у воді. Це добриво рекомендується вносити під всі сільськогосподарські культури.

Амідні добрива – сечовина ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) – найбільш концентроване з твердих азотних добрив, що містить 46 % азоту в формі аміду, не більше 0,9 % біурету і 0,25 % вологи. Сечовина має невелику фізіологічну кислотність, добрі фізичні властивості, мало гігроскопічна, при нормальних умовах зберігання майже не злежується, добре розчиняється у воді, зберігає задовільну розсіюваність, відносно стійка проти вилуговування.

б) фосфатні добрива являють собою продукти переробки природних мінералів – фосфоритів і апатитів, а також деякі відходи металургійної промисловості. Фосфорити використовують безпосередньо в якості добрива

у вигляді фосфоритного борошна. Апатитове борошно флотованого апатиту застосовують лише для виготовлення суперфосфату. У фосфоритах і апатитах фосфор міститься в основному в формі трикальцієвого фосфату.

Фосфорні добрива, які виготовляє промисловість і поставляє сільському господарству України, за розчинністю поділяють на:

- водорозчинні – звичайний та подвійний суперфосфати;
- розчинні в лужному цитратному розчині (реактив Петермана) або в 2-процентному розчині цитратної кислоти – мартенівський фосфатшлак, знефторений фосфат;
- важкорозчинні, які лише частково розчиняються в 2-процентній цитратній кислоті – фосфоритне борошно.

Фосфор водорозчинних та цитратнорозчинних фосфатних добрив легко засвоюється рослинами на всіх ґрунтах, а важкорозчинних – на кислих ґрунтах.

Водорозчинні добрива – суперфосфат звичайний (порошкоподібний та гранульований) – найуніверсальніше фосфорне добриво, придатне для застосування на всіх ґрунтах і під усі сільськогосподарські культури. Звичайний порошкоподібний суперфосфат за зовнішнім виглядом являє собою порошок сірого або темно-сірого кольору, дещо в'язкий, слабо-гігроскопічний, який трохи злежується. Фосфор міститься у формі монокальцієвого фосфату $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (близько 60-75%), розчинного у воді, та вільної фосфатної кислоти (1-1,5%).

Основним компонентом звичайного суперфосфату, крім фосфорних сполук, є гіпс – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, що утворюється при обробці фосфату сульфатною кислотою. Він становить половину маси суперфосфату і є, по суті, баластом, що підвищує вартість застосування цього фосфатного добрива. Звичайний порошкоподібний суперфосфат з апатитового концентрату містить 19-20 % засвоюваного фосфору (P_2O_5); вільної фосфатної кислоти не більше 5%; вологи – не більше 12-13 %. Внаслідок

грануляції вміст води в суперфосфаті зменшується до 1-4 %, а фосфору збільшується до 20-22 %.

Суперфосфат подвійний – концентроване фосфатне добриво, виробляють у гранульованому вигляді. Це добриво містить фосфор у формі водорозчинного монокальцієвого фосфату. Подвійний суперфосфат залежно від якості сировини, що використовується для його виготовлення, містить 43-49 % P_2O_5 , вільної фосфатної кислоти 2,5-5%. За гранулометричним складом він близький до звичайного суперфосфату, але не містить сульфату кальцію, тому при його застосуванні витрати на зберігання, транспортування й внесення в ґрунт значно менші.

Цитратнорозчинні фосфати – фосфатшлак мартенівський, є побічним продуктом металургійних заводів, важкий, темно-сірий, дрібнорозмелений порошок. Загальний вміст P_2O_5 у кондиційному фосфатшлаці – 13,8-15,8 %, у тому числі, 8-12 % цитратнорозчинного, який вважається засвоюваним рослинами. Водорозчинного фосфору в добриві немає. Крім фосфору, до складу фосфатшлаку входять оксиди кальцію (25-30%), магнію (7-9%).

Важкорозчинні добрива – фосфоритне борошно – тонкий порошок сірого або бурого кольору різних відтінків, негігроскопічний, не злежується. Залежно від вмісту фосфору фосфоритне борошно поділяють на чотири сорти: вищий сорт містить 30%, перший – 25, другий – 22 і третій – 19% P_2O_5 .

в) калійні добрива залежно від способу одержання поділяють на:

- концентровані, що є продуктом заводської переробки сирих солей – хлориду калію, сульфату калію, сульфат калію-магнію (калімагnezія), калійно-магнійовий концентрат;
- сирі калійні солі, які одержують розмелюванням природних калійних солей – каїніт, сильвініт;
- 30-40%-ві калійні солі – суміш сирих калійних солей з концентрованим добривом, здебільшого з хлоридом калію. До калійних добрив належать також цементний пил і пічна зола.

Хлорид калію – найбільш концентроване і поширене калійне добриво, містить 53,6-62,5% K_2O . Це крупнозернистий або гранульований продукт білого чи сіруватого кольору (марка «К») або рожевого кольору з червонуватим відтінком (марка «Ф»). Добре розчиняється у воді, мало гігроскопічний, але при транспортуванні та зберіганні в несприятливих умовах дуже злежується. Це добриво застосовують під усі сільськогосподарські культури.

Сульфат калію – концентроване безхлорне калійне добриво містить 48-50 % K_2O , вміст іонів хлору не перевищує 3 %. Безколірна дрібнокристалічна сіль, яка добре розчиняється у воді.

Калімагнезія $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$ – містить 28-30 % K_2O , 8-10 % MgO , а також домішки KCl і $NaCl$ (5 %). Добриво негігроскопічне, не злежується, добре розсіюється. Калімагнезію виробляють у вигляді гранул розміром 1-3 мм, білого кольору з рожевим або сірим відтінком. Калімагнезію можна застосовувати на всіх ґрунтах під усі культури і, в першу чергу, під тютюн, картоплю, бобові трави, виноград, цитрусові та інші чутливі до хлору культури.

г) комплексні мінеральні добрива – мінеральні добрива з вмістом у поєднанні й різноманітному співвідношенні 2-3 і більше поживних елементів – азоту, фосфору, калію, магнію, сірки і мікроелементів. Залежно від способів виробництва їх поділяють на:

- складні – містять 2-3 і більше поживних елементів і виготовляються в єдиному технологічному процесі (амофос, калійна селітра, нітрофос, нітрофоска, нітроамофоска);
- змішані – добрива, які виготовляють при змішуванні двох або більше простих туків. Це механічна суміш з готових простих добрив, переважно гранульованих туків. Поділяються, в свою чергу на рідкі та тверді;
- складно-змішані – добрива, які виготовляють змішуванням простих туків з додаванням рідких чи газоподібних речовин. При цьому утворюються нові хімічні речовини.

Складні добрива – амофос з вмістом 12 % азоту і 52 % фосфору та діамофос з вмістом 18 % азоту й 48 % фосфору. Амофос містить фосфору в чотири рази більше, ніж азоту, тому при використанні цього добрива доводиться додавати певну кількість азотних добрив. Діамофос має сприятливіше для рослин співвідношення між азотом та фосфором, в якому на одну частину азоту припадає 2,5 частини фосфору. Застосовують фосфати амонію для передпосівного внесення та підживлення технічних, зернових і овочевих культур.

Нітроамофоска – потрійне складне добриво, містить по 17 % азоту, фосфору і калію. Загальний вміст – 51% поживних речовин. Це висококонцентроване добриво, має задовільні фізичні властивості, малогігроскопічне, не злежується, добре розсіюється по полю, легко розчиняється у воді і добре засвоюється рослинами.

Поширений вид складних мінеральних добрив – нітрофоски (55-65 % фосфору міститься у водорозчинній формі). Нітрат кальцію внаслідок його великої гігроскопічності є небажаною домішкою в добриві. Залежно від способу видалення розрізняють такі нітрофоски: виморожену – одержують виморожуванням надлишку кальцієвої селітри амонізацією і додаванням хлориду або сульфатнокислого калію; сульфатнокислотну або сульфатну – виготовляють при зв'язуванні надлишку кальцію сульфатною кислотою або сульфатом амонію і додаванням хлориду чи сульфатнокислого калію; карбонатну – зв'язуванням надлишку кальцію вуглекислотою.

3 РЕСУРСИ ФОСФАТНОЇ СИРОВИНИ В УКРАЇНІ [3]

Промислові родовища фосфатної сировини в Україні представлені фосфоритами і апатитовими рудами.

Велике поширення мають фосфорити платформеного типу у відкладах верхньої крейди і палеогену, так звані платформені глауконіто-фосфоритові субформації. Всього в Україні відомо біля 20 родовищ фосфоритів, однак вміст P_2O_5 у них порівняно низький. Досить велике значення мають промислові запаси Незвиського родовища в Івано-Франківській області, сеноманського віку. Цілий ряд родовищ Івано-Франківської та Чернівецької областей (Нижнівське, Ломачинсько-Ожевське і ін.) на даний час вивчені недостатньо. Ряд родовищ сеноманського віку із балансовими запасами знаходяться у Харківській області (Малокомишуватське, Синичено-Яремівське, Ізюмське), на Донбасі (Слов'яно-Бахмутське, Нижньо-Біленське), у Вінницькій області (Жванське). Кролевецьке родовище палеогенового віку відоме на Чернігівщині.

Апатит генетично пов'язаний із основними і ультраосновними магматичними і метаморфічними породами Українського щита. У Коростенському плутоні (Житомирська область) скупчення апатиту і ільменіту перебувають у парагенетичному зв'язку. В комплексному Стремигородському родовищі зосереджена більшість із розвіданих в Україні запасів апатиту.

В останні роки «фосфорний потенціал» України завдяки інтенсивним геологорозвідувальним роботам піднято до рівня 4 млрд. т P_2O_5 , а поклади фосфоритної сировини розвідані на території 13 областей. Прогнозні ресурси фосфатних родовищ України, освоєння яких у найближчій перспективі вважається промислово доцільним, становлять 516 млн т. P_2O_3 . Перехід до промислової експлуатації цих родовищ дозволить щорічно, протягом

багатьох десятиріч, вносити у ґрунти необхідну кількість P_2O_5 – 2,4 млн. т і більше [3].

В Україні розвідано чотири родовища апатитовмісних порід та відкрито чотири фосфоритоносні райони (басейни): Донецький, Волино-Подільський, Унецький і Причорноморський. Дотепер з них детально обстежено і підготовлено до експлуатації родовища апатитових і фосфоритових порід з надійними запасами фосфатної сировини на рівні 100-120 млн т P_2O_5 .

Основні родовища комплексних апатитових руд - Новополтавське, Стремигородське, Торчинське та Носачівське. Найбільш перспективним є Стремигородське родовище комплексних апатито-ільменітових руд (Житомирська область, поблизу ІршГЗК – Іршанського гірничо-збагачуваного комбінату). До речі, у межах Українського гранітного щита розташовано й Іршанський гірничо-рудний район, де є низка попередньо оцінених (більше 10) апатитовмісних рудопроявів з сумарними ресурсами 258 млн. т P_2O_5 (вміст P_2O_5 у руді – від 3 до 10 % P_2O_5): Федорівське, Видоборське, Давидківське, Паромівське, Кропивенське [4].

Видобуток руди Стремигородського родовища (запаси 31,8 млн т P_2O_5 , вміст P_2O_5 у 2,7-2,8 %) цілком реально проводити відкритим способом з подальшим збагаченням і розподілом руди на апатитовий та ільменітовий концентрати. Досягнуто ступінь вилучення P_2O_5 у концентрат (38% P_2O_5) у межах $(60 \pm 1)\%$. На базі цього родовища можна створити підприємство з річним виробництвом 860 тис. т апатитового концентрату, що придатний для одержання фосфоровмісних добрив за традиційними сульфатнокислотними технологіями. Освоєння родовища потребує капітальних вкладень понад 730 млн \$.

Найвизначнішим в Україні є Новополтавське (Запорізька область) апатитове та рідкісноземельне родовище з запасом руди 791 млн. т з середнім вмістом P_2O_5 – 2 % (запаси щодо P_2O_5 – 73,5 млн. т). Розроблено ТЕО (техніко-економічне обґрунтування) будівництва підземної копальні і

збагачувальної фабрики щорічною потужністю 16 млн. т руди, тобто 600 тис.т апатитового концентрату з вмістом 39,4 % P_2O_5 . Видобуток руди передбачається проводити підземним способом з камерним вивітрюванням і подальшим обваленням покрівлі. За попередніми розрахунками використання новополтавської руди стане рентабельним лише за умови вилучення і цільового застосування концентратів рідкісноземельних металів. За існуючими у світовій практиці технологіями, переробка подібної фосфатної сировини можлива тільки нітратнокислотним способом. Напевне, ця обставина може відіграти й позитивну роль, принаймі з огляду на відому тенденцію в Україні щодо звуження асортименту фосфоровмісних добрив (наприклад, на вітчизняному ринку практично відсутня нітроамофоска).

Значні перспективи України, щодо забезпечення фосфатною сировиною, пов'язані з фосфатами, великі запаси яких останніми роками виявлено в Північно-Західному краї, середньому Придністров'ї, Причорномор'ї, Дніпровсько-Донецькому регіоні. Взагалі, кількість родовищ фосфоритів в Україні (у тому числі, невеликих) досягає близько 360.

За морфологічними формами українські фосфорити поділяють на жовнові, зернисті та фосфорити змішаного типу. Жовнові фосфорити найбільш придатні для виробництва фосфатного борошна. Черепашкові (оболові) фосфорити менш ефективні, ніж жовнові. Ресурси місцевих (невеликих) родовищ зернистих фосфоритів, теж придатних для виробництва фосфоритного борошна, становлять десь 2-4 млрд. т; жовнових фосфоритів – 300 млн. т.

Жовнові українські фосфорити (окремі жовна – розміром від 1-2 до 10-15 см, включені в пісок, глину, крейду і нерівномірно розподілені в пустій породі з потужністю шарів у 0,25-0,75 м) представлені Ратнівським родовищем на Волині, глибокозалягаючим Кролевецьким родовищем з запасом 293 млн. т P_2O_5 і Середино-Будською площею у Сумській області, перспективними родовищами в Канівському Придніпров'ї та Середньому Придністров'ї (ресурси перевищують 100 млн. т P_2O_5).

Не можна оминати увагою Ратнівське фосфористе родовище, принаймі тому, що воно вже частково експлуатується. Площа цього родовища – 63,5 км², запаси породи – 128 млн. т, середній вміст P_2O_5 у породі – 5,59 %. Товща порід покрівлі – 13-15 м, що сприяє відкритому видобутку руди з використанням землеснарядів. На жаль, Ратнівське родовище характеризується значною розкиданістю на невеликих ділянках, які, до того ж, розташовані під освоєними сільськогосподарськими землями. Проте слід зазначити, що із жовн, добутих з доступних ділянок цього родовища, після розмолу одержують агроруду з вмістом 10-13 % P_2O_5 , а після флотації цієї агроруди (з виділенням P_2O_5 з породи на рівні 60-80 %) – концентрат з вмістом 22-23 % P_2O_5 (фосборошно II сорту). Річна потужність працюючого підприємства – до 200 тис. т концентрату. Фосфоритове борошно ефективним виявляється передусім на засолених ґрунтах Волинської та інших Західних областей України.

До фосфоритонесних районів промислового значення належить також Ізюмо-Донбаський, розташований на Лівобережжі України. Він складається з Кременецького, Криволуцького, Лисичанського, Мало-Камішеваського, Слав'яно-Бахмутецького і Сеничено-Яремівського родовищ жовнових фосфоритів.

Ізюмські жовнові фосфорити подібні до крелевецьких фосфоритів: вміст P_2O_5 – 14-19 %. Позитивні особливості ізюмських фосфоритів: вони мають значний вміст лимонно-розчинного P_2O_5 (до 50-53 % від загального вмісту P_2O_5) і невеликий вміст R_2O_3 (де R - Al, Fe) – близько 3 % [5].

Останнім часом на сході та півдні Донеччини у Карпівському кар'єрі – місце видобутку мергелю (кальцит $CaCO_3$ + доломіт $MgCO_3$) для Амвросієвського АТ «Домцемент», а також поблизу райцентру Старобешеве відкрито промислові запаси нової для України сировини – фосфорит-глауконітові піски. Особливістю цих пісків є підвищений вміст фосфору та калію і дуже низький – токсичних кадмію, урану, торію. Наявність великої кількості зазначених поживних елементів (P і K) у засвоюваних формах

зумовлює можливість прямого використання цієї сировини без хімічної переробки, що суттєво здешевлює продукцію.

До значних родовищ Донбасу належить також Осиківське родовище фосфоритів (Старобешівський район Донецької області, 20 км на південний захід від залізничної станції Кутейнікове). Родовище має форму смуги шириною до 1,5 км і довжиною до 4 км. Фосфатна сировина в ньому репрезентована піщаними мергелями і кварц-глауконітовими піщаниками, що включають фосфатні зерна, мікрожовна і жовна. Загальні запаси фосфоритової породи в недрах складають 230,5 млн. т (11,2 млн. т P_2O_5) при середньому вмісті P_2O_5 в породі 4,84%. За ступенем вивченості геологічної будови, складу, збагачуваності фосфоритів Осиківське родовище займає провідне місце в Україні.

Південно-західна ділянка Осиківського родовища (запаси породи – 28,4 млн. т; 1,41 млн. т P_2O_3) характеризуються трохи багатшими фосфоритами (5,98 % P_2O_5). З них поліпшенням методу збагачення (застосовано ще й метод електричної сепарації) вдається отримати концентрат з масовою часткою 28% P_2O_5 (вилучення концентрату з вихідної сировини – 50 %).

Досить реальними вважаються перспективи освоєння фосфатної сировини зернистого і глауконіт-фосфоритового типів родовищ Північно-Західного регіону; Середнього Лівобережного Придністров'я, Причорномор'я (Волинська, Рівненська, Хмельницька, Львівська, Одеська та інші області), де прогнозні ресурси фосфоритів за глибини залягання продуктивних горизонтів тільки до 100 м оцінено у 2600-2700 млн. т P_2O_5 .

У районі Середнього Лівобережного Придністров'я пошуковими роботами виявлено чотири перспективні площі: Зозулицьку, Хмельницьку, Фашиївську і Дунаєвецьку з прогнозними ресурсами 122 млн. т P_2O_5 . Потужність пластів покладів – від 0,9 до 3,4 м, максимальний вміст P_2O_5 досягає 12,4 %. У межах окремих покладів переважають так звані змішані фосфорити (тобто одночасно присутні фосфорити різних типів). На цих фосфоритонесних площах найперспективнішими родовищами фосфоритів

змішаного типу є Жванське і Ольховське. У породі першого з них вміст P_2O_5 досягає 10 %, запаси – 5,378 млн. т P_2O_5 . За техніко-економічними розрахунками, в разі освоєння родовища дешевим підземним способом (штольнями) і при річному видобутку 550 тис. т руди та виході фосфоритового борошна на рівні 400 тис.т розрахункова відпускна ціна 1 т при 30 % рівні рентабельності майбутнього підприємства становить 10 дол. США, а капіталовкладення у будівництво окупляється максимум за 5 років.

Котовське родовище фосфат-глауконітових порід (Котовський район Одеської області) займає площу у 292 км² при глибині залягання від 150 до 230 м. Вміст P_2O_5 у покладах досягає 5,36 %, прогнозовані запаси – 37 млн. т P_2O_5 .

Видобування корисних копалин з подібних об'єктів є рентабельним у разі застосування гідро-свердловинного способу. Для котовського фосфориту запропоновано магнітно-флотаційну схему збагачення з отриманням, зокрема глауконітового (8,7 % P_2O_3) і фосфоритового (до 14 % P_2O_5) продукту.

Основні поклади зернистих фосфоритів виявлено в Північно-Західному регіоні: Здолбунівсько-Тернопільська площа, загальний ресурс якої оцінюють у 1025 млн. т P_2O_5 . До того ж у Здолбунівській і Хмельницькій ділянках неглибоко залягають (10-30 м) шість покладів, що є сприятливим для відкритого видобутку. Зокрема, Здолбунівське родовище глауконіт-фосфоритових порід (розташоване за 25 км на південний схід від м.Рівне) з прогнозними ресурсами руди у 122,7 млн. т (7,1 млн. т P_2O_5) придатне для промислового освоєння з виробництвом первинного концентрату з 16.2 % P_2O_5 .

Білогірське родовище розташоване за 70 км на північний захід від м. Хмельницький (Білогірський та Теофопільський райони) містить сумарні запаси фосфоритоносної породи (глауконіт-фосфоритовий тип) у 152 млн. т; характеризується неважкою збагачуваністю фосфоритової сировини до

17,5 % P_2O_5 з витяганням фосфору з агроруди на рінні 73,6% (первинний вміст P_2O_5 у ній коливається від 1,1 до 10,6 %).

До нетрадиційних видів фосфоровмісної сировини належать фосфатшлаки, шлами станцій нейтралізації стічних вод підприємств та осади очищення стічних вод каналізаційних мереж населених пунктів.

Фосфат-шлаки утворюються в результаті металургійної переробки фосфоровмісної залізної руди Керченського регіону. Вміст P_2O_5 у керченських рудах становить 1,7-2,6 %, а у фосфат-шлаках досягає 12-13 % P_2O_5 (до кондиційних, з погляду властивостей як добрива, відносять фосфат-шлаки з вмістом не менше 10 % P_2O_5).

Шламів станцій нейтралізації стічних вод промислових підприємств України з вмістом фосфору накопичено понад 600 тис. т. Найбільшим вмістом P_2O_5 (20-25 %) характеризуються шлами колишнього Вінницького хімічного підприємства (їх накопичено 250 тис. т).

Звісно, ці шлами, як і шлами ПАТ «ЧеркасиАзот», шлами гальванічних процесів (містять 23-24 % P_2O_5) численних машино- і приладобудівних заводів, треба належним чином готувати до використання (кондиціонувати з урахуванням їх консистенції, гранулювати тощо). Останні види шламів не можна вважати незначним ресурсом фосфору – щоденне їх накопичення становить і становитиме від 1-10 до 40-80 т на кожному підприємстві. Зрештою, утилізація шламів сприятиме й вирішенню екологічних та економічних проблем, пов'язаних з їх накопиченням, облаштуванням шламосховищ і зберігання.

4 ВЛАСТИВОСТІ ФОСФОГІПСУ

Фосфогіпс є техногенним відходом при виробництві екстракційної фосфатної кислоти. Проблема з фосфогіпсом полягає у:

- великій кількості його накопичення (мільйони тонн), що займає в Україні значні площі землі (нерідко потенційно придатних для сільськогосподарського використання);
- неоднорідному хімічному та структурному складі, що ускладнює його утилізацію та переробку;
- присутності шкідливих речовин, важких металів (зокрема, кадмію та свинцю), радіонуклідів, які можуть негативно впливати на довкілля.

Незважаючи на гідроізоляцію днищ відвалів, тривалий термін зберігання фосфогіпсу призводить до проникнення токсичних речовин в ґрунт і їх фільтрацію, формуючи з часом ареали забруднень.

4.1 Хімічний склад фосфогіпсу

Хімічний склад фосфогіпсу, в основному, визначається якістю використовуваної фосфатної сировини, а також способом виробництва екстракційної фосфатної кислоти. Залежно від мінералогічного складу, вихідні фосфати володіють різною швидкістю розкладання в умовах отримання екстракційної фосфатної кислоти. Цей показник визначає вміст нерозкладеної форми P_2O_5 в фосфогіпсі [6].

Присутні у вихідному фосфаті домішки, такі як сполуки магнію або полуторних оксидів, при сульфатнокислотному розкладанні повністю або частково переходять в кислоту, тим самим збільшуючи її в'язкість і погіршуючи умови кристалізації сульфату кальцію, що виділяється в осад. Сульфат кальцію, що складається з дрібних і різних за розміром кристалів, володіє поганою фільтрованістю, а отже, містить більше вільної води і

водорозчинної (невідмитої) форми P_2O_5 . Фосфати полуторних оксидів, що перейшли в осад, збільшують вміст у фосфогіпсі цитратно-розчинної форми P_2O_5 [7].

Велика частина домішок виявляється на поверхні кристалів гіпсу і в проміжках між агломерованими кристалами. Деяка кількість фосфату входить до твердого розчину з гіпсу при заміщенні HPO_4^{2-} на SO_4^{2-} , оскільки обидва кристала мають однакові параметри кристалічної решітки і відносяться до однієї просторової групи. Кількість заміщеного HPO_4^{2-} в кристалічній решітці фосфогіпсу змінюється зі зміною концентрації фосфатної і сульфатної кислот в процесі отримання екстракційної фосфатної кислоти.

Дослідженнями спектру інфрачервоного поглинання і функціональних радикалів, а також визначенням середньої молекулярної маси встановлено структуру домішок у фосфогіпсі. Вони представлені вугільною кислотою і аліфатичними кетонами з числом атомів вуглецю від 10 до 35. Ряд концентратів, що не мають необхідного співвідношення між SiO_2 і F для утворення H_2SiP_6 , при їх сульфатнокислотному розкладанні мають в наслідку перехід надмірної частини фтору в рідкій фазі у форму HF. Йон фтору, що опинився в зоні реакції, зв'язує завжди присутній у розчині йон кальцію в малорозчинний в цих умовах CaF_2 . Це приводить до збільшення вмісту фтору в фосфогіпсі (у ряді випадків – до 1,25 % замість типових 0,2-0,3 %). У фосфоритах містяться також деяка кількість радіоактивних елементів і сульфат кадмію. Вміст кадмію в марокканських фосфоритах становить $(1-2) \cdot 10^{-3} \%$, в сенегальських фосфоритах (Тайба) – $6 \cdot 10^{-3} \%$, в фосфоритах різних родовищ США – від $(0,5-1,6) \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-3} \%$. За тими ж даними, в фосфогіпс переходить приблизно 20 % кадмію.

В таблиці 4.1 наведені хімічні склади різних видів фосфатної сировини та фосфогіпсу.

Таблиця 4.1 – Хімічний склад різних видів фосфатної сировини [7]

Походження фосфогіпсу	Хімічний склад в перерахунку на суху речовину, % мас.												
	CaO	SO_3	$P_2O_{5(заг)}$	$P_2O_{5(вод)}$	R_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	F	R_2O	CO_2	Cl	H_2O
Апатитові концентрати													
Кольський Фосфогіпс	52	-	39,4	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-
	39-40	56-57	1-1,2	0,5-0,6	0,5-0,6	-	-	-	0,3-0,4	-	-	-	0,7- 0,8
Ошурківський фосфогіпс	-	-	35	-	3	-	-	-	-	-	3	-	-
	38-39	54-56	-	0,7-0,8	0,6-0,7	-	-	-	0,3-0,4	-	-	-	-
Новополтавський фосфогіпс	49,8-52,7	-	33,8-40,6	-	0,5-1,7	0,4-0,9	0,1-0,8	0,4-0,8	2,1-2,7	-	1,6-8	-	-
	37-38,9	54,4- 55,2	0,8-1,4	0,4-0,7	-	0,1	-	-	0,2- 0,96	-	-	-	0,6- 1,3
Фосфоритові концентрати													
Каратауський Фосфогіпс	42	0,8	24,5	-	2,6	1,3	-	3,5	2,6	1	8	-	20
	32,5	46,5	1,6	0,6	0,5	0,2	-	-	0,3	-	-	-	17
Марокканський фосфогіпс	52-53	-	32-33	-	1	-	-	1	4	-	6	0,02	-
	39,5	56,2	1,45	0,47	0,3	-	-	-	1	-	-	-	0,4

4.2 Розчинність сульфату кальцію

У розведеній сульфатній кислоті сульфат кальцію виділяється в тверду фазу у вигляді всіх трьох модифікацій - ангідрит, напівгідрат і дигідрат. У 5-30 %-й сульфатній кислоті при 50 °С розчинність сульфату кальцію максимальна і дорівнює 0,4 %. З розведенням сульфатної кислоти розчинність сульфату кальцію зменшується до 0,2%, тобто до розчинності його в чистій воді; ще менша розчинність сульфату кальцію (0,015 %) в 50 % – сульфатній кислоті. Дигідрат сульфату кальцію має найбільшу розчинність (0,7 %) при 25°С в розчинах фосфатної кислоти, що містить 18,0-19,0 % P_2O_5 . Із збільшенням концентрації фосфатної кислоти до 55 % P_2O_5 розчинність дигідрату зменшується до 0,17 % в перерахунку на $CaSO_4$. Розчинність дигідрату збільшується з підвищенням температури від 25 до 80 °С, причому максимум його розчинності припадає на діапазон концентрацій фосфатної кислоти 18 -25% P_2O_5 (рисунок 4.1).

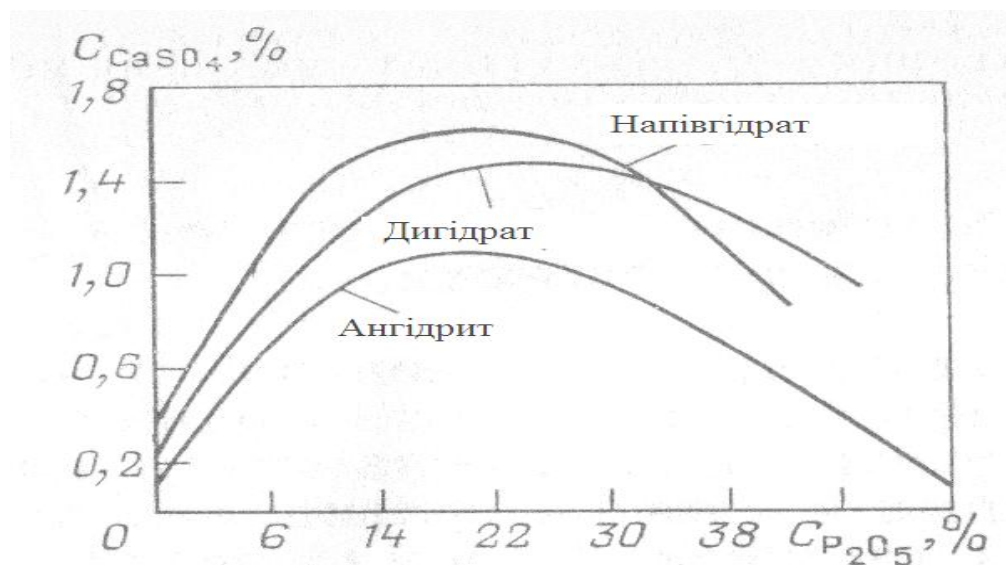


Рисунок 4.1 – Розчинність сульфату кальцію у водних розчинах фосфатної кислоти при 80 °С [7]

Напівгідрат у фосфатній кислоті розчиняється краще: в розбавлених розчинах (7-28 % H_3PO_4) розчинність напівгідрату максимальна при концентрації 20 % H_3PO_4 і становить 1,6-1,66 %; в фосфорнокислих розчинах

при 120 °С , що містять 45-54 % P_2O_3 , розчинність напівгідрату зменшується від 1,06 до 0,78 %. Підвищення температури від 80 до 120 °С призводить до збільшення розчинності напівгідрату в 1,5 рази.

Добавки кремнефтористоводневої кислоти (до 1,5% F) в розчини фосфатної кислоти концентрацією приблизно до 20% P_2O_5 призводять до підвищення розчинності дигідрату сульфату кальцію. При подальшому підвищенні концентрації фосфатної кислоти розчинність сульфату кальцію зменшується (рисунок 4.2).

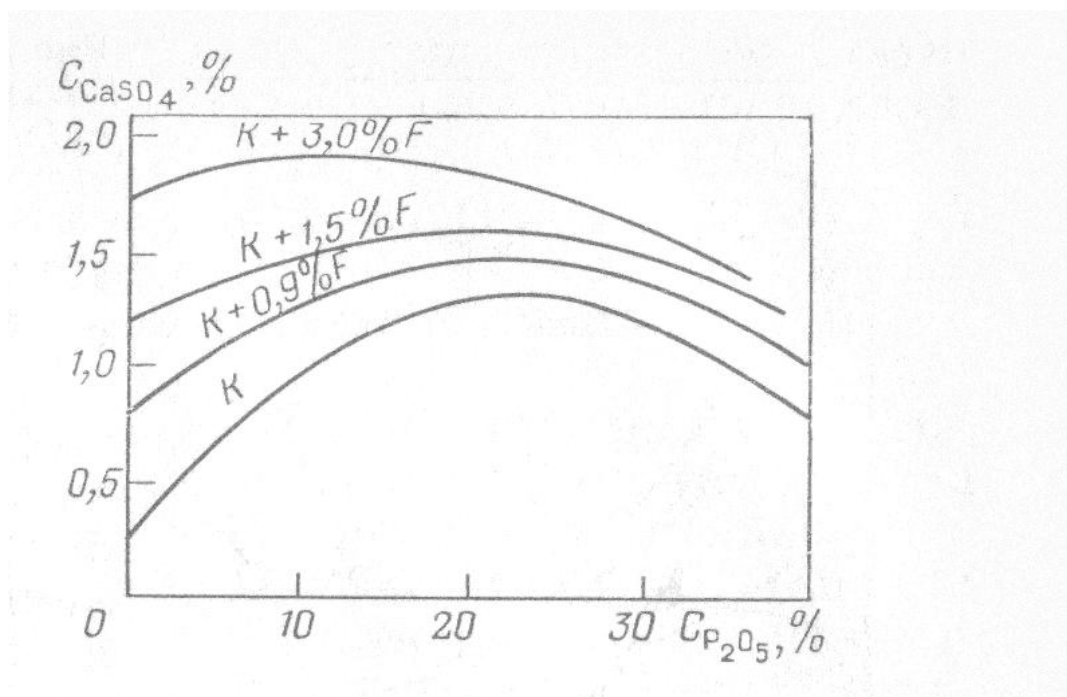


Рисунок 4.2 – Розчинність $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в розчинах фосфатної кислоти з добавкою H_2SiF_4 (у розрахунку на F) при 70 °С [7]

Розчинність фосфогіпсу в прісній воді при 25 °С складає 0,20-0,22%, в морській воді вона вище, не залежить від температури і становить 0,37-0,38%. Залежність зміни розчинності сульфату кальцію в прісній воді від температури наведена на рисунку 4.3.

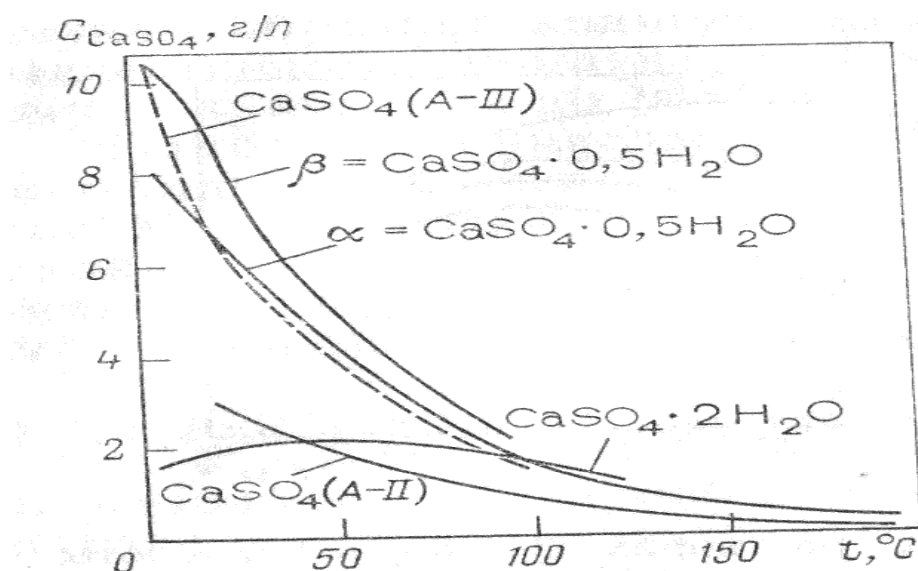


Рисунок 4.3 - Розчинність різних модифікацій сульфату кальцію в прісній воді [7]

4.3 Фізико-механічні властивості фосфогіпсу

Фосфогіпс – полідисперсний матеріал сіро-білого кольору, представлений агрегатами частинок, грудками з між агрегатною порожнечою [8].

Після підсушування фосфогіпс стає більш дрібнодисперсним. В таблиці 4.2 наведено гранулометричний склад фосфогіпсу, підсушеного на повітрі.

Таблиця 4.2 – Типовий гранулометричний склад фосфогіпсу [8]

Розмір частинок, мм	+1,6	+1	+0,63	+0,4	+0,1	+0,05	-0,05
Вміст, %	0,75	0,35	0,35	0,35	42,9	37,9	22,7

Питома поверхня фосфогіпсу складає в середньому $3800 \text{ см}^2/\text{г}$.

Густина фосфогіпсу, визначена після його попереднього подрібнення і просіювання через сито з розміром отворів $0,063 \text{ мм}$ пікнометричним способом, становить $2,2\text{-}2,4 \text{ г/см}^3$.

Насипна густина фосфогіпсу є величиною змінною і залежить від вологості, фракційного складу і ступеня ущільнення фосфогіпсу. Значення густини для вільно

насипаного рівня і ущільненого струшуванням фосфогіпсу наведено в таблиці 4.3. У цій же таблиці наведені значення пористості і об'ємної маси залишку (після зневоднення) для вільно насипаного і ущільненого фосфогіпсу.

Таблиця 4.3 – Властивості фосфогіпсу [8]

Вміст води, %		Насипна густина, г/см ³		Пористість, %	
$W_{заг}$	$W_{віль}$	$\rho_{заг}$	$\rho_{яв}$	$\Pi_{заг}$	$\Pi_{яв}$
43,5	29,2	0,72	0,93	78,5	76,3
32,1	14,9	0,66	0,84	76,1	69,6
22,8	3	0,55	0,7	77,5	71,1
20,3	0,3	0,5	0,68	78,8	71,6
20,1	0	0,49	0,67	79,9	71,5

Значення об'ємної маси фосфогіпсу, ущільненого статичним навантаженням при різних величинах стискаючих зусиль, наведено в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 – Значення об'ємної маси (т/м³) фосфогіпсу під статичним навантаженням [8]

Вологість фосфогіпсу, %	Тиск при ущільненні, МПа				
	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4
20	0,73	0,75	0,79	0,82	0,82
41	1,06	1,14	1,27	1,33	1,4

Кут природного відкосу фосфогіпсу в спокої при вологості $W_{заг}=40-44$ % становить $50-55^\circ$ відповідно, що свідчить про відносно низьку рухливість його часток. Фосфогіпс відноситься до дуже вологоємних матеріалів: повна вологоємність фосфогіпсу складає $\approx 66\%$ (всі пори зайняті водою); максимальна молекулярна вологоємність дорівнює $15-16$ % і характеризує здатність фосфогіпсу

утримувати в собі вологу силами молекулярного зчеплення між частинками фосфогіпсу і води. Експериментально отримані кінетичні криві поглинання води фосфогіпсом (рисунок. 4.4) показують, що вологоємність напівгідрату в середньому в 3,6 рази вище вологоємності дигідрату.

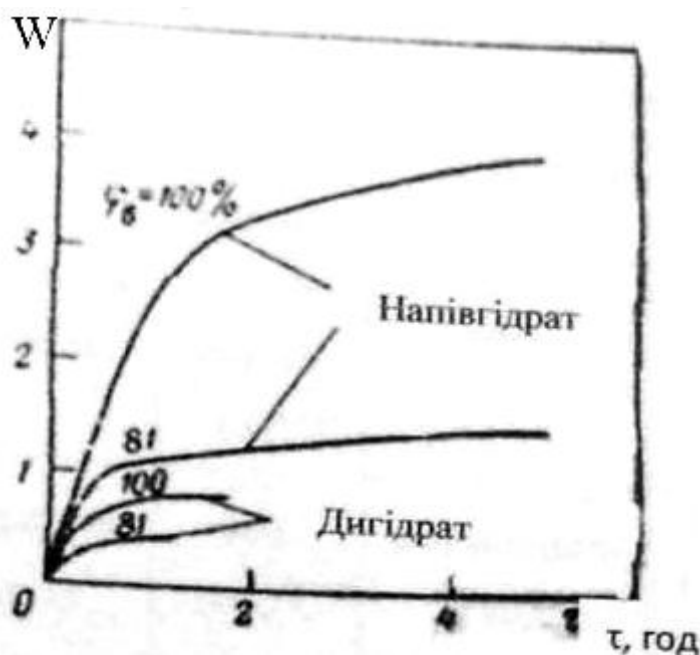


Рисунок 4.4 – Кінетика сорбції води дигідратом та напівгідратом при 20 °С при різній відносній вологості повітря $\varphi_{\text{п}}$ [8]

У цих умовах коефіцієнт гігроскопічності напівгідрату в 4 рази вище, ніж дигідрату. Таким чином, дигідрат у висушеному стані є малогігроскопічним продуктом і практично не поглинає вологу. Напівгідрат сильно гігроскопічний і вимагає захисту від атмосферної водяної пари.

При зниженні температури гігроскопічність фосфогіпсу різко знижується: вологоємність дигідрату при $\varphi_{\text{п}} = 100\%$ та $t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ в 2,6 рази нижче, а у напівгідрату в 4 рази менше, ніж при 20 °С.

5 ОСНОВНІ НАПРЯМИ ВИКОРИСТАННЯ ФОСФОГІПСУ

У виробництві фосфорних добрив головними відходами є фосфогіпс і гази, які містять фтор та фторфосфатні шлами. При виробництві екстракційної фосфатної кислоти на 1 т P_2O_5 отримують 4-6 т фосфогіпсу в залежності від якості фосфатної сировини.

Проблема використання фосфогіпсу є актуальною в усьому світі. Так, щорічно на хімічних підприємствах світу утворюється 120 млн. т фосфогіпсу, з яких використовується лише 2%, а 98% – складається або скидається у моря і океани.

Оскільки у фосфогіпсі міститься багато цінних компонентів, а також $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (який є основною складовою фосфогіпсу), то можна виділити наступні шляхи його переробки [9]:

1) у сільському господарстві:

- для хімічної меліорації солонцевих ґрунтів замість використання природного сиромолотого гіпсу;
- для хімічної меліорації кислих ґрунтів в суміші з пиловидними вапняними матеріалами;
- для компостування з органічними добривами замість фосфоритного борошна;

2) у цементній промисловості:

- в якості мінералізатора - добавки до сировинної суміші (в тому числі, і в суміші з колчедановим недогарком -т.зв. "рудний" цемент);
- в якості регулятора (сповільнювача) швидкості схоплювання цементу - добавки до цементного клінкеру перед його помелом замість природного гіпсу;

3) для виробництва гіпсових в'язучих та виробів з них замість:

а) високоміцних і композиційних гіпсових в'язучих (α -модифікації напівгідрату сульфату кальцію), в тому числі, підвищеної водостійкості, і ангідритного гіпсового в'язучого, що використовуються в:

- будівництві - безпосередньо (з добавками), в якості штукатурного і шпаклювального матеріалу, для наливних самонівелюючих основ під підлоги і для виробництва будівельних виробів (перегородкові плити та панелі, акустичні і декоративні плити, цегла та блоки для зовнішнього огороження будівель за відсутності або в межах допустимої радіоактивності);

- шахтах вугільної та інших галузей промисловості – для заповнення закріплюючого простору і викладки охоронних смуг;

- для виготовлення тампонажного цементу, що застосовується в низькотемпературних свердловинах в нафтовій й газовій промисловості і в геології (замість цементу);

б) випалювальних в'язучих (β -модифікації напівгідрату сульфату кальцію), які використовують безпосередньо в будівництві – як штукатурного і шпаклювального гіпсу і для виробництва будівельних виробів (перегородкові плити та панелі, гіпсокартонні листи, гіпсоволоконні, звукопоглинальні і декоративні плити та ін.);

4) для виробництва сульфатної кислоти (замість використання традиційних видів сірковмістної сировини – елементарної сірки і колчедану) з попутним отриманням ряду продуктів:

- цементу (у тому числі, білого) – термічним способом;
- вапна – термічним способом, у тому числі з проміжним отриманням елементної сірки;

- силікатних матеріалів – термічним і електротермічними способами;

5) для виробництва будівельних виробів із використанням непереробленого фосфогіпсу:

- блоків і панелей – в суміші з летючої золою (з електрофільтрів) і вапном;
- цеглин – пресуванням фосфогіпсу в суміші з зв'язуючим, отриманим з фосфогіпсу;

- виробів з фосфогіпсу та органічних зв'язуючих (в якості добавки до асфальту);

- для виробництва добрив і солей: сульфату амонію (без використання сульфатної кислоти) і крейди, суміші з карбамідом, сульфатом натрію;
- для вилучення рідкоземельних компонентів;
- як наповнювач: у виробництві паперу замість каоліну, в лакофарбовій промисловості і виробництві пластмас, скла, нітрату амонію замість традиційних матеріалів (термооброблений фосфогіпс замість сульфату натрію та ін.);
- для виробництва теплоізоляційних матеріалів;
- у будівництві автомобільних доріг.

Найбільшу кількість фосфогіпсу використовують у виробництві цементу (Болгарія, Чехія, Греція, Швеція) і сільському господарстві (Франція, Греція, Іспанія, США). Процес одержання сульфатної кислоти і цементу із фосфогіпсу здійснюється лише в Австрії і Польщі. Доки існують значні запаси природного гіпсу, заміна його на фосфогіпс у виробництві будівельних матеріалів не буде масштабною. Позитивним прикладом може бути Японія, яка не має своїх запасів природного гіпсу і повністю замінює його на фосфогіпс.

В Україні в промисловості будівельних матеріалів фосфогіпс майже не використовується. Головні причини цього полягають у наявності домішок P_2O_5 та F (відповідно 1,5 і 1%), високій вологості (близько 40% загальної вологості), що ускладнює його транспортування та дозування. Наукові розробки і практично-дослідні випробування свідчать, що на хімічних підприємствах технологія переробки фосфогіпсу у гіпсові в'язучі відносно проста і екологічно безпечна, енергоємність процесів порівняно низька, тому відповідно до перспектив розвитку будівельного комплексу доцільно організувати виробництво гіпсових в'язучих та виробів із них на хімічних підприємствах. Доцільним є подальше техніко-економічне обґрунтування питання використання фосфогіпсу як сировини для одержання сульфатної кислоти (у комплексі з використанням останньої у замкненому циклі виробництва фосфорних добрив), сульфату амонію та вапняно-амонійної селітри (зокрема, на ПАТ "Рівнеазот").

Кожен з наведених способів переробки фосфогіпсу має свої переваги та недоліки. Детальніше розглянемо деякі методи переробки.

5.1 Використання фосфогіпсу у сільському господарстві

Автори [10] запропонували спосіб переробки фосфогіпсу на мінеральні добрив за допомогою обробки фосфогіпсу амонійкарбонатом. Після конверсії пульпу розділяють, випаровують розчин з отриманням кристалічного амонію сульфату. Карбонатний осад (фосфокрейд) використовують як основу для отримання аміачних добрив. Спосіб дозволяє здійснювати досить повну переробку фосфогіпсу з отриманням декількох корисних продуктів та без утворення нових твердих залишків. Недоліком способу є те, що отримання амонійсульфату в операції випаровування є енергетично затратним процесом. Крім того, рідкоземельні елементи, які містяться у фосфогіпсі, залишаються не вилученими.

Іншим способом комплексної переробки фосфогіпсу в добрива [11], який включає готування розчину карбонату амонію, конверсію фосфогіпсу розчином карбонату амонію та поділ на фільтрі отриманої в результаті конверсії суспензії на розчин сульфату амонію, який випарюють для одержання кристалічного чи гранульованого сульфату амонію, та на карбонатний залишок, змішування карбонатного залишку із плавом амонійної селітри, гранулювання і сушіння суміші, який відрізняється тим, що конверсію фосфогіпсу ведуть при нормі карбонату амонію менше стехіометричної і з плавом амонійної селітри змішують карбонатний залишок, в якому утримується розчин сульфату амонію. Таким чином, запропонований спосіб переробки фосфогіпсу дозволяє одержувати новий продукт – сульфатну вапняно-амонійну селітру з різним співвідношенням солей $[\text{NH}_4\text{NO}_3]:[\text{CaCO}_3]:[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, і при необхідності також одержувати кристалічний сульфат амонію.

Авторами [12] знайдено спосіб переробки фосфогіпсу шляхом амонізації та карбонізації з отриманням сульфату амонію та карбонату кальцію, переробкою сульфату амонію на сульфат калію та хлорид амонію з використанням останнього для термообробки карбонату кальцію при температурі 340-380 °C з отриманням хлориду кальцію та аміаку і вуглекислого газу для процесу карбонізації. Однак

великий об'єм сульфату амонію і невеликі агрохімічні якості не дали можливості використати цей процес у промисловості.

Авторами [13] була поставлена задача – порівняти ефективність проведення конверсії фосфогіпсу карбонатом амонію та карбонатом натрію. Конверсія фосфогіпсу здійснювалась за допомогою водорозчинних карбонатів, таких як сода та карбонат амонію. Отримані добрива за таким способом не потребують додаткових витрат на упарювання, грануляцію тому, що надходять на ринок у вигляді рідких добрив, в основному NS-вмісних. Це дає можливість цілеспрямовано використовувати фосфогіпс замість традиційної сировини, що вигідно з економічної і екологічної точки зору, через зменшення впливу відходів на навколишнє середовище.

Іншим способом переробки фосфогіпсу в сульфат амонію та карбонат кальцію є обробка фосфогіпсу розчином карбонату амонію та вуглекислим газом з наступним відділенням карбонату кальцію і сульфату амонію шляхом фільтрування [14]. Пульпу обробляють вуглекислим газом при охолодженні її до 35-45 °С; вуглекислий газ беруть в кількості 50-70% від стехіометрії по CaO, а потім перед фільтрацією отриману реакційну масу нагрівають до 75-95 °С. Даний метод відноситься до розряду газо-рідинних: вуглекислий газ подають в суспензію фосфогіпсу в аміачній воді в значному надлишку (30-50 % від стехіометричної норми). До недоліку способу відноситься застосування значного надлишку реагентів – аміаку і вуглекислого газу, а саме 103-107 % відповідно.

Спосіб, що представлений в заявці на патент [15], виключає ці недоліки, так як конверсію фосфогіпсу ведуть в зворотньому розчині сульфату амонію, попередньо обробленому при неперервному охолодженні аміаком і вуглекислим газом. Надлишок концентрації аміаку і карбонату амонію в рідкій фазі пульпи при необхідності коректують введенням в неї частин диспергованих реагентів. Однак ці способи ґрунтуються на використанні аміаку і вуглекислого газу, тобто вони відносяться до газових чи газо-рідинних методів. Ці методи не дозволяють отримати достатньо високу ступінь конверсії фосфогіпсу, а також супроводжується суттєвим

виділенням реагентів у газову фазу, що потребує ускладнення апаратурного оформлення.

Основні результати цих двох останніх досліджень, що ілюструють способи переробки, приведені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Основні результати досліджень [16,17] з карбонат-амонійної конверсії фосфогіпсу

№	Показник	1 приклад [16]	2 приклад [17]
1	2	3	4
1	Витрата фосфогіпсу, кг	500	700
2	Загальна вологість, % мас.	27,8	46
3	Витрата розчину карбонату амонію, кг	669 (105 % від стехіометричної норми)	511,8 (105 % від стехіометричної норми)
4	Концентрація розчину $(NH_4)_2SO_4$, % мас.	38	52
5	Витрата CO_2 газ., кг	55,5	81,3
6	Витрата CO_2 газ. від стехіометрії, %	50	70
7	Температура карбонізації конверсійної пульпи, °С	35	45

Продовження таблиці 5.1

1	2	3	4
8	Вологість осаду $CaCO_3$, % мас.	31,6	24,3
9	Маса вологого $CaCO_3$, кг	380,3	334,8
10	Концентрація продукційного розчину $(NH_4)_2SO_4$, % мас.	36,6	37,2
11	Вихід за кристалічним сульфатом амонію, кг	313,2	327,9

Інший спосіб включає переробку фосфогіпсу сульфатною кислотою з наступною екстракцією рідкоземельних елементів і обробкою очищеного фосфогіпсу оксидом кальцію [18]. Сульфатна кислота використовується для видалення фтор-іонів з фосфогіпсу. Гідроксид амонію чи карбонат амонію послідовно вводять в фільтрат до $\text{pH}=2-3,5$, осад не відділяють фільтруванням. Потім вводять гідроксид кальцію чи оксид до $\text{pH}=7-8$. Осад відділяють фільтруванням, промивають водою і вивозять з процесу. Такий спосіб переробки супроводжується зниженням витрат і отриманням цінної продукції.

На підприємствах Північній Кароліні, США реалізують поводження з фосфогіпсом за чотирма методами, а саме: 1 – скидання в океани; 2 – засипка в гірські кар'єри; 3 – сухе укладання; 4 – мокре укладання [19]. Двадцятип'ятирічний досвід подібного поводження з фосфогіпсом, хоч і не привів до рентабельної утилізації відходу, проте дозволив в деякій мірі, послабити фінансові покарання за порушення суворих екологічних стандартів.

В науковому центрі м. Форт-Саскачеван (Fort-Saskatchewan) провінцій Альберта (Alberta), Канада вже протягом 15 років досліджується метод (за висловленням авторів [19], “світового рівня”) введення невеликої кількості плодovitого ґрунту у нативний фосфогіпс і вирощування на цьому “субстрат” сільськогосподарських рослин. Цей інноваційний метод використання фосфогіпсу призводить за даним [19], до кращого розвитку рослин і їх стійкості до зниження негативного впливу фосфогіпсу на навколишнє середовище та істотного економічного ефекту.

Існуючий річний обсяг виробництва фосфогіпсу по всьому світу складає близько 160 млн. т, з яких 40 млн. т (25%) виробляється в США. Кількість накопиченого фосфогіпсу збільшиться до 7-8 млрд. т до 2040 року [20]. Фосфогіпс в тому або іншому масштабі використовується в сільському господарстві ряду країн, наприклад, в Австралії, Бангладеш, Бразилії, Єгипті, Індії, Казахстані, Іспанії, Пакистані і США. Зокрема, в Бразилії 40% всього фосфогіпсу використовується в цьому напрямку. У Каліфорнії (США), фосфогіпс використовується у сільськогосподарському виробництві за чотирма основними способами:

- 1) рекультивация земель гирлових боліт;
- 2) відновлення фізіологічного стану натрієвих ґрунтів;
- 3) додаток до ґрунту, який запобігає утворенню кірки і підвищенню вмісту води;
- 4) добрива до ґрунту або меліоранту останнього при вирощуванні сільськогосподарських культур.

Є багато даних про те, що використання фосфогіпсу в якості “добрива” (в кількості 100-600 кг/га) підвищує родючість ґрунтів [20].

Слід додати, що в минулому більшість виробленого фосфогіпсу в Китаї "скидали" в долини або ставки; ця практика на даний час заборонена китайським урядом [21]. Тому в Китаї й інтенсифікується відбувається переробка фосфогіпсу з використання його в сільському господарстві в якості добрива, яке забезпечує рослини поживними речовинами, включаючи сірку (S), кальцій (Ca) і, меншою мірою, фосфор (P). Численні дослідження показали, що використання фосфогіпсу підвищує ріст кореневої системи, допомагаючи таким чином рослинам засвоювати інші поживні речовини, особливо N. Якщо припустити, що норма витрати складе 0,1 тонни/гектар на рік фосфогіпсу, його можливо буде використовувати в кількості до 450 мільйонів тонн щороку. Дані лабораторних досліджень, польових демонстраційних проектів в сільському господарстві й скотарстві свідчать про благотворний вплив фосфогіпсу, як джерела сірки, на розвиток і врожайність численних видів сільськогосподарських культур.

Проте слід сказати про те, що радіонукліди уран і радій-226, присутні в фосфогіпсі, можуть спричинити хімічну небезпеку для здоров'я людини і навколишнього середовища [22]. Фосфогіпс містить й ряд елементів: арсен, плумбум, кадмій, хром, фтор, цинк, сурму і мідь в концентраціях, які можуть становити значний ризик для здоров'я. Звісно, концентрації цих небезпечних забруднювачів відрізняються іноді більш ніж на три порядки серед зразків, узятих з різних місць. Тому не менш актуальними є дослідження з вилучення цих шкідливих компонентів з фосфогіпсу, їх переведення в демобільний стан, знешкодження тощо.

5.2 Використання фосфогіпсу для виробництва гіпсових в'язучих

Для використання фосфогіпсу у виробництві гіпсових, ангідридних або композиційних в'язучих – порошкоподібних продуктів, які при змішуванні з водою утворюють формувальні маси, здатні перетворюватися в камнеподібне тіло, необхідна його технологічна переробка. У формувальні гіпсові маси можуть вводитися заповнювачі (наповнювачі), армуючі матеріали та хімічні добавки [23].

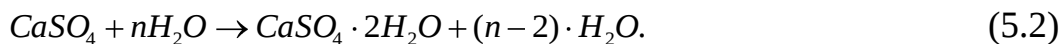
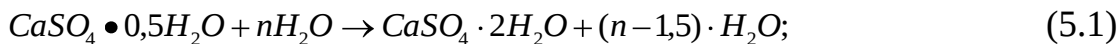
В'язучі на основі сульфату кальцію поділяють на гіпсові в'язучі, які в основному, складаються з напівгідрату сульфату кальцію ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), і ангідритові в'язучі, що, в основному, складаються з ангідриту (CaSO_4); можливі їх суміші. Залежно від умов отримання і властивостей гіпсові в'язучі підрозділяють на обпалювальні і автоклави.

Обпалювальні гіпсові в'язучі отримують тепловою обробкою сировини переважно при 110-170 °C та атмосферному тиску з виділенням кристалізаційної води в пароподібному стані. Вони містять, в основному напівгідрат сульфату кальцію β -форми.

Автоклавні (високоміцні) гіпсові виготовляють тепловою обробкою сировини при 120-150 °C під надмірним тиском 0,13-0,4 МПа в паровому або водному середовищі з виділенням кристалізаційної води з гіпсу в рідкому стані, тому вони складаються переважно з напівгідрату сульфату кальцію α -форми.

Ангідритові в'язучі можна отримати помолом сировини, що містить ангідрит, або випалюванням при 600-850 °C гіпсо- і напівгідратвмістної сировини (фосфогіпсу, фосфонапівгідрату, борогіпсу, природного гіпсового каменю) з подальшим розмелюванням продуктів випалу. У процесі випалювання або розмелювання можуть вводитися добавки – каталізатори тверднення ангідриту.

Перераховані в'язучі, а також їх суміші відносяться до групи повітряних в'язучих, міцність виробів з яких при тривалому перебуванні у воді знижується. Це пояснюється досить високою розчинністю і здатністю до перекристалізації у вологих умовах гіпсу ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), який є кінцевим продуктом твердіння гіпсових і ангідритових в'язучих:



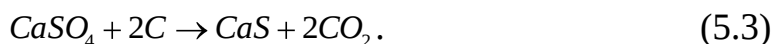
Повна гідратація напівгідрату триває від 15-20 хв до декількох годин, ангідриду – від декількох годин до декількох діб, а іноді й місяців. Створенням умов для неповної гідратації і підвищення середньої щільності виробів, що виготовляються, є заходи, що забезпечують лише тимчасове збереження міцності виробів при їх перебуванні у воді. У кінцевому рахунку властивості і галузі використання виробів визначаються низькою водостійкістю гіпсу [24].

У зв'язку з цим, в особливу групу слід виділити композиційні в'язучі підвищеної водостійкості. Обов'язковим при підборі складу зазначених в'язучих є створення умов, що попереджають утворення в затверділій системі високоосновного гідросульфогідрату кальцію ($3\text{CaO} \bullet \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$), або еттрінгіта.

5.3 Виробництво сульфатної кислоти і цементу з апатитового фосфогіпсу термічним способом

Спосіб одночасного отримання на базі сульфату кальцію сульфатної кислоти і цементного клінкеру заснований на термохімічному розкладанні в обпалювальній печі, що обертається, сульфату кальцію при його взаємодії з відновником (кокс, СО).

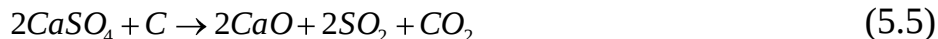
Ендотермічний процес проходить в 2 стадії [25]. На першій стадії при температурі 900 °С частина сульфату кальцію відновлюється до сульфіду кальцію:



Далі, у більш гарячій зоні печі, сульфід кальцію за температури 1200 °С взаємодіє з іншою частиною сульфату:



Сумарна реакція, що описує процес розкладу сульфата:



Оксид кальцію в зоні спікання печі при 1400 °С взаємодіє з оксидами силіцію, алюмінію і заліза, які у вигляді відповідних матеріалів («добавки») завантажують у піч в суміші з сульфатом кальцію і відновником (сировинна суміш) з утворенням цементного клінкеру.

Необхідну для перебігу процесу в протиточній обертовій печі кількість тепла забезпечують спалюванням безпосередньо в печі твердого (вугільний пил), рідкого чи газоподібного палива. У печі підтримують невеликий надлишок кисню, щоб уникнути утворення елементної сірки, а також H_2S , COS , CS_2 .

Для цього передбачають, зокрема , подачу додаткового повітря в піч (на відстані 1/3 довжини печі від її «холодного» кінця – завантаження сировинної суміші і виходу SO_2). Концентрація кисню в газі на виході з печі не повинна перевищувати 0,6 %, а оксиду вуглецю (IV) – 0,2 %.

Виробництво складається з наступних основних стадій [26]:

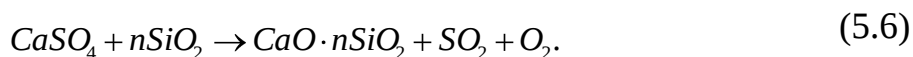
- підготовка фосфогіпсу (фільтрація з пульпи, сушка в сушарці та прокалювання фосфогіпсу в апараті з непрямим обігрівом до фосфоангідриту; мокре очищення відхідних газів від сполук фтору);
- прийом і складування добавок (глина або летюча зола) бурого вугілля, пісок, колчедановий недогарок; підготовка добавок (сушка і розмелювання) і коксу (розмелювання); змішування компонентів і гомогенізація сировинної суміші;
- випал з отриманням оксиду сірки (IV) (сірчистого газу) та цементного клінкеру (з попереднім протитечійним підігрівом сировинної суміші гарячим газом, який виходять з обпалювальної) з наступним охолодженням клінкеру в протитечійних рекуператорах, встановлених на випалювальній печі, або у виносному колосниковому холодильнику; очищення вітального газу від пилу (у

сухому електрофільтрі); розмелювання клінкера з добавкою гіпсу (або фосфогіпсу) як регулятора швидкості схоплювання цементу (сповільнювача).

- очищення випаленого газу від сполук фтору (промивка водою в замкненому циклі з виведенням частини її, після віддувки SO_2 , і стоків вузла очищення газів відділення сушіння та прокалювання фосфогіпсу на нейтралізацію вапном з відділенням і сушінням осаду – CaF_2 – для його використання в цементній промисловості), від туману сульфатної кислоти (у мокрому електрофільтрі); переробка очищеного випального газу в сульфатну кислоту відомими технологіями переробки.

5.4 Виробництво сульфатної кислоти і силікатного матеріалу з апатитового фосфогіпсу електротермічним способом

Спосіб заснований на взаємодії в розплаві сульфату кальцію з оксидом силіцію (IV):

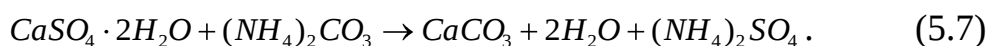


Оптимальний склад шихти (фосфогіпс і оксид силіцію (IV)) і шлаку, що утворюється, відповідає модулю кислотності (масове відношення $\text{SiO}_2:\text{CaO}$), рівному 0,7-0,8. У шихту додають флотаційний колчедан для зв'язування кисню, що виділяється, отримання додаткової кількості оксиду сірки (IV) і значного підвищення його вмісту в газі, що утворюється (від 40 до 75-85 %). В якості SiO_2 -вмістного матеріалу запропоновано використання кварцових «хвостів» збагачувальних фабрик. Попереднього промивання фосфогіпсу не потрібно, оскільки P_2O_5 і фтор в процесі електроплавки не переходять в газову фазу, а залишаються в шлаку. Одержаний газ після очищення придатний для переробки в сульфатну кислоту, а шлак може бути використаний в цементній промисловості. Введення 20 % шлаку в портландцементний клінкер підвищує його межу міцності при стисненні на 5-10 МПа. У шлакопортландцемент можна вводити до 60 % цього шлаку без зниження його якості.

5.5 Галургійна переробка фосфогіпсу

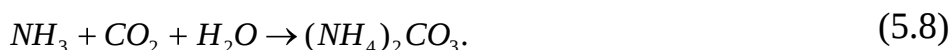
Галургійна переробка фосфогіпсу полягає в переведенні останнього в корисні продукти: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CaCO_3 , дикальційфосфат.

Процес переробки фосфогіпсу на корисні продукти перебігає у рідкому середовищі за реакцією [27]:



Внаслідок набагато меншої розчинності карбонату кальцію в порівнянні з розчинністю сульфату кальцію (приблизно в 140 разів), реакція у водному середовищі при $t=20-60\text{ }^\circ\text{C}$ і $\text{pH}=7-9$ завершується практично повністю.

Залежно від способів введення карбонату амонію процес конверсії може бути рідинним, газовим або газорідинним. Спосіб рідинної конверсії погребує попередню стадію приготування розчину карбонату амонію в окремому апараті по реакції:



У процесі газової конверсії цю реакцію проводять у водній суспензії фосфогіпсу при одночасному введенням в систему аміаку і оксиду вуглецю (IV). Газорідинної спосіб перетворення $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в CaCO_3 і $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ заснований на використанні як розчину карбонату амонію, так і газоподібних компонентів.

Найбільшого поширення у світовій практиці знайшов спосіб рідинної конверсії, що включає в себе наступні технологічні стадії:

- 1) приготування розчину карбонату амонію;
- 2) конверсія сульфату кальцію розчином карбонату амонію і кристалізація CaCO_3 ;
- 3) фільтрація і промивка осаду CaCO_3 ;
- 4) вловлювання і знешкодження відхідних газів;

5) переробка розчину сульфату амонію в кристалічний (гранульований) продукт;

6) сушка карбонату кальцію.

Усунути недоліки обох способів конверсії вдалося в результаті їх раціонального суміщення. З цією метою: в реактор конверсії фосфогіпсу, крім готового розчину $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, подають газоподібні реагенти (NH_3 і CO_2) в кількості 10-15% від стехіометричної норми на CaO фосфогіпсу. При цьому тепло, що виділяється при взаємодії газоподібних реагентів, компенсує потребу в енергії процесу конверсії з урахуванням забезпечення температури реакції 50-55 °С; іншими словами, забезпечуються ізотермічні і автотермічні умови процесу конверсії фосфогіпсу.

Конверсія гіпсу в дикальційфосфат в зазначених умовах перебігає за реакцією:



через розчинення гіпсу в лужному середовищі і подальше осадження дикальційфосфату та утворення сульфату натрію в розчині. Ця реакція перебігає досить повільно у зв'язку з невеликою різницею в добутку розчинності (ДР) цих солей ($\text{pDR}_{\text{дкф}}=6,71$, $\text{pDR}_{\text{гіпсу}}=4,58$). При цьому повнота реакції залежатиме від тривалості процесу; для повної конверсії необхідно не менше 8-15 год. При меншій тривалості отриманий продукт буде забруднений гіпсом. Недоліками всіх вище перелічених процесів є:

- металоємність;
- енергозатрати;
- використання дорогих реагентів;
- використання розбавлених розчинів;
- тривалість процесів.

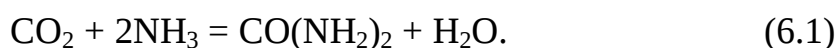
Тому метою магістерської роботи є розроблення удосконалених технологічних засад переробки фосфогіпсу у комплексне NPCaS -добриво.

6 ВЛАСТИВОСТІ РЕАКТАНТІВ ПРИ УТИЛІЗАЦІЙНІЙ ПЕРЕРОБЦІ ФОСФОГІПСУ

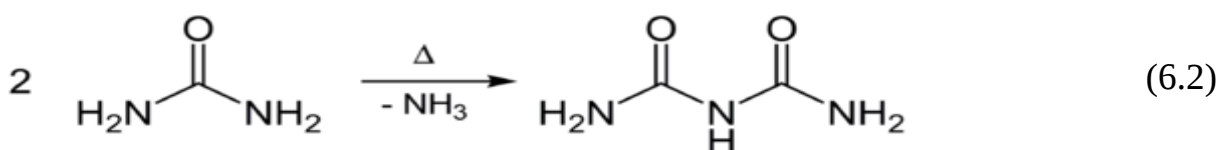
6.1 Властивості карбаміду [28]

При переробці фосфогіпсу в комплексне мінеральне добриво використовуються такі речовини як карбонат амонію та карбамід. Розглянемо основні властивості цих речовин.

Сечовина або карбамід – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – діамід вуглецевої кислоти, білі кристали, добре розчинні у воді [28]. Карбамід отримують взаємодією аміаку і вуглекислого газу при температурі 130°C і тиску близько 10 МПа в водному розчині:



З цієї причини виробництво сечовини суміщають з аміачним виробництвом. Цей спосіб отримання карбаміду відкрив і описав у своїй дисертації у 1868 році О. І. Базаров. Щільність карбаміду $1,32 \text{ г/см}^3$, температура плавлення - $132,7^\circ\text{C}$, температура розкладання - $150\text{-}160^\circ\text{C}$. При нагріванні вище температури плавлення карбаміду розпадається на аміак і біурет:



Карбамід легко розчинний у воді і спиртах, не надає воді запаху, не змінює її колір, але надає їй гірко-в'язучий присмак. Гідролізується при нагріванні у водних розчинах кислот і лугів.

Карбамід використовується в сільському господарстві як висококонцентроване азотне добриво і як добавка до корму жуйних тварин, при отриманні карбамідоформальдегідних полімерів, пластмас, клеїв. На основі

карбаміду отримують дешеві пластмаси, так звані карбамідні пластинки. Карбамід також служить матеріалом для отримання багатьох органічних речовин і лікарських препаратів.

Виробництво в Україні: група компаній Group DF Дмитра Фірташа консолідувала виробництво в Україні в один холдинг, що виробляє в Україні 100% селітри, 80% карбаміду та 75% аміаку. Воєнна кампанія в Україні 2014 р. обвалила виробництво Group DF азотних сполук – спершу аміак, переходом – карбамід, що призвело до зниження експорту до США, Індії, Турції, Бразилії та ЄС.

6.2 Карбамід марки А та Б [29]

Карбамід є великотоннажним продуктом і, використовується, в основному, як азотне добриво (вміст азоту 46%, є основним добривним джерелом висококонцентрованого азоту) і випускається у стійкому до злежування у гранульованому вигляді: рівні, щільні гранули для точного розподілу. Продукт зручний у застосуванні, рівномірно розподіляється та дає стійкий урожай. Залежно від призначення карбамід виготовляють двох марок: А - для промисловості; Б - для рослинництва.

Згідно ДСТУ-ГОСТ 2081-92, карбамід марки Б сорт вищий — гранульований продукт без сторонніх домішок, білого кольору. Масова доля азоту в перерахунку на суху речовину — не менше 46,3%, у тому числі амідний, який важко вимивається з ґрунту. Карбамід застосовується на всіх видах ґрунтів і під всі сільськогосподарські культури. Карбамід використовується для основного, передпосівного і місцевого внесення до рядків при посіві, а також для підгодівлі рослин. Не злежується, має 100% розсипчастість, не гігроскопічний. Карбамід марки Б використовується в сільському господарстві як мінеральне азотне добриво і як кормова добавка в тваринництві [29].

Карбамід марки А призначений для використання в промисловості при виробництві, полімерів: карбамідо-формальдегідів, пластмас, клеїв, смол, фарб, при

дубленні шкір. Не горючий, пожежо- і вибухобезпечний, не токсичний. Сечовина також застосовується для очищення димових газів теплових електростанцій, котелень, сміттєспалювальних заводів, двигунів внутрішнього згоряння та від оксидів азоту. У медицині чисту сечовину використовують як дегідратаційний засіб (протипухлинні препарати) для попередження та зменшення набряку мозку, а також для виробництва снодійних засобів (веронал, люміналу, бромурал). Карбамід зареєстрований у якості харчової добавки E927b. Використовується, зокрема, при виробництві жувальної гумки. Карбамід упаковують у паперові бітуміровані або ламіновані мішки, поліетиленові або тканні полімерні ламіновані мішки, тканні полімерні мішки з вкладишем, а також у м'які спеціалізовані контейнери разового використання. Карбамід насипом транспортують у спеціалізованих вагонах саморозвантажних, у закритих морських палубних судах, автотранспортом, а також у рухомому складі. Продукт, упакований у м'які спеціалізовані контейнери, а також транспортні пакети, скріплені плівкою, допускається транспортувати в піввагонах та відкритим автотранспортом. Карбамід зберігають у закритих складських приміщеннях, що захищають продукт від попадання атмосферних опадів. При зберіганні продукту насипом не допускається змішування його з іншими видами добрив. Гарантійний термін зберігання - 6 місяців з дня виготовлення, продукту для роздрібної торгівлі - 2 роки з дня виготовлення.

Таблиця 6.1 – Фізико-хімічні показники карбаміду (сечовини) ДСТУ-ГОСТ 2081-92

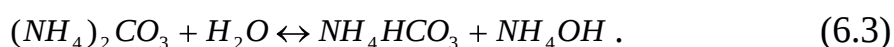
Найменування показника	Норма для марки та сорту				
	А		Б		
	Вищий	Перший	Вищий	Перший	Другий
Масова частка азоту в перерахунку	4	4	46,2	46,2	46,2

на суху речовину, %, не менше	6,3	6,2			
Масова частка вільного аміаку, %, не більше, для карбаміду: кристалічного	0,01 0,02	0,01 0,03	- -	- -	- -
Масова частка води, %, не більше: метод висушування	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
метод Фішера	0,6	0,6	0,5	0,5	0,6
Гранулометричний склад, %: масова частка гранул розміром, мм:					
від 1 до 4, не менш	-	-	94	94	94
від 2 до 4, не менш	-	-	70	50	-
менше 1, не більше	-	-	3	5	5
залишок на ситі 6 мм, не більше	-	-	Відсутність	Відсутність	Відсутність
Статична міцність гранул, кгс на гранулу, не менш	-	-	0,7	0,5	0,3

6.3 Властивості карбонату амонію

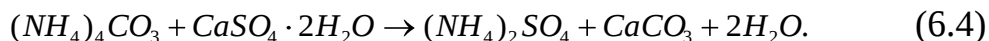
Карбонат амонію – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (добавка E503) – амонієва сіль вугільної кислоти. Безбарвні кристали сполуки добре розчинні у воді, мають характерний запах аміаку. Карбонат амонію дуже нестійкий як на повітрі, так і в розчині, так як вже при кімнатній температурі виділяє аміак, перетворюючись на гідрокарбонат амонію NH_4HCO_3 . При температурі 60 °C швидко розпадається на NH_3 , CO_2 і H_2O [30].

Піддається гідролізу за наступним рівнянням:



Розчинність карбонату амонію у воді: розчинний – при 0 °C, 100,1 г/дм³ – при 15 °C. Отримують карбонат амонію взаємодією газоподібних NH_3 , CO_2 і H_2O при

швидкому охолодженні продуктів реакції. Технічний продукт містить поряд з $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ й сполуку NH_4HCO_3 . Карбонат амонію може застосовуватися для отримання сульфату амонію з гіпсу по реакції:



При цьому карбонат амонію можна вводити у вигляді розчину (рідинний процес конверсії), так і у вигляді газоподібних NH_3 і CO_2 (газовий процес конверсії). Можна також вводити газоподібні NH_3 і CO_2 додатково до розчину $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в кількості 10-15 % від стехіометричної кількості в розрахунку на CaSO_4 (газорідинний процес конверсії). В останньому випадку при розчиненні газів виділяється додаткова теплота, необхідна для авто термічного перебігу реакції. Карбонат амонію може розглядатися як джерело карбонат-іонів і в перспективі може застосовуватися, наприклад, для осадження солей магнію для відділення його від солей калію. При додаванні карбонату амонію магній випадає в осад у вигляді карбонату, в розчині залишаються, в основному, хлорид калію і хлорид амонію, які згодом можуть бути розділені (рекристалізацією або сублимацією), або не розділяться, а використовуватись як азотно-калійне добриво.

Власне, виділення газів при розкладанні добавки дозволяє використовувати її в харчовій промисловості, в основному, в хлібопекарській та кондитерській – замість дріжджів. На сьогоднішній момент добавку E503 отримують в промислових масштабах шляхом нагрівання суміші хлористого амонію, або ж в результаті взаємодії води з вуглекислим газом і аміаком за умови швидкого охолодження.

Згідно з деякими неофіційними даними, добавка E503 є потенційно небезпечною для людського організму. Можливо, шкоду добавки пов'язують з високою токсичністю аміаку, який утворюється в результаті розкладання карбонату амонію. Однак точно відомо, що в процесі розкладання речовини (в ході приготування продукту) аміак і вуглекислий газ повністю випаровуються, а в готовій продукції залишається тільки вода. Так що добавку E503 можна назвати шкідливою для організму винятково у своєму початковому стані. На сьогоднішній

день використання солей амонію E503 дозволено практично у всіх країнах світу. Згідно з дослідженнями державного агентства з харчових стандартів Великобританії (FSA), харчова добавка E503 є абсолютно безпечною для здоров'я людини. Крім харчової промисловості, карбонат амонію використовують в косметичці в якості барвника, додають в лікарські препарати (нашатир, сиропи від кашлю).

6.4 Властивості карбонату кальцію

При переробці фосфогіпсу в комплексне добриво утворюється продукт – CaCO_3 . В таблиці 6.2 наведено основні властивості карбонату кальцію.

Таблиця 6.2 – Основні властивості карбонату кальцію [30]

Фізичні		Термічні		Хімічні		Оптичні	
1	2	3	4	5	6	7	8
Стан	Тверді білі кристали	Температура плавлення	Кальцит – 825 °C, арагоніт – 1339 °C	pK_A	9	Показник заломлення	1,6

Продовження таблиці 6.2

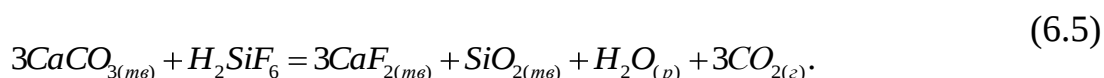
1	2	3	4	5	6	7	8
Моллярна маса	100 г/моль	Температура розкладу	900-1000 °C	Розчинність у воді	(25 °C) 0,00015 г/100 см ³		
Густина	Кальцит – 2,74 г/см ³ , арагоніт – 2,74 г/см ³						

В таблиці 6.3 представлено основні термодинамічні характеристики карбонату кальцію [30].

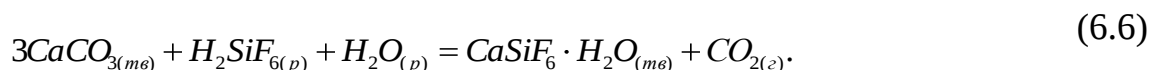
Таблиця 6.3 – Основні термодинамічні характеристики карбонату кальцію.

Сполука	Стан	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/(моль · К)	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
$CaCO_3$	кристал	-1206,8	235,9	-3884,9

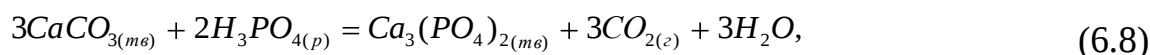
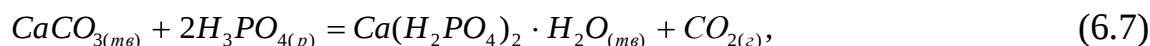
Розчинення карбонату кальцію в гексафторкремнієвій кислоті перебігає за реакцією 6.5 та відповідає зміні енергії Гіббса $\Delta G = -193,0$ кДж/моль:



Карбонат кальцію вступає в реакцію з гексафторкремнієвою кислотою в присутності води (реакція 6.2) та супроводжується енергією Гіббса $\Delta G_{298}^0 = 13,8$ кДж/моль:



Розчинення карбонату кальцію в фосфатній кислоті перебігає за реакціями 6.5 та 6.6, супроводжується зміною енергії Гіббса -55,2 кДж/моль та 69,0 кДж/моль відповідно:



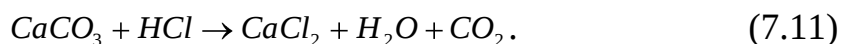
7 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

7.1 Методики проведення роботи

7.1.1 Аналіз утворення CaCO_3 на першій стадії конверсії

Дослідження утворення CaCO_3 проводилось за наступною схемою:

- 1) розкладання фосфогіпсу карбонатом амонію за $\tau=60$ хв. при перемішуванні за $T=323$ К;
- 2) фільтрування;
- 3) промивка осаду;
- 4) аналіз утворення CaCO_3 (за реакцією (7.1)) шляхом фільтрування осаду через фільтр, сушіння осаду за $T=378$ К і волюмометричного аналізу на вміст CO_2 на підставі реакції (7.11):



7.1.2 Контроль іонів Ca^{2+} в розчині

Контроль іонів Ca^{2+} в розчині проводили наступним чином: відбирали аліквоту одержаного при фільтруванні розчину, фільтрували через фільтр, титрували його розчином трилону-Б концентрацією $0,05$ моль/дм³ з індикатором хромовим-темносинім до переходу забарвлення з рожевого до темно-синього.

7.1.3 Фотометричний метод, заснований на турбідиметричному визначенні іонів SO_4^{2-} у вигляді BaSO_4

5 см^3 відфільтрованого розчину, взятого після 1-ої стадії конверсії, поміщали в мірний стакан на 10 см^3 , додавали 1-2 краплі соляної кислоти (1:1), 5 см^3

гліколевого реагенту на основі BaCl_2 . Через 30 хв. вимірювали оптичну густину. Для приготування розчину порівняння до досліджуваної проби додавали гліколевий реагент без хлориду барію [32].

Для побудови калібрувального графіка в серію мірних колб на 50 см^3 вносили основний стандартний розчин для отримання різної концентрації розчинів. Відбирали 5 см^3 кожного розчину, додавали реактиви, описані вище, і проводили вимірювання. Концентрацію сульфат-іонів визначали з калібрувального графіка.

Реактиви

Основний стандартний розчин сульфату калію, 1 см^3 якого містить $0,5 \text{ мг}$ сульфат-іонів ($0,9071 \text{ г } \text{K}_2\text{SO}_4$ розчиняли і доводили об'єм до 1 дм^3).

Гліколевий реагент – 5% розчин хлориду барію змішували з 96% етанолом та гліколем у співвідношенні $1:3:3$ по об'єму; розведеною соляною кислотою встановлювали $\text{pH} = 2,5 - 2,8$. Користувались розчином через добу після приготування.

7.1.4 Визначення вмісту водорозчинної форми P_2O_5 в отриманому добриві

Наважку отриманого добрива масою 5 г поміщали в мірну колбу на 500 см^3 , наливали 30 см^3 дистильованої води, перемішували протягом 30 хв., доводили дистильованою водою до мітки і фільтрували через паперовий фільтр. Із колби відбирали піпеткою дві порції розчину по 100 см^3 і переносили їх в конічні колби [32].

До першої порції додавали $0,5 \text{ см}^3$ розчину бромкрезолового зеленого і титрували $0,1 \text{ моль/дм}^3$ розчином NaOH , порівнюючи колір з кольором свідка №1 (див. далі). Коли кольори станвали однаковими (тобто буде досягнуто $\text{pH}=4,4$), обережно, по краплях дотитровували до $\text{pH}=4,6$, порівнюючи з кольором свідка №2 (див. далі). До другої порції фільтрату додавали 10 крапель змішаного індикатора і титрували $0,1 \text{ моль/дм}^3$ розчином NaOH до переходу забарвлення з оранжевого на рожеве.

Вміст $x_{P_2O_5}$ (в %) розраховували за формулою:

$$x_{P_2O_5} = \frac{0,0071 \cdot 500}{100} \cdot \frac{a-b}{g} \cdot 100\%, \quad (7.12)$$

де 0,0071 – маса P_2O_5 , еквівалентна масі $NaOH$, яка міститься в 1 см^3 0,1 моль/дм³ розчину $NaOH$, г; а і b – об'єми 0,1 моль/дм³ розчину $NaOH$, що пішли на титрування із змішаним індикатором і з бромкрезоловим зеленим до рН=4,6, см³; g – маса добрива взятого для аналізу, г.

Реактиви. Бромкрезоловий зелений – розчиняли 0,2 г індикатора в суміші 6 см^3 0,1 моль/дм³ розчину $NaOH$ і 5 см^3 етилового спирту, потім розбавляли водою до 100 см^3 .

Змішаний індикатор – в 100 см^3 етилового спирту розчиняли 0,6 г фенолфталеїну і 0,1 г метилового червоного.

Свідки – для приготування свідка №1 розчиняли 1 г однозаміщеного фосфату калію в 250 см^3 дистильованої води. Потім 25 см^3 отриманого розчину розбавляли в 75 см^3 води, додавали 7 крапель бромкрезолового зеленого і зберігають в конічній колбі, закритій пробкою. Для приготування свідка №2 розчиняли 2,4 г двозаміщеного фосфату калію в 250 см^3 дистильованої води; 25 см^3 цього розчину розбавляли 75 см^3 дистильованої води, додавали 7 крапель змішаного індикатора і зберігали в конічній колбі, закритій пробкою.

7.1.5 Визначення вмісту засвоюваних фосфатів в отриманому добриві

Всі методи визначення засвоюваних фосфатів складаються із двох етапів:

- 1) екстракція засвоюваних фосфатів;
- 2) наступне визначення фосфатів в отриманих розчинах.

В якості розчинників для екстрагування засвоюваних фосфатів в залежності від складу добрив застосовували водні розчини цитрату амонію з рН=9±0,2 (розчин Петермана), сульфатної кислоти, лимонної кислоти, трилону Б.

Проведення екстракції: наважку добрива 2,5 г, розтерту до розміру частинок 1 мм, поміщали в фарфорову ступку діаметром 6-10 мм, розтирали, наливали 25 см³ дистильованої води і знову розтирали. Давали рідині відстоятися і потім зливали її на фільтр біла стрічка діаметром 11-13 см. Фільтрат збирали в мірну колбу на 250 см³, в яку попередньо налито 20-25 см³ 10%-го розчину соляної кислоти. Залишок в ступці обробляли водою ще 3 рази, додаючи кожен раз по 20-25 см³ води і кожен раз розтирали його. Далі залишок переносили на фільтр і промивали водою доти, поки об'єм фільтрату в колбі не стане рівним 200 см³. Розчин розбавляли водою до мітки і перемішували (розчин 1) [33].

Фільтр із залишком переносили в іншу мірну колбу на 250 см³, приливали 100 см³ розчину Петермана, збовтували для розпадання фільтра на волокна і ставили у водяний термостат з температурою 60 °С. Через 15 хв колбу збовтували і залишали в термостаті ще на 15 хв, потім колбу діставали з термостата і охолоджували до кімнатної температури. Розчин розбавляли дистильованою водою до мітки, перемішували і фільтрували через сухий фільтр, відкидаючи перші порції фільтрату (розчин 2). Рівні об'єми розчинів 1 і 2 об'єднували і визначали P_2O_5 фотометричним методом по жовтому фосфорванадієвомолібденовому комплексу.

Побудова калібрувального графіка

В шість мірних колб ємністю 100 см³ вводили 1,2,3,4,5,6 см³ розчину однозаміщеного фосфату калію, що відповідає 1,2,3,4,5,6 мг P_2O_5 . Об'єм розчину в кожній колбі доводили до 20 см³ водою, додавали 25 см³ реактиву на фосфати, розбавляли до мітки водою і через 5 хв вимірювали оптичну густину відносно розчину порівняння, який містить 1 мг P_2O_5 . Вимірювання проводили при довжині хвилі 450 нм в кюветах з товщиною поглинаючого шару 10 мм. За отриманими даними будували калібрувальний графік, відкладаючи по осі абсцис вміст P_2O_5 в мг, а по осі ординат – відповідні їм значення оптичної густини розчинів.

Реактиви. Стандартний розчин однозаміщеного фосфату калію, розчин А – розчиняли 2,9275 г KH_2PO_4 у воді в мірній колбі на 1 дм³, додавали об'єм до мітки і перемішували.

Визначення вмісту засвоюваного фосфору в аналізованому розчині проводили наступним чином: в мірну колбу ємністю 100 см^3 відбирали піпеткою по 1 см^3 розчинів 1 і 2, додавали 2 см^3 20%-го розчину соляної кислоти, 10 см^3 води, кип'ятили 5-10 хв, охолоджували, розбавляли водою до 20 см^3 і далі продовжували аналіз за методикою побудови калібрувального графіка.

Вміст P_2O_5 (x) у відсотках розраховували за формулою:

$$x = \frac{a \cdot 250 \cdot 100\%}{g \cdot V \cdot 1000}, \quad (7.13)$$

де a – кількість P_2O_5 , знайдена з калібрувального графіку, мг; g – наважка речовини, що аналізувалась, г; V – об'єм розчину, взятого для аналізу, см^3 .

7.1.6 Визначення загального фосфору

Використовувалась методика, аналогічна визначенню вмісту засвоюваних фосфатів.

Побудова калібрувального графіка

В шість мірних колб ємністю 100 см^3 вводили $1,2,3,4,5,6\text{ см}^3$ розчину однозаміщеного фосфату калію, що відповідає $1,2,3,4,5,6\text{ мг } P_2O_5$. Об'єм розчину в кожній колбі доводили до 20 см^3 водою, додавали 25 см^3 реактиву на фосфати, розбавляли до мітки водою і через 5 хв. вимірювали оптичну густину відносно розчину порівняння, який містить $1\text{ мг } P_2O_5$. Вимірювання проводили при довжині хвилі 450 нм в кюветах з товщиною поглинаючого шару 10 мм . За отриманими даними будували калібрувальний графік, відкладаючи по осі абсцис вміст P_2O_5 в мг, а по осі ординат – відповідні їм значення оптичної густини розчинів [33].

Реактиви. Стандартний розчин однозаміщеного фосфату калію, розчин А – розчиняють $2,9275\text{ г } KН_2PO_4$ у воді в мірній колбі на 1 дм^3 , додавали об'єм до мітки і перемішують.

Проведення аналізу – наважку проби масою 1,1 г переносили в стакан на 250-300 см³, змочували 5-10 см³ дистильованої води і вливали туди ж 50 см³ царської водки (співвідношення об'ємів нітратної і соляної кислот=1:3). Стакан накривали годинниковим склом, кип'ятили на слабкому вогні 30 хв. Після кип'ятіння розчин разом з осадом переносили в мірну колбу на 250 см³, доводили водою до мітки, фільтрували через фільтр біла стрічка, відкидаючи перші порції фільтрату. Далі відбирали піпеткою аліквоту 2 см³, переносили в мірну колбу на 100 см³, доливали водою до 50 см³, приливали 25 см³ реактиву на фосфат і доводили водою до мітки. Через 5 хв. вимірювали оптичну густину, як й при побудові калібрувальної кривої.

Вміст P_2O_5 (x) у відсотках розраховували за формулою:

$$x = \frac{a \cdot 250 \cdot 100\%}{g \cdot V \cdot 1000}, \quad (7.14)$$

де α – кількість P_2O_5 , знайдена з калібрувального графіку (рисунок 2.4), мг; g – наважка речовини, що аналізується, г; V – об'єм розчину, взятого для аналізу, см³.

7.1.7 Визначення кальцію

Кальцій в добриві визначають перманганатним і комплексонометричним методами [33].

Комплексонометричний метод. Наважку сировини 2,5 г поміщали в стакан ємністю 250 см³, змочували 2-5 см³ води, обережно приливали соляну кислоти (1:1), 2 см³ нітратної кислоти і перемішували. Стакан накривали часовим склом і нагрівали на електроплитці, спочатку на слабкому вогні, а потім, посилюючи нагрівання, доводили до кипіння (кип'ятили 30 хв); об'єм рідини підтримували постійним, додаючи гарячу дистильовану воду. Після кип'ятіння розчин в стакані розбавляли приблизно рівним об'ємом гарячої води, переносили в мірну колбу ємністю 250 см³, після охолодження об'єм доводили до мітки, перемішували і фільтрували.

До 50 см³ фільтрату додавали 5 % розчин хлориду заліза в залежності від вмісту фосфору (5 % P₂O₅ – 2 см³, 5-10 % – 5-8 см³, 10-20 % – 8-12 см³, 20-50 % – 12-15 см³) і нейтралізували 1 М розчином гідроксиду натрію до рН=2-3 (поява помутніння) за індикаторим папірцем. Додавали 20 см³ ацетатного буферного розчину для створення рН=4,6. Розбавляли гарячою водою до об'єму 170 см³ і витримували на киплячій водянній воді 15 хв. Розчин охолоджували, переносили в мірну колбу ємністю 250 см³, розбавляли водою до мітки, перемішували і фільтрували через фільтр біла стрічка, відкидаючи перші порції фільтрату.

В конічну колбу ємністю 250 см³ відбирали 50 см³ фільтрату, додавали 10 см³ розчину триетаноламіну, 50 см³ води, 10 см³ 2 моль/дм³ розчину гідроксиду калію, перемішували. Додавали на кінчику шпателя флуорексон і титрували 0,05 моль/дм³ розчином трилону-Б до переходу забарвлення від салатно-зеленуватого до оранжевого відтінку.

Вміст СаО (x₁) у відсотках розраховували за формулою:

$$x_1 = \frac{\alpha \cdot 0,0014 \cdot 250 \cdot 250 \cdot 100\%}{g \cdot V \cdot 50}, \quad (7.15)$$

де α – об'єм 0,05 моль/дм³ розчину трилону-Б, витраченого на титрування кальцію, см³; 0,0014 – титр 0,05 моль/дм³ розчину трилону-Б за СаО, г/ см³; g – наважка аналізованої речовини, г; V – об'єм розчину, взятого для аналізу, см³.

Реактиви. Хлорид заліза, 5%-ий розчин – розчиняли 5 г FeCl₃·6H₂O у 100 см³ води.

7.1.8 Визначення амонійного азоту формальдегідним методом

При взаємодії формальдегіду із сіллю амонію утворюється гексаметилентетраамін і виділяється відповідна кислота. Кислоту, яка виділилась, відтитровували розчином гідроксиду натрію в присутності фенолфталеїну [33].

Зважували наважку солі масою 6 г, змивали в мірну колбу місткістю 250 см³, доводили дистильованою водою до мітки, перемішували. Продажний 40-% розчин

формальдегіду нейтралізували – для цього 50 см³ формаліну переносили в конічну колбу на 100 см³, додавали до розчину декілька крапель фенолфталеїну і нейтралізували розчином лугу до появи рожевого забарвлення.

Після цього з приготовленого розчину солі відбирали 25 см³ і переносили їх в конічну колбу місткістю 250 см³. Додавали в колбу декілька крапель фенолфталеїну і (якщо реакція кисла) відтитровували присутню в солі кислоту гідроксидом натрію.

До нейтралізованого розчину солі додавали 10 см³ розчину формальдегіду і 2-3 краплі фенолфталеїну, перемішували і відтитровували кислоту, що виділилася 1 моль/дм³ розчином $NaOH$ до слабо-рожевого забарвлення.

Вміст амонійного азоту x_{N_2} (в %) визначали за формулою:

$$x_{N_2} = \frac{\alpha \cdot 0,007 \cdot 10}{g} \cdot 100\%, \quad (7.16)$$

де α – об'єм 0,5 моль/дм³ розчину $NaOH$, який пішов на титрування, см³; 0,007 – маса N_2 , еквівалентна масі $NaOH$, що міститься в 1 см³ 0,5 моль/дм³ розчину $NaOH$; g – наважка добрива, г.

7.2 Визначення актуальної, обмінної і гідролітичної кислотності в ґрунті

Добрива, які вносяться в ґрунти, не тільки живлять рослини, а й впливають на властивості ґрунтів, змінюючи кислотність та інші характеристики останніх. Отже, було доцільним дослідити ґрунти до і після внесення добрив.

Підзолисті і дерново- підзолисті ґрунти (розповсюджені в Україні) відрізняються підвищеною кислотністю. Кислотність ґрунтів обумовлена присутністю в них іонів H^+ і Al^{3+} [34].

Підвищений вміст іонів водню і Al^{3+} в ґрунтовому розчині діє на рослину негативно, впливаючи на тканини коренів і на обмін речовин між рослиною і ґрунтом. Непрямий вплив кислотності ґрунту полягає у зміні їх фізико-хімічних властивостей ґрунту: зниженні концентрації обмінних основ в ГПК (ґрунтовий поглинаючий комплекс), збільшенні рухливості гумусових речовин, збіднінні ними орного горизонту ґрунту, руйнуванні ґрунтових колоїдів, погіршенні водно-фізичних властивостей ґрунту, підвищенні рухливості важких металів.

Для характеристики ґрунтової кислотності використовують показники актуальною, обмінної та гідролітичної кислотності.

Для з'ясування можливості нормального зростання тієї чи іншої культури на даному ґрунті встановлюють актуальну кислотність ґрунтового розчину, яка залежить від вмісту в ньому іонів водню і алюмінію. Обмінну кислотність, залежну від вмісту вільних іонів водню і гідроксиду алюмінію в ППК, визначають для орієнтовного судження про необхідність хімічної меліорації ґрунту.

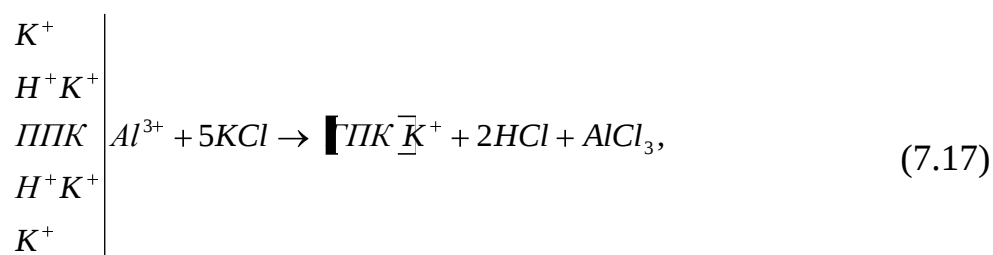
Для отримання уявлення про величину всієї ґрунтової кислотності визначають гідролітичну кислотність [34].

7.2.1 Потенціометричне визначення актуальної і обмінної кислотності ґрунтів (pH_{H_2O} , pH_{KCl})

Метод оснований на визначенні концентрації іонів H^+ і Al^{3+} у водній витяжці (актуальна кислотність) або у витяжці розчину 1 моль/дм³ KCl (обмінна

кислотність) з ґрунту рН-метром. Вимірюється електрорушійна сила в ланцюзі, який складається з двох напівелементів: 1) електрода виміру, зануреного в випробувану суспензію; найчастіше це скляний електрод; 2) допоміжного електрода з постійним значенням потенціалу.

При визначенні обмінної кислотності ґрунту відбуваються наступні реакції:



Співвідношення об'ємів ґрунт:розчину=1:2,5 для мінеральних ґрунтів (для торф'янистих і торф'яних ґрунтів 1:25).

Хід аналізу:

1. Дві наважки ґрунту по 20 г переносили в 2 склянки ємністю 100 см³.
2. Приливали в один стакан 50 см³ дистильованої води, в інший склянку 50 см³ 1 моль/дм³ КСl.
3. Ретельно перемішували суспензію в склянках протягом 1-3 хвилин (скляною паличкою).
4. Визначали рН водної та сольової суспензії на рН-метрі (попередньо налаштувавши прилад по буферним розчинам з рН = 4,01; 6,86; 9,18).
5. Після визначення величини рН (pH_{H_2O} , pH_{KCl}) електроди обмивали дистильованою водою.
6. Визначали категорію ґрунтів за ступенем кислотності (таблиця 7.7).

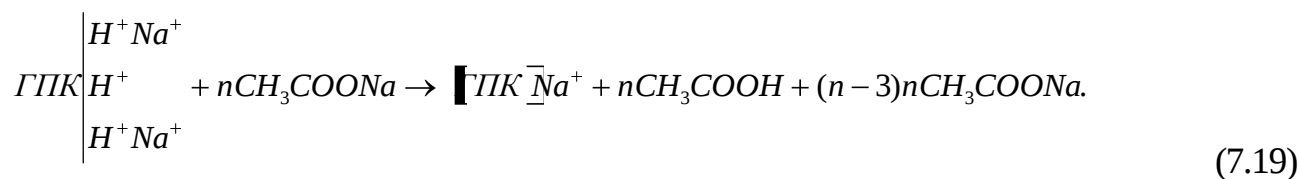
Таблиця 7.7 – Групування ґрунтів за ступенем кислотності [34]

№	Обмінна кислотність		Гідролітична кислотність	
	Ступінь кислотності	pH_{KCl}	Ступінь кислотності	H_T , м-екв. На 100 г ґрунту
2	дуже сильнокислі	<4,0	дуже висока	>6,0
3	сильно кислі	4,1 -4,5	висока	5,1-6,0
4	середньокислі	4>6-5,0	підвищена	4,1-5,0
5	слабко кислі	5,1-5,5	середня	3,1-4,0
6	близькі до нейтральних	5,6-6	низька	2,1-3,0
7	нейтральні	>6,0	дуже низька	<2,0

7.2.2 Визначення гідролітичної кислотності ґрунтів за Каппеном [34]

Метод оснований на повному витяганні з ґрунту іонів H^+ і Al^{3+} (в т.ч. і міцно зв'язаних ППК) гідролітично лужною сіллю CH_3COONa (pH 8,0-8,2) з наступним титруванням утвореної оцтової кислоти 0,1 моль/дм³ $NaOH$.

Схему реакцій можна представити в наступному вигляді [34]:



Хід аналізу:

1. Зважували 40 г ґрунту і переносили в скляну банку.
2. Заливали 100 см³ 1 моль/дм³ CH_3COONa (pH = 8,0).
3. Збовтували на ротаторі протягом 1 години.
4. Відфільтровували суспензію.
5. 25 см³ фільтрату переносили в конічну колбу на 250 см³.
6. Додавали 3 краплі фенолфталеїну.
7. Титрували 0,1 моль/дм³ $NaOH$ до стійкого слабо-зникаючого протягом 1 хвилини).
8. Додавали 3 краплі фенолфталеїну.

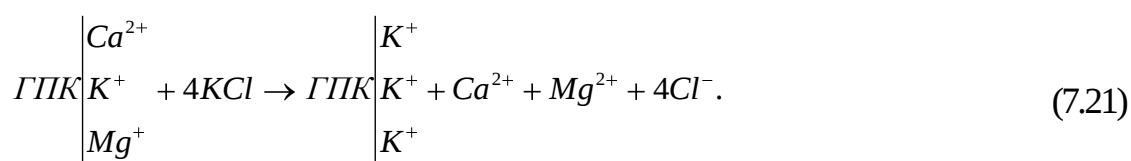
9. Титрували 0,1 моль/дм³ NaOH до стійкого слабо- рожевого забарвлення (не зникаючого протягом 1 хвилини).
10. Проводили обчислення за визначенням H_r .
11. Визначали категорію ґрунтів за ступенем H_r (таблиця 7.7). Обчислення результатів аналізу:

$$H_e = a \cdot K \cdot 1,75 \cdot \frac{100}{10 \cdot M} \quad (7.20)$$

де H_r - гідролітична кислотність (в мг-екв. на 100 г ґрунту); а - кількість 0,1 моль/дм³ лугу, що пішла на титрування витяжки, см³; К - поправка до титру 0,1 моль/дм³ розчину лугу; 1,75 - поправка (коефіцієнт) на неповноту витіснення іонів водню при одноразовій обробці ґрунту оцтовокислим натрієм; 100 - перерахунок результатів на 100 г ґрунту; 10 - перехід від кількості см³ 0,1 моль/дм³ лугу до міліграм-еквівалентів, так як 1 см³ 0,1 моль/дм³ лугу відповідає 0,1 мг-екв водневих іонів; М – маса ґрунту, яка відповідає обсягу фільтрату, взятого для титрування, г.

7.2.3 Визначення кальцію в ґрунті

Метод оснований на витісненні катіонів Ca^{+} з ґрунту розчином нейтральної солі KCl з подальшим комплексометричним титруванням кальцію. Співвідношення ґрунт:розчин=1:2,5. Витіснення катіонів йде за схемою:



У порції фільтрату визначають Ca^{2+} , попередньо осаджуючи інші катіони. Для випадання в осад магнію з розчину, що титрується, створюють лужну реакцію (рН 12,5) додаванням розчину гідроксиду натрію. Вплив Mg, Fe, Al усувають додаючи гідроксиламін, який перешкоджає утворенню їх пероксидів, що заважають титруванню. Мідь та інші важкі метали зв'язують диетилтіокарбаматом натрію [34].

Хід аналізу: поміщають 40 г ґрунту в скляну банку, заливають 100 см^3 1 моль/дм^3 КСІ і збовтують на ротаторі 1 годину. Фільтрують суспензію в хімічні склянки на $150\text{--}200 \text{ см}^3$. Фільтрат повинен бути прозорим.

7.2.4 Визначення кальцію тригонометричним методом

1. У конічну колбу на 250 см^3 перенести 25 см^3 фільтрату.
2. Розбавити дистильованою водою до 100 см^3 .
3. Додати кілька кристалів гідроксиламіну (на кінчику шпателя).
4. Додати кілька кристалів диетилтіокарбомата натрію.
5. Розчин ретельно перемішати.
6. Створити лужну реакцію розчину (рН 12,5), додаючи з бюретки невеликими порціями 20 % NaOH і визначаючи реакцію розчину після кожної порції лугу за універсальним індикаторним папером.
7. Додати в розчин мурексид (10 мг) і титрувати 0,05 н розчином трилону Б до переходу забарвлення з рожевого у фіолетове.

Обчислення результатів проводили за формулами:

$$\text{Ca(мг-екв/100 г)} = a \cdot N \cdot K \cdot 100 / n; \quad (7.22)$$

$$\text{Ca(мг/100 г)} = \text{Ca(мг-екв/100 г)} \cdot 20,4. \quad (7.23)$$

де a – кількість трилону Б, який пішов на титрування, см^3 ; n – наважка ґрунту, що відповідає об'єму розчину, взятому для титрування, г; N – нормальність розчину трилону Б; K – поправка до титру трилону Б; 20,4 – маса 1 мг-екв Ca^{2+} .

7.3 Визначення рухомого фосфору в ґрунті

Реактиви. Сульфатна кислота, густиною $1,84 \text{ г/см}^3$; соляна (хлорводнева) кислота з масовою часткою 20 %; азотна (нітратна) кислота густиною $1,4 \text{ г/см}^3$ і розбавлена 1:2.

Метаванадат амонію (розчин з масовою часткою 0,25 %). Зважують 2,5 г NH_4VO_3 з точністю до 0,01 г, розчиняють в 500 cm^3 гарячої води приливають 20 cm^3 азотної кислоти густиною 1,4 г/ cm^3 , доводять об'єм водою до 1 dm^3 і фільтрують.

Молібдат амонію (розчин з масовою часткою 5%). Зважували 50 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ з точністю до 0,01 г, розчиняли у 500 cm^3 води при 323 К, після охолодження доводили водою до позначки (до 1 dm^3) і фільтрували.

Реактив на фосфати. Змішували рівні об'єми розчинів азотної кислоти (1:2), метаванадату амонію і молібдату амонію.

Стандартний розчин фосфату калію. Розчиняли 1,9175 г KH_2PO_4 в дистильованій воді в мірній колбі на 1 dm^3 , приливали 10 cm^3 сульфатної кислоти густиною 1,84 г/ cm^3 , доводили об'єм водою до позначки і перемішували. В 1 cm^3 розчину міститься 1 мг P_2O_5 .

Побудова калібрувального графіка. У шість мірних колб на 100 cm^3 вливали піпеткою 1,2,3,4,5,6 cm^3 розчину KH_2PO_4 , що відповідає 1,2,3, 4, 5, 6 мг P_2O_5 . Об'єм розчинів у кожній колбі доводили водою до 20 cm^3 , приливали 25 cm^3 реактиву на фосфати, розбавляли до позначки водою і через 5 хв вимірювали оптичну густину відносно розчину порівняння, який містить 1 мг P_2O_5 [35].

За одержаними даними будували калібрувальний графік, відкладаючи на осі абсцис вміст P_2O_5 у міліграмах, на осі ординат відповідні їм значення оптичної густини розчинів. Щоденно перевіряли калібрувальний графік з трьох точок.

Підготовка ґрунту для аналізу на вміст фосфору.

2. 10 г ґрунту поміщали у скляний стакан.
3. Приливали 100 cm^3 0.1 н HCl .
4. Перемішували розчини протягом 3 хвилин за допомогою скляної палички і дають їм відстоятися на протязі 15 хвилин.
5. Розчин відфільтровували в скляний стакан.
6. В мірну колбу на 100 cm^3 переносили певну аліквоту фільтрату.
7. Додають 25 cm^3 реактиву на фосфати, доводили дистильованою водою до мітки та перемішували.
8. Фотокалориметрування проводять через 10 хвилин.
9. По калібрувальному графіку знаходили концентрацію фосфору в досліджуваному розчині.

10. За формулою (7.24) розраховували концентрацію фосфору в ґрунті.

$$P_2O_5 = \frac{a \cdot V_1 \cdot 1000}{V_2 \cdot H}, \quad (7.24)$$

де a – вміст P_2O_5 в 100 см^3 , знайдене за калібрувальним графіком, мг; V_1 - загальний об'єм фільтрату, см^3 ; V_2 - аліквота розчину, взятого для фотокалориметрування, см^3 ; H – наважка ґрунту, г; 1000 - коефіцієнт для перерахунку на 1 кг ґрунту.

8 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

В лабораторії присутні шкідливі, подразнюючі, пожежо- і вибухонебезпечні речовини та матеріали, використовується теплова, електрична енергія та енергія хімічних реакцій.

Науково-дослідна робота виконувалась з урахуванням вимог охорони праці та пожежної безпеки. На основі аналізу шкідливих та небезпечних факторів розроблено заходи щодо забезпечення здорових і безпечних умов праці в лабораторії на робочому місці, безпеки в надзвичайних ситуаціях [36].

8.1 Охорона праці

8.1.1 Виявлення і аналіз шкідливих і небезпечних факторів. Заходи з охорони праці

8.1.1.1 Повітря робочої зони

Згідно ДСН 3.3.6.042-99, роботи в лабораторії можуть бути віднесені до робіт середньої важкості [37]. Характеристика санітарних норм параметрів мікроклімату для хіміко-технологічної лабораторії наведено в таблиці 9.1.

Таблиця 9.1 – Санітарні норми параметрів мікроклімату в лабораторії

Період року	Категорія робіт	Температура повітря, °C	Фактичне значення температури повітря, °C	Відносна вологість повітря, %	Фактичне значення відносної вологості повітря, %	Швидкість руху повітря, м/с	Фактичне значення швидкості руху повітря, м/с
Холодно	Фізичні роботи	17-19	18	60-40	50	0,2	0,2
Теплий	середньої важкості (II б)	20-22	21	60-40	50	0,3	0,3

Температура внутрішніх поверхонь робочої зони (стіни, підлога, стеля), технологічного обладнання (екрани та інше), зовнішніх поверхонь технологічного устаткування, огорожуючих конструкцій не виходить більш ніж на 2 °С за межі оптимальних величин температури повітря для даної категорії робіт [38]. Температура поверхні обладнання, з яким працюють в лабораторії під час виконання науково-дослідної роботи, становить:

$$t_{\text{пов.обл.}} = t_{\text{оп.р.з.}} + 2 \text{ °C} = 12 + 2 = 14 \text{ °C} \text{ – в холодний період року,} \quad (9.1)$$

$$t_{\text{пов.обл.}} = t_{\text{оп.р.з.}} + 2 \text{ °C} = 21 + 2 = 23 \text{ °C} \text{ – в теплий період року.} \quad (9.2)$$

Дослідження проводяться в теплий та холодний період року. Температура повітря в лабораторії є оптимальною і становить 18 °С. Відповідають нормі також значення відносної вологості повітря та швидкості руху повітря у лабораторії. Отже мікроклімат приміщення відповідає санітарним нормам. Фактичні значення параметрів мікроклімату підтримуються за рахунок використання системи центрального водяного опалення [38].

У хіміко-технологічній лабораторії використовується вентиляційна система загальнообмінного типу та встановлені витяжні шафи, що представляють собою ковпаки великої ємності, всередині яких проводяться роботи зі шкідливими речовинами [38]. У таблиці 9.2 наведена коротка санітарна характеристика приміщення лабораторії [39].

Таблиця 9.2 – Коротка характеристика приміщення хіміко-технологічної лабораторії

Назва лабораторії	Шкідливі речовини, що виділяються, причини їх виділення	Група шкідливої речовини, характеристика шкідливого впливу	ГДК шкідливої речовини у повітрі робочої зони, мг/м ³	Клас небезпечності шкідливої речовини	Засоби індивідуального захисту: тип, марка, стандарт	Засоби долікарняної допомоги	Методи контролю вмісту шкідливих речовин у повітрі робочої зони	Клас лабораторії згідно з СН 245-71	Санітарна група лабораторного процесу згідно зі СНиП 2.09.04-87
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Хіміко-технологічна лабораторія	CaSO ₄ , внаслідок пилоутворення	Запиленість робочого місця	2	III	Халат ГОСТ 12.4.103-83, напівмаска ГОСТ 12.4.034-85	Провітрювання робочого місця	Періодичний контроль за допомогою індикаторних методів хімічного аналізу	V	1a
	H ₃ PO ₄ , внаслідок не закриття ємності, в якій зберігається	Подразнюючі, викликає хімічні опіки, подразнює шкіру, органи дихання та слизові оболонки	1	II	Халат ГОСТ 12.4.103-83, напівмаска ГОСТ 12.4.034-85, захисні окуляри	Промивання місця ураження водою і 2 %-им розчином Na ₂ CO ₃			
	(NH ₄) ₂ CO ₃ , внаслідок пилоутворення	Подразнює шкіру та органи дихання	3	III	Халат ГОСТ 12.4.103-83, напівмаска ГОСТ 12.4.034-85, захисні окуляри	Провітрювання робочого місця			

8.1.1.2 Освітлення робочої зони

Згідно ДБН В.2.5-28-2006 визначено, що в лабораторії виконуються зорові роботи IVa розряду. Використовується система природного бокового освітлення, що здійснюється через світлові отвори (вікна) в зовнішній стіні, яких у лабораторії 12 одиниць, штучне та суміщене освітлення. Санітарні норми параметрів освітлення наведені в таблиці 9.3 [39].

Таблиця 9.3 – Санітарні норми і фактичні значення параметрів освітлення

Характеристика зорової роботи	Розряд зорової роботи	Штучне освітлення				Природне освітлення		Суміщене освітлення	
		Освітленість, лк				КПО, e_n , %			
		При системі комбінованого освітлення			При системі загального освітлення	При верхньому або комбінованому освітленні	При боковому освітленні	При верхньому або комбінованому освітленні	При боковому освітленні
		всього	у т.ч. від загального	фактичне значення					
Середньої точності	IVa	50	200	300	300	4	1,5	2,4	0,9

Фактичне значення штучного освітлення в лабораторії складає 300 лк, що відповідає нормам.

В лабораторії для створення сприятливих умов праці передбачено природне і штучне освітлення, за функціональним призначенням передбачено робоче, аварійне, ремонтне, евакуаційне освітлення.

В якості джерел світла пр. загальному штучному освітленні використовуються люмінесцентні лампи білого світла ЛБ-40, вмонтовані в світильник типу ПВЛ-6 знапругою мережі 220 В. Тип світильника – ПВЛ – світильник пиловологонепроникний. Контроль освітленості проводиться один раз на півріччя та після кожного ремонту системи освітлення за допомогою люксметра Ю-116 (ГОСТ 14841-69).

Згідно СН 181-70 стіни і стелі в лабораторії пофарбовані у світлі насичені тони з високою відбиваючою здатністю.

Для покращення освітленості передбачено чистку плафонів та віконного скла від пилу, заміна ламп, які відпрацювали свій ресурс.

8.1.1.3 Шум і вібрація

Шумове навантаження в лабораторії виникає при використанні витяжних шаф, мішалок, водно-струминних установок, сит, мембранної установки.

Санітарна норма рівня звуку згідно з ДСН 3.3.6.037-99 – 80 дБА; допустимий рівень звуку при виконанні висококваліфікованої роботи, вимірювальної та аналітичної роботи – 60 дБА. Загальний рівень шуму при виконанні науково-дослідної роботи – 52 дБА, і, отже, не перевищує допустимої норми. Таким чином, розробляти додаткові заходи щодо зниження рівня шуму немає потреби.

Для захисту від виробничого шуму в цеху передбачені звукоізоляційні пристрої: перегородки, екрани й об'ємні звукопоглиначі у вигляді перфорованих кубів і куль, підвішених над насосами, розміщеними на поверхі землі.

Відповідно до ДСН 3.3.6.039.99 допустимий рівень вібрації в приміщенні –3,1 дБ. Для захисту від вібрації в цеху передбачено розміщення двигунів на амортизаторах зі сталевих пружин, для зменшення вібрації перегородок та інших деталей передбачено нанесення на них вібропоглинаючих мастил, гуми, бітуму.

Для визначення рівня шуму та вібрації, в даній лабораторії, використовують шумоміри та частотні аналізатори, за допомогою яких вимірюються рівень звукового тиску (шумоміром ВШВ-003) та частотний склад (спектр) шуму (частотним аналізатором) [39]. На усіх робочих місцях обслуговуючому персоналу передбачається, при підвищенні гранично допустимого рівня шуму, використовувати противошумні навушники гр. «А» по ГОСТ 12.4.051-87.

8.1.1.4 Електробезпека

Згідно з ПУЕ ураження електричним струмом можуть виникати в результаті:

- дотику до відкритих струмовелучих елементів обладнання, що опинилися під напругою в результаті порушення ізоляції;
- ураження кроковою напругою;
- ураження через електричну дугу.

У лабораторії використовується електрообладнання, яке живиться від трифазної чотирьохпровідної електромережі змінного струму з частотою 50 Гц та напругою 380/220 В з глухозаземленою нейтраллю.

Розрахуємо силу струму, що проходить крізь тіло людини при одно- і двофазному дотику до струмопровідних елементів, що перебувають під напругою [39]:

$$I_{\text{л}} = \frac{U_{\phi} \cdot 10^3}{R_{\text{л}} + R_0},$$

$$U_{\text{л}} = I_{\text{л}} \cdot R_{\text{л}}, \quad (9.3)$$

$$(9.4)$$

де $R_{\text{л}}$ – опір тіла людини, кОм, $R_{\text{л}} = (2 \div 4)$ кОм; R_0 – опір заземлення нейтралі джерела струму, Ом; $I_{\text{л}}$ – електричний струм, який проходить через людину, мА; $U_{\text{ф}}$ – фазова напруга, В, $U_{\text{ф}} = 220$ В.

Згідно з ГОСТ 12.1.038-82, гранично допустимі значення становлять: $I_{\text{л}} = 6$ мА і $U_{\text{д}} = 36$ В змінного струму в аварійному режимі при $\tau > 1$ с та $I_{\text{л}} = 0,3$ мА і $U_{\text{д}} = 2$ В при нормальному режимі при $\tau < 10$ хв/добу. $R_{\text{л}} = 2000$ Ом, $R_0 = 4$ Ом. Тоді згідно з рівняннями (9.3)-(9.4):

$$I_{\text{л}} = \frac{220 \cdot 10^3}{2000 + 4} = 109,79 \text{ мА},$$

$$U_{\text{л}} = 109,79 \cdot 2 = 219,58 \text{ В}.$$

Отже, як бачимо, розраховані значення $I_{\text{л}}$ і $U_{\text{л}}$ значно перевищують наведені вище нормативні значення. Це свідчить про те, що при порушенні вимог правил будови електрообладнання (ПУЕ) у приміщенні лабораторії можливі електротравми з тяжкими наслідками. Приміщення лабораторії відноситься до приміщення без підвищеної небезпеки згідно з ПУЕ, оскільки характеризується відсутністю умов, які створюють підвищену або особливу небезпеку.

Оскільки в умовах лабораторій небезпечною є дія на людину будь-якого відчутного струму, захисту від випадкового дотику піддаються всі струмоведучі частини обладнання незалежно від напруги. В особливо тяжких умовах знаходиться ізоляція електрообладнання, яке знаходиться у витяжній шафі. Тому мережеві шнури з поліхлорвініловою ізоляцією по всій довжині захищені резиновим шлангом [39].

Для забезпечення електробезпеки в лабораторії передбачені окремо чи у поєднанні такі способи та засоби:

- електроізоляція струмоведучих частин;
- електрозахисті засоби: діелектричні рукавиці, діелектричне взуття, ізолювальні підставки, плакати та знаки безпеки;
- захисне заземлення;
- захисне відключення електроустановок при виникненні в них небезпеки ураження струмом.

Так, під час виконання науково-дослідної роботи використовується апаратура з заземленням I класу, тобто заземлення відбувається автоматично при включенні вилки в розетку.

8.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях

8.2.1 Атестація робочих місць

Таблиця 9.4 – Карта умов праці на робочому місці інженера в лабораторії № 162-4 корпусу

Дата: 25.05.15

Відповідальний Молюга А.І.

№	Фактори виробничого середовища	Норматив ГДК	Фактичне значення	Ступінь шкідливості фактора, бали	Тривалість за зміну, Т	Шкідливість фактична, бали
1	2	3	4	5	6	7
1	Шкідливі хімічні речовини, мг/м ³ :					
	CaSO ₄ (III клас небезпеки)	2	-	1	0,1	0,1
	H ₃ PO ₄ (II клас небезпеки)	1	-	1	0,2	0,2
	(NH ₄) ₂ CO ₃ (III клас небезпеки)	3	-	1	0,1	0,1

Продовження таблиці 9.4

1	2	3	4	5	6	7
	Температура повітря, °C	17-19	18	-	1	-

2	Швидкість повітря, м/с	0,2	0,2	-	1	-
	Відносна вологість, %	60-40	50	-	1	-
3	Напруженість праці:					
	Увага (% часу зміни)	50	50	-	0,5	-
	Монотонність: число елементів операції, що повторюється	12	12	-	30	-
	Тривалість виконання операцій, що повторюються, с	150	145-150	-	0,3	-
	Час спостереження за ходом лабораторного процесу без активних дій, % тривалості зміни	20	20	-	0,4	-
4	Освітленість в приміщенні, лк	300	300	-	0,5	-
5	Виробнича і локальна вібрація	63	31,5	-	0,3	-
6	Норми ультра- та інфразвуку	70	70	-	0,3	-

Сумарна фактична шкідливість становить 0,4 бали. Розмір доплати тарифної ставки буде становити 4 %.

Згідно з даними карти умов праці, робоче місце інженера підлягає раціоналізації. У відповідних підрозділах наведені засоби і заходи для забезпечення здорових і безпечних умов праці та їх покращення.

8.2.2 Безпека експериментальної частини НДР

Експериментальна частина НДР виконувалася в лабораторії №162 корпусу №4 Національного технічного університету України «Київського політехнічного інституту». В лабораторії працювало 5 осіб, на кожного працівника припадало: площа 50 м² та об'єм 150 м³, що відповідає санітарним нормам.

В експериментах використовувався скляний лабораторний посуд. При порушенні правил роботи з ним можливі механічні порізи шкіри. Особливо небезпечним є посуд, забруднений сірчаною, соляною та азотною кислотами, оскільки при доторканні їх до шкіри можливі хімічні опіки.

З метою забезпечення безпеки працівника при проведенні експериментів передбачені наступні дії:

- всі роботи проводяться в спеціальному халаті;
- всі досліди з кислотами проводяться в витяжній шафі при наявності спеціального одягу і захисних окулярів, перед початком роботи перевіряється наявність руху повітря у витяжній шафі;
- реактиви та хімічний посуд зберігаються в окремих шафах;
- в кінці робочого дня вимикають електроенергію і воду;
- обов'язково передбачені медичні аптечки.

Порядок допуску персоналу до самостійної роботи в лабораторії неорганічного синтезу: до самостійної роботи в хімічній лабораторії допускаються особи, які досягають 18-річного віку, пройшли медичний огляд, професійно навчені, пройшли вступний первинний інструктаж з охорони праці та пожежної безпеки, засвоїли методики виконання науково-дослідної роботи [39].

Всі хімічні реактиви, що використовуються у науково-дослідній роботі зберігаються безпосередньо в приміщенні лабораторії. Хімічно чисті реактиви (соляна, сульфатна кислоти) зберігаються в скляній тарі у витяжній шафі. Хімічні реактиви, що піддаються дії світла, зберігаються в склянках, виготовлених з темного скла або обгорнутих чорним папером в затемненій частині лабораторії. При зберіганні сульфатної та нітратної кислот прийняті міри для недопущення дотику їх

з органічними речовинами. Хімікати в дрібній тарі зберігаються на стелажах відкритого типу. Хімічні реактиви зберігаються в щільно закритих банках та інших посудинах з наклеєними на них етикетками, на яких вказані точна назва речовини та її характеристика (вогнебезпека, концентрація) [39].

8.2.3 Пожежна безпека

Причинами виникнення загоряння і вибуху в приміщенні лабораторії можуть бути:

- коротке замикання при пошкодженні електроізоляції електрообладнання;
- занесення в приміщення високих потенціалів блискавки через видовжені елементи конструкцій;
- прямий удар блискавки в об'єкт;
- накопичення зарядів статичної електрики.

У лабораторії вживаються такі заходи і засоби для усунення причин виникнення загорання і вибуху:

- застосовуються первинні засоби гасіння пожеж – вогнегасники;
- встановлений блискавкозахист за допомогою стрижньового блискавковідводу;
- передбачено аварійне відключення установок у випадку виникнення загорання;
- використовуються засоби колективного захисту від статичної електрики згідно з ГОСТ 12.4.124-83, а саме використовується відвід зарядів за допомогою заземлення.

З метою зменшення пожежної небезпеки всі конструкції виконані на 90% з негорючих матеріалів. Світильник у витяжній шафі передбачений у вибухозахищеній будові. Електропроводка проведена ззовні витяжної шафи, вимикачі та розетки також знаходяться поза витяжною шафою.

З метою оптимізації процесу пожежогасіння у випадку виявлення полум'я в лабораторії знаходяться первинні засоби пожежогасіння (пожежний інвентар:

покривала з негорючого теплоізоляційного полотна, грубововняні тканини, ящики з піском, бочки з водою, пожежні відра, совкові лопати; пожежний інструмент: гаки, ломи, сокири тощо; вогнегасники) у спеціально відведеному місці, про місцеположення якого інструктують всіх працівників лабораторії.

Приміщення лабораторії обладнане пожежною сигналізацією, а також в лабораторії розміщено план евакуації при виникненні пожежі.

Таблиця 9.5 - Показники пожежо- і вибухонебезпечності речовин та матеріалів. Класифікація пожежо- і вибухонебезпечності та влаштування блискавкозахисту

Назва лабораторії	Речовини, що мають обіг у роботі, ГОСТ	Агрегатний стан речовин в нормальних умовах	Горючість, займистість	Показники пожежо- і вибухонебезпечності, °С			Вогнегасні засоби	Категорія приміщення за ОНТП 24-86	Клас лабораторії згідно з ПУЕ	Категорія лабораторії і тип зони захисту і влаштування блискавкозахисту згідно з СН 305-77
				Температура спалаху	Температура займання	Температура самозаймання				
Хіміко-технологічна лабораторія	Дерево	Твердий	Горить	210-270	210-170	260	ВВ-2, ВВ-5	В	2	Іа
	Текстоліт	Твердий	Горить, важко спалахуючий	358	363	500	ВВ-2, ВВ-5	-	-	-

8.2.4 Аналіз безпеки об'єкта

Згідно з Положенням «Про аналіз безпеки об'єкта» лабораторія № 162 корпусу № 4 Національного технічного університету України «Київського політехнічного інституту» відноситься до категорії А потенційно небезпечних об'єктів. Аварійні ситуації можуть виникнути в разі: ураження електричним струмом, виходу з ладу водопостачання, витікання газу з балонів, вибуху балонів з киснем, підвищена загазованість приміщення, розливу розчинів концентрованих реагентів, виходу з ладу механічного та електричного обладнання, займання або самозаймання речовин, виходу з ладу вентиляції та іншого.

В разі аварійної ситуації забороняється допускати сторонніх осіб в небезпечну зону, повідомити про те, що сталося керівника робіт. Особи, які зайняті ліквідацією аварій, повинні бути забезпечені індивідуальними засобами захисту. При виникненні пожежі викликати пожежну частину та приступити до гасіння підручними засобами пожежогасіння. Якщо є потерпілі – надавати першу медичну допомогу; при необхідності викликати швидку допомогу. Виконувати всі вказівки керівника робіт по ліквідації безпеки [39].

Оцінка надійності захисту робітників і службовців з використанням захисних споруд за місткістю.

Місткість ЗС визначають відповідно до прийнятих норм за площею і об'ємом приміщень на одну людину. Розрахунок роблять окремо по кожній захисній споруді, а потім визначають загальну кількість місць в усіх сховищах на об'єкті і показник інженерного захисту за місткістю K_M .

- 1) Розраховуємо кількість місць $M_{\text{пр}}$ за площею приміщення для укриття людей, $S_{\text{пр}}$, виходячи з норми на одну людину: $S_1=0,5 \text{ м}^2$, якщо висота h становить 2,15-2,9 м, що дозволяє встановити двохярусні нари, S_1

становить $0,4 \text{ м}^2$, якщо висота h становить $2,9\text{-}3,5 \text{ м}$, що дозволяє встановити трьохярусні нари:

$$M_{np} = \frac{S_{np}}{S_1}, \quad (9.5)$$

$$M_{np1} = \frac{24}{0,5} = 48 \text{ос};$$

$$M_{np2} = \frac{190}{0,5} = 380 \text{ос};$$

$$M_{np3} = \frac{190}{0,5} = 380 \text{ос}.$$

- 2) Розраховуємо кількість місць за об'ємом приміщень M_0 (перевіряють відповідність об'єму повітря приміщень на одну людину – не менше $1,5 \text{ м}^3$. Ця кількість повітря передбачена для забезпечення життєдіяльності людей протягом 3-4 год. на випадок, коли буде порушено повітропостачання):

$$M_0 = \frac{(S_{np} + S_o) \cdot h}{1,5}, \quad (9.6)$$
$$M_{01} = \frac{(24 + 5) \cdot 2,3}{1,5} = 44 \text{ос};$$
$$M_{02} = \frac{(190 + 65 + 10) \cdot 2,3}{1,5} = 406 \text{ос};$$
$$M_{01} = \frac{(190 + 65 + 10) \cdot 2,3}{1,5} = 406 \text{ос}.$$

- 3) Розраховуємо загальну місткість всіх захисних споруд об'єкта:

$$M_3 = 48 + 380 + 380 = 808 \text{ос}.$$

- 4) Визначаємо коефіцієнт місткості захисних споруд об'єкта:

$$K_M = \frac{M_3}{N}; \quad (9.7)$$
$$K_M = \frac{808}{(110 + 265 + 315 + 45)} = 1,1.$$

- 5) Визначаємо потрібну кількість нар у кожній захисній споруді:

двохярусних $H = M/5$ (одні нари завдовжки 180 см забезпечують 4 місця для сидіння, 1 для лежання) трьохярусних $H = M/6$ (4 місця для сидіння, 2 для лежання).

$$H_1 = \frac{48}{5} = 9 \text{нар};$$
$$H_2 = \frac{380}{5} = 9 = 76 \text{нар};$$
$$H_3 = \frac{380}{5} = 76 \text{нар}.$$

Оскільки $K_M > 1$, то захисні споруди дозволяють розмістити всіх працівників.

ВИСНОВКИ

Традиційними методами утилізації фосфогіпсу з його відвалів є використання у виробництві гіпсових в'язучих і виробів, при будівництві шляхів, у конверсійній переробці в сульфатну кислоту, цемент, вапно, азотні добрива, наповнювачі паперової, лакофарбової, полімерної продукції, в сільському господарстві (як меліорант) тощо. Проте, тільки у невеликій кількості країн, з відповідальною і турботливою екологічною політикою (Японія, Німеччина, США та ін.), утилізація фосфогіпсу в одному чи декількох з вказаних напрямків досягає суттєвих масштабів. В більшості ж країн (включаючи Україну) з причин витратності, енергоємності, багатостадійності процесів утилізаційної переробки фосфогіпсу не перевищує 2-10% від його щорічного накопичення.

Представляється, що раціональним шляхом вирішення проблеми є переробка фосфогіпсу у "м'якому" режимі з використанням недорогих реагентів в цінні народногосподарські продукти, зокрема в складні мінеральні добрива. Відомі способи утилізації фосфогіпсу у відносно простих режимах, проте, продукцією є або одинарні азотовмісні добрива з невисокою концентрацією поживного елементу, або карбонат-, сульфат-амоній-карбамід-вмісні суміші з низькою цінністю, що реалізуються з використанням дорогих реактантів у високотемпературних процесах.

В даній магістерській дисертації розглядався процес двостадійної переробки фосфогіпсу в комплексне добриво з використанням карбонату амонію та екстракційної фосфатної кислоти у дві стадії, що включає обробку фосфогіпсу розчином карбонату амонію на першій стадії та обробку отриманої суспензії екстракційною фосфатною кислотою на другій стадії.

Для одержаного комплексного добрива хімічним аналізом визначено вміст загального фосфору ($x_{P_2O_5} = 45,46\%$), водорозчинного фосфору ($x_{P_2O_5} = 6,39\%$), цитраторозчинного фосфору ($x_{P_2O_5} = 42,5\%$), кальцію ($x_{CaO} = 23\%$), амонійного азоту ($x_{N_2} = 28,23\%$).

Одержану партію добрива було перевірено на вплив на актуальну, обмінну і гідролітичну кислотність ґрунту і виявлено, що використання цього добрива рекомендується на лужних та нейтральних українських ґрунтах або при удобрюванні ґрунтів, призначених для вирощування сільськогосподарських рослин, яким необхідна підвищена кислотність ґрунту.

Розроблено та описано технологічну схему переробки фосфогіпсу.

Проаналізовано шляхи безпечного ведення процесу, розроблено рекомендації по безпечному проведенню процесу. Описано заходи з охорони праці.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Полевой В.В Физиология растений [Текст]: Учебн. для биол. спец. вузов / В.В. Полевой. – М.: Высш. шк., 1989. – 464 с.: цв.ил. – Библигр.: с. 454-457. – Предм. указ.: с.455-464. – ISBN 5-06-001604-8.
2. Фізіологічна роль основних макро- і мікроелементів. [Електронний ресурс] – режим доступу:
<http://referat.co/ref/6395/read>.
3. Класифікація добрив. [Електронний ресурс] – режим доступу:
<http://www.agro-business.com.ua/2010-06-11-12-53-00/964-2012-04-02-12-40-00.html>
4. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л.Л. Технологія фосфоровмісних добрив, кислот і солей [Текст]: підручник/ Астрелін І.М., ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л.Л., ЛОБОЙКО О.Я. та ін.; – Харків: Вид-во “Підручник НТУ “ХПІ””, 2011. – 288 с.;іл.. – Бібліогр.;с.284-287.-1000 прим. – ISBN 978-966-2426-18-2.
5. Бондарчук В.Г. Геологія родовищ корисних копалин України [Текст]: підручник/ Бондарчук В.Г.;. – К.: Вид-во “Наукова думка”, 1966.
6. Vlasjan S. V., Voloshin N. D., Shestozub A. B. Producing calcium nitrate and rare-earth element concentrates by phosphogypsum conversion (Dneprodzerzhinsk State Technical University) [Електронний ресурс]: – Dneprodzerzhinsk, 2013. – режим доступу:
<http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.64.2.6024>
7. Паламарчук М.М. Географія мінеральних ресурсів Української РСР [Текст]: підручник/ Паламарчук М.М., Горленко І.О., Яснюк Т.Є.; – К.: Вид-во “Радянська школа”, 1985.
8. Лазаренко Є.К. Агрономічні руди України [Текст]: підручник/ Лазаренко Є.К., Коваленко Д.Н.; – Львів: Вид-во Львівського університету, 1966.

9. Іваницький В.В. Фосфогіпс и его использование [Текст]: підручник/ Іваницький В.В., Классен П.В. и др.; – М.: ХИМИЯ, 1990. – 224 с.; – ISBN 5-7245-0088-4.
10. Спосіб виготовлення будівельних виробів на основі фосфогіпсу-дигідрату [Текст]: Патент України 55456 на корисну модель МПК C04B 28/14 (2006.01), C04B 22/06 (2006.01) / Л. Й. Дворкін, А. В. Мироненко, О. О. Іщук; заявник і патентовласник Рівненський державний технічний університет. - У І 99127109; заявл. 27.12.1999; опубл. 15.04.2003; Бюл. № 4. - 5 с.
11. Спосіб переробки фосфогіпсу [Текст]: Патент України 37134 на корисну модель МПК C01F 17/00 (2008)/ Мараховська Олександра Юріївна, Якимович Лілія Миколаївна, Горбель Віталій Олександрович, UA, Акуленко Віталій Лук'янович; заявник і патентовласник Шосткинський інститут Сумського державного університету. – u200715050 заявл. 29.12.2007; опубл. 25.11.2008; Бюл. № 22. - 5 с.
- 9 Спосіб переробки фосфогіпсу в комплексне добриво [Текст]: Патент України 75743 на корисну модель МПК C05D 3/00 (2006)/ Ерайзер Леонід Миколайович, Удовенко Олександр Григорович, Мудрий Олександр Петрович, Смалій Микола Іванович, Горнєв Віталій Овдійович, Литвинчук Тетяна Василівна; заявник і патентовласник Одеський національний політехнічний університет. – 20040503924 заявл. 24.05.2004; опубл. 15.05.2006; Бюл. № 5. - 5 с.
- 10 Спосіб переробки фосфогіпсу [Текст]: Патент України 92756 на корисну модель МПК C01B 25/00 (2014)/ Білокінь Євген Миколайович, Дульнєв Петро Георгійович, Петроченков Валентин Георгійович; заявник і патентовласник Дульнєв Петро Георгійович. – a201102455 заявл. 02.03.2011; опубл. 10.09.2014; Бюл. № 17. - 5 с.
- 11 Власян С. В. Порівняння ефективності конверсії фосфогіпсу карбонатом амонію та карбонатом натрію / С. В. Власян, С. В. Семяник, М. Д. Волошин // ISSN 0321-4095. Вопросы химии и химической технологии 2013 р. –

- 12 Бондарчук В.Г. Геологія родовищ корисних копалин України /[Текст]: підручник/ Бондарчук В.Г.; – К.: Вид-во “Наукова думка”, 1966.
- 13 Method for processing phosphogypsum to ammonium sulfate and calcium carbonate [Текст]: Європейське патентне відомство на корисну модель міжнародний МПК C01C1/244; C01F11/18/ Kazak Vladimir Grigorievich; Dolgov Viktor Vasilievich; Brizitskaya Nataliya Mitrofanovna; Maluavin Andrej Stanislavovich; Bukkolini Nataliya Vasilievna; Pagaleshkin Denis, Aleksandrovich; Tsykin Maksim Nicolaevich; заявник і патентовласник JSC "NIUIF". – ЕА20090000656 20090604.
- 13.Способ получения сульфата аммония [Текст]: Європейське патентне відомство на корисну модель міжнародний МПК C01C 1/24 (2006.01);/ Галиев Рахимян Сафуанович, Кладос Дмитрий Константинович, Ракчеева Лилиана Владимировна, Бровкин Александр Юрьевич, Лаврентьева Людмила Васильевна; заявник і патентовласник Открытое акционерное общество “Воскресенские минеральные удобрения”. – 2006136426/15, заявл. 27.04.2008; опубл. 27.06.2009; Бюл. № 18. - 5 с.
- 15.Anwar E.Z., Wissa M.A., P.E. President. Phosphogypsum Disposal and The Environment (Ardaman & Associates, Inc. 8008 South Orange Avenue, Orlando, Florida, USA 32809). [Електронний ресурс]: – режим доступу:
http://www.fipr.state.fl.us/pondwatercd/phosphogypsum_disposal.htm
- 16.World Class Research – Phosphogypsum September 23, 2014 (Agrium Inc. 13131 Lake Fraser Drive S.E.Calgary, Alberta, T2J 7E8). [Електронний ресурс]: – режим доступу:
<http://www.agrium.com/en/what-we-do/our-stories/2014-09-23/world-class-research-phosphogypsum>
- 17.IAEA Library Cataloguing in Publication Data. Radiation protection and management of norm residues in the phosphate Industry. — Vienna: International Atomic Energy Agency, 2013.; 24 cm. — (Safety reports series, ISSN 1020–6450 ; no. 78).

18. Patrick Zhang. Phosphogypsum Management and Utilization: A Review of Research and Industry Practices & Exhibition. – USA, Florida Institute of Phosphate Research: 23rd AFA Int.'l Technical Conference, June 29 – July 1, 2010.
19. US Environmental protection agency, 2014 [Електронний ресурс]: – режим доступу:
<http://www.epa.gov/radiation/neshaps/subparttr/about.html>
20. Спосіб переробки фосфогіпсу в гіпсове в'язуче [Текст]: Патент , України 68540 на корисну модель МПК (2012.01) C01B 25/00 / О. Ю. Мараховська, О. В. Павленко, Я. Г. Вазієв, В. Л. Акуленко, І. О. Пепеляєв; заявник і патентовласник Шосткинський інститут Сумського державного університету. - U 201111744; заявл. 05.10.2011; опубл. 26.03.2012; Бюл. № 6. - 7 с.
21. Спосіб одержання гіпсового в'язучого з фосфогіпсу [Текст]: Патент України 36150 на корисну модель: МПК C01B 25/00 / Е. О. Карпович, С. В. Вакал, О. Е. Золотарьов, С. В. Шарапов, С. О. Станіслав; заявник і патенто власник Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив і пігментів, Товариство з обмеженою відповідальністю "УКРПРОСГШС". - и 200807228; заявл. 26.05.2008; опубл. 10.10.2008; Бюл. №19.-6 с.
22. Ефимов А.И. Свойства неорганических соединений [Текст]/ Справочник / А. И. Ефимов, Л. П. Белокурова, И. В. Василькова, В. П. Чечев. Я.: Химия, 1983. - 392 с: ил. - 32000 экз.
23. Гипсоцементно-пуццолановые вяжущие, бетоны и изделия [Текст]/ А.В. Волженский, В.И. Стамбулко, А.В. Ферронская и др. – М.: Стройиздат, 1971 – 318 с.: ил. – Библиогр.: с.312-317. – 4000 экз.
24. Ферронская А.В. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение) [Текст]: Справочник/Под общей ред. А.В.Ферронская. – М.: Издательство АСВ, 2004 – 488 с.: ил. – Библиогр.: с. 450. – 5000 экз. – ISBN 5-93093-272-7.
25. Симановская Р.Э., Водзинская Э.В., Короткова З.Ф. Фосфогипс и его применение в производстве серной кислоты и портландцемента. В кн.: Гипс и фосфогипс. М.: НИИУИФ, 1958 – с.9-49.

- 26.Способ получения дикальцийфосфата [Текст]/ Б.А. Беремжанов, Л.А. Кадушкина, М.С. Казы (СССР). – №2811452/23-26; заявл. 17.08.79; опубл. 15.05.81, Бюл. №18. – 4 с.
- 27.Спосіб переробки фосфогіпсу [Текст]: Патент України 37134 на корисну модель: МПК (2006) C01F 17/00/ О. Ю. Мараховська, Л. М. Якимович, В. О. Горбель, В. Л. Акуленко; заявник і патентовласник Шосткинський інститут Сумського державного університету. – U 200715050; заявл. 29.12.2007; опубл. 25.11.2008; Бюл. №22.-7 с.
- 28.Карбамід. [Електронний ресурс]: –режим доступу:
<http://www.himal.ru/text/karbamid-mochevina-sostav-svoystva-tekhnologiya-primeneniya/>
- 29.ГОСТ 2081-92 Карбамид. Технические условия [Текст]. – Действующий от 01.01.1993.
- 30.Карбонат амонію. [Електронний ресурс]: –режим доступу:
https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D1%80%D0%B1%D0%BE%D0%BD%D0%B0%D1%82_%D0%B0%D0%BC%D0%BC%D0%BE%D0%BD%D0%B8%D1%8F
31. Равдель А.А., Поноварева А.М. Краткий справочник физико-химических величин [Текст]/ Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – СПб.: Специальная литература. – 1998. – 232 с.: ил. – Библиогр.: с.221-226. – Предм. указ.: с. 227-231. – 4000 экз. – ISBN 5-86457-116-4.
- 32.Позин М.Е. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ [Текст]: підручник/ Позин М.Е., Копылев Б.А., Больченко Г.В., Шапкин М.А. и др.; – Л.: Химия, 1980. – 368 с.
- 33.Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов [Текст]: підручник/ Производство минеральных удобрений; – М.: Химия, 1975. – 215 с.
- 34.Методические указания по дисциплине «Агрохимия», направление: 110100.62 – «Агрохимия и агропочвоведение» [Текст]/ С. Х. Хуаз, М. А Ефремова, М. В.

Киселёв, В. П. Царенко // протокол № 5,2012-04-26. – СПб, 2012. – 33 с – 100 экз.

35. Беглов Б. М., Намазов Ш. С. Фосфориты центральных Кызылкумов и их переработка [Текст]/ под ред. Б. М. Беглов. – Ташкент, 2013. – 460 с: ил. – Библигр.: с. 414-460. – 120 экз. – УДК 66.0:631.85.
36. Методичні вказівки до виконання розділу «Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях в дипломних проектах і роботах для спеціалістів і магістрів хіміко-технологічного факультету і факультету біотехнології та біотехніки» [Текст]/ Уклад.: А. Т. Орленко, Н. А Праховнік, Ю.О. Полукаров – К.: НТУУ «КШ», 2012. – 62 с.
37. Охрана труда в химической промышленности [Текст]: учеб. для студ. ЮШ.-ТЄХ. спец. / Г. В. Макаров, А. Я. Васин, Л. К. Маринина, П. И. Софийский, В. А. Старобинский, Н. И. Торопов. – М., Химия, 1989. – 496 с: ил. – Библигр.: с. 494-496. – 35000 экз. – ISBN 5-7245-0246-1.
39. Беспамятной Г. П., Кротов Ю. А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде [Текст]/ Справочник/ ред. С. Л. Томарченко. – Л., Химия, 1985. – 528 с: ил. – Библигр.: с. 515-518. – Предм.указ.: с. 519-527. – 32000 экз. – УДК(614,71+614.777)/083.