

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Колпаков Вячеслав Михайлович

**Получение NPK-удобрений путем совместной аммонизации смеси
азотной и фосфорной кислот**

05.17.01 Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в отделе технологии удобрений и абсорбции акционерного общества «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени профессора Я. В. Самойлова»

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Петропавловский Игорь Александрович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, доцент заместитель директора по науке НИЦ
Макаренков Дмитрий Анатольевич «Курчатовский институт» – ИРЕА

кандидат технических наук, доцент Доцент кафедры процессов и аппаратов химических
Таран Юлия Александровна технологий имени Гельперина Н.И. Института
тонких химических технологий им. М.В.
Ломоносова РТУ МИРЭА

Ведущая организация федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический
университет»

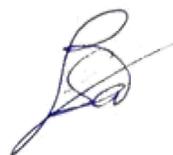
Защита диссертации состоится «18» ноября 2021 г. в 14.00 на заседании диссертационного совета
РХТУ.05.01 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И.
Менделеева» (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9 ауд. 443, конференц-зал)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре
РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»
https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат разослан «___» _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.05.01

Кандидат технических наук Стоянова А.Д.



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Разработка новых и модернизация существующих технологий минеральных удобрений является неотъемлемой частью устойчивого развития отрасли. Разработка и внедрение новых инновационных технологических решений опирается на знания физико-химических основ процессов, свойств промежуточных веществ и образуемых ими систем конечных продуктов и, в конечном счете, потребительских свойств гранулированных минеральных удобрений. Новые продукты должны иметь определенные преимущества относительно существующих на рынке.

Степень разработанности темы исследования

Над разработкой технологии в целом и отдельных стадий, а также изучением свойств нитратсодержащих NPK-удобрений работали А.В. Кононов, В.М. Борисов, М.В. Лыков, М.Н. Набиев, И.М. Кувшинников, М.П. Комаров, Н.И. Сацевич, Б.А. Дмитриевский, И.А. Петропавловский и др. Основными решаемыми задачами являются улучшение технологических показателей, энерго- и ресурсоэффективности процессов производства с минимальным количеством отходов и получением продуктов по гибким технологиям, обладающих улучшенными потребительскими характеристиками.

Целью настоящей работы является разработка новых научно обоснованных технологических решений по получению концентрированных нитратсодержащих NPK-удобрений для создания новых современных и модернизации существующих технологических систем.

Для достижения поставленной цели с учетом информации из литературы сформулированы следующие основные **задачи** работы:

- Исследование химического и фазового состава системы, основанной на совместной нейтрализации смеси азотной (АК) и экстракционной фосфорной (ЭФК) кислот аммиаком и служащей основой для производства удобрения типа нитродиамофоски.

- Изучение влияния фазового и химического состава удобрений на их физико-химические и структурно-механические свойства.

- Изучение термической устойчивости промежуточных и конечных продуктов, образующихся в процессе получения комплексных нитратсодержащих удобрений.

- Исследование реологических свойств модельных пульп различного состава, характерного для реакционных пульп в процессе получения NPK-удобрений.

- Разработка технологических и аппаратурных решений по реализации процесса производства ряда нитратсодержащих NPK-удобрений, обеспечивающих безопасность технологии и продуктов, а также улучшение их потребительских свойств.

Научная новизна работы:

1. Определены химический и фазовый составы нитратсодержащих NPK- и NP-удобрений, полученных при различной степени нейтрализации. Основными кристаллическими фазами являются: NH_4Cl , содержание которого практически не изменяется с ростом степени нейтрализации, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, доля которого непрерывно увеличивается, и различных двойных солей и твердых растворов: $(\text{K}_{0,952}(\text{NH}_4)_{0,048})\text{NO}_3$, $(\text{K}_{0,37}(\text{NH}_4)_{0,63})\text{H}_2\text{PO}_4$, $2\text{KNO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{K}_{0,70}(\text{NH}_4)_{0,30})_2\text{SO}_4$, общее содержание которых снижается при увеличении степени нейтрализации, что обусловлено снижением содержания NH_4NO_3 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, вступающих в конверсионные взаимодействия с KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

2. С применением ротационной вискозиметрии установлены реологические характеристики (вязкость, плотность) реакционных пульп для стадий: нейтрализации аммиаком смеси кислот; введения сульфата аммония и хлорида калия. Для зависимостей вязкости систем $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - NH_4NO_3 - KCl и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - KCl от содержания влаги, температуры и составов получаемых NPK-удобрений предложены описывающие их эмпирические уравнения в виде $\eta = f(T, W)$, где η – вязкость, мПа·с; T – температура °С; W – влажность, % масс. При этом расхождения между расчётными и экспериментальными данными не превышают 10%.

3. Установлено, что с ростом степени нейтрализации, выраженной мольным отношением $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ (МО), от 1,0 до 1,9 моль/моль количество выделяемого тепла и потеря массы образцов нитратсодержащих NPK-удобрений уменьшаются приблизительно в 1,7 раза, что объясняется ростом содержания диаммонийфосфата (ДАФ) и сульфата аммония (СА), являющихся ингибиторами термического разложения нитратных компонентов. Продукты с высоким содержанием суммарного азота и низкой степенью нейтрализации (марка 22:11:11) термически менее устойчивы, чем индивидуальная аммиачная селитра (АС), что связано с высоким содержанием в них нитратного азота и каталитическим влиянием хлоридов на термическое разложение.

4. Впервые установлены количественные показатели по влиянию степени нейтрализации на составы и основные физико-механические свойства гранулированных NPK-удобрений: увеличение МО от 1,0 до 1,6÷1,7 моль/моль для различных марок способствует снижению тенденции к слеживаемости на 10÷60 % и коэффициента гигроскопичности на 3÷40%.

Практическая значимость работы

1. Предложена новая гибкая технология получения различных марок нитратсодержащих NPK-удобрений с использованием действующего в промышленности оборудования.

2. Предложен и апробирован в промышленных условиях пожаро-взрывобезопасный, энергосберегающий и экологичный способ получения нитратсодержащих NPK-удобрений с повышенной термической устойчивостью. Получен патент на изобретение № RU2541641C1 «Способ получения комплексного удобрения».

3. Определены оптимальные условия (МО, температура, влажность пульпы) проведения стадий нейтрализации смеси кислот и введения в пульпы сыпучих сырьевых компонентов, гранулирования и сушки гранул.

4. Разработаны и выданы исходные данные для проектирования нового производства гранулированных нитратсодержащих NPK-удобрений мощностью 900 тыс. тонн в год. В 2019 году на технологической системе № 3 участка №2 Производства минеральных удобрений АО «Апатит» внедрены: аппарат преднейтрализатор и новая схема двухстадийной нейтрализации.

5. Разработанные и реализованные технологические решения внесены в раздел перспективных технологий информационно-технического справочника по наилучшим доступным технологиям ИТС 2-2019 и в перечень современных технологий для инвестиционных контрактов № 3143-р, утвержденный распоряжением Правительства РФ от 28.11.2020.

Методология и методы исследования

Методология представленной работы основана на использовании ротационной вискозиметрии, рентгенодифрактометрического, термогравиметрического и дифференциального термического анализов, сканирующей электронной микроскопии, микрокалориметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии. Обработку результатов экспериментов проводили с помощью методов математической статистики.

Положения, выносимые на защиту

1. Влияние химического и фазового состава на потребительские характеристики продуктов.

2. Определение реологических характеристик модельных пульп для отдельных стадий получения нитратсодержащих NPK-удобрений.

3. Изучение влияния магнийсодержащей добавки на физико-механические свойства удобрений.

4. Исследования по взрыво- и пожароопасности процесса и продуктов.

5. Технологические решения по организации нового процесса получения нитратсодержащих NPK-удобрений.

Достоверность результатов исследований обеспечивается воспроизводимостью экспериментальных данных, применением стандартизированных современных аналитических методов, использованием прецизионного лабораторного оборудования, применением

статистических методов обработки результатов измерений.

Апробация результатов

Результаты настоящей работы докладывались на международной конференции «Гранулированные и жидкие минеральные удобрения на основе аммиачной селитры (технология, оборудование, хранение, техника безопасности)» (г. Великий Новгород, 7-9 июня 2016 г.), международной научно-практической конференции «Наилучшие доступные технологии в отрасли минеральных удобрений: проблемы, реализация и перспективы» (г. Череповец, 14-16 февраля 2017 г.), международной конференции «Phosphates 2018» (Март 2018, Марракеш, Марокко), 21-я международной конференции по агрохимии и инновационным технологиям удобрений «ICACIFT 2019» (Апрель 2019, Стамбул, Турция), V Международная конференция по инновациям и технологиям в фосфатной промышленности «SYMPHOS» (Октябрь 2019, Бен Герир, Марокко).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 4 научных статьи, в том числе 2 статьи в издании, включенном в международные базы данных ESCI WoS и SCOPUS, и 2 статьи в издании, рекомендуемом ВАК. Получен патент на изобретение.

Личный вклад автора

Автор принимал непосредственное участие в анализе литературных данных и постановке задач работы, планировании и выполнении экспериментов, обсуждении и интерпретации полученных данных, промышленных испытаниях, а также в подготовке результатов исследований к публикации и представлении на научных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы и приложений и представлена на 140 страницах машинописного текста. Иллюстративный материал содержит 56 рисунков и 22 таблицы. Библиографический список включает 102 наименования, в том числе 22 зарубежных.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и основные задачи исследования, приведены научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** содержится обзор литературы, в котором отражена агрохимическая ценность нитратсодержащих НРК-удобрений; выполнен анализ известных способов производства комплексных удобрений, содержащих нитрат аммония (НА); представлен графический анализ процесса аммонизации фосфорной кислоты в системе $\text{NH}_3\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$;

рассмотрены вопросы по физико-химическим и структурно-механическим свойствам нитратсодержащих комплексных удобрений и способам их улучшения; приведена информация по термической устойчивости этих удобрений.

Во **второй главе** представлены характеристики использованного сырья и реактивов, способы синтеза объектов и методики их исследований. Приведены результаты изучения химического и фазового состава нитратсодержащих NPK-и NP-удобрений, реологических характеристик модельных пульп, физико-механических свойств продуктов и способов их улучшения, термохимических свойств и повышения термической устойчивости удобрительных композиций.

Исследование процесса получения и состава нитратсодержащих NPK-и NP-удобрений

Экспериментально определен химический состав (таблица 1) полученных образцов NPK-удобрений наиболее востребованных марок.

Таблица 1 – Результаты анализа химического состава образцов удобрений

№	Марка удобрения	Состав, % масс.						
		N _{общ}	N _{амм}	N _{нитр}	P ₂ O ₅	K ₂ O	S _(расч.)	МО
1	16:16:16	16,3	12,3	4,0	16,5	16,4	5,0	1,07
2		16,0	13,8	2,2	15,9	16,5	6,6	1,65
3	22:11:11	22,4	12,6	9,8	11,7	11,4	2,9	1,04
4		22,5	14,9	7,6	11,4	11,4	4,2	1,71
5	20:10:10	20,1	14,9	5,2	10,5	10,5	8,1	1,03
6		19,9	16	3,9	9,9	10,3	9,2	1,70
7	19:9:19	19,8	11,6	8,2	9,3	20,3	1,4	1,03
8		19,2	12,6	6,6	9,3	20,0	2,4	1,67
9	27:6:6	27,8	15,9	11,9	6,3	6,4	2,5	1,05
10		27,3	16,4	10,9	6,4	6,5	3,1	1,66
11	26:13:0	25,9	15,8	10,1	13,3	–	5,7	1,06
12		26,3	18,5	7,8	13,8	–	7,2	1,68
13	17:17:17	16,9	10,6	6,3	17,1	16,9	1,5	1,02
14		17,1	12,6	4,5	16,8	17,2	3,3	1,65

По данным, представленным в таблице 1, видно, что при увеличении степени нейтрализации для всех марок удобрений наблюдается увеличение содержания аммонийного азота и серы, при этом содержание нитратного азота уменьшается, что, в свою очередь, свидетельствует о снижении расхода АК, а также о позволяет предположить об улучшении физико-механических свойств гранул и повышении термической устойчивости продуктов.

Для наиболее интересных уравновешенных образцов удобрения марки 17:17:17, полученных при различных значениях МО, по данным рентгенофазового анализа рассчитан солевой состав кристаллической составляющей (рис. 1).

Основными фазами кристаллической составляющей образцов являются: NH_4Cl , содержание которого практически не изменяется с ростом МО, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, двойные соли и твердые растворы: $(\text{K}_{0,952}(\text{NH}_4)_{0,048})\text{NO}_3$, $(\text{K}_{0,37}(\text{NH}_4)_{0,63})\text{H}_2\text{PO}_4$, $2\text{KNO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{K}_{0,70}(\text{NH}_4)_{0,30})_2\text{SO}_4$, общее содержание которых снижается при увеличении МО, что обусловлено снижением содержания NH_4NO_3 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, вступающих в конверсионные взаимодействия с KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Подобные данные получены для ряда других образцов, представленных в таблице 1.

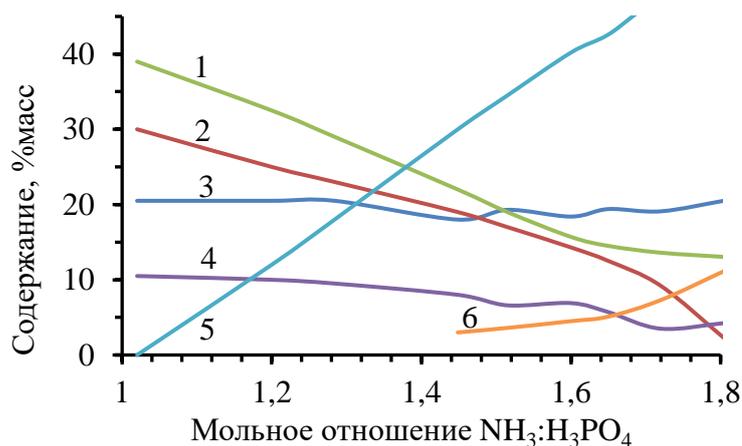


Рисунок 1 – Зависимость фазового состава кристаллической составляющей образцов удобрений марки 17:17:17 от МО: 1 – $(\text{K}_{0,952}(\text{NH}_4)_{0,048})\text{NO}_3$; 2 – $(\text{K}_{0,37}(\text{NH}_4)_{0,63})\text{H}_2\text{PO}_4$; 3 – NH_4Cl ; 4 – $2\text{KNO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 5 – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; 6 – $(\text{K}_{0,70}(\text{NH}_4)_{0,30})_2\text{SO}_4$

Реологические характеристики модельных пульп, образующихся в процессе получения нитратсодержащих удобрений

Изучение основных реологических характеристик модельных пульп проводилось для различных марок удобрений при варьировании МО, влажности и температуры. Графические зависимости вязкости от влажности и температуры для аммонизированных нитратно-фосфатных (АНФ) пульп, характерных для стадии нейтрализации в процессе производства удобрений различных марок) представлены на рисунках 2-4, из которых видно, что рост содержания в пульпе НА и достижение $\text{МО}=1,4$ моль/моль способствуют снижению ее вязкости.

Для достижения необходимого соотношения N:P в продуктах в предлагаемой технологии используется СА, влияние которого на вязкость пульп представлено на рисунке 5 и показывает, что увеличение содержания СА в пульпе повышает её вязкость более чем в 2 раза, что объясняется понижением растворимости фосфатов аммония в присутствии СА.

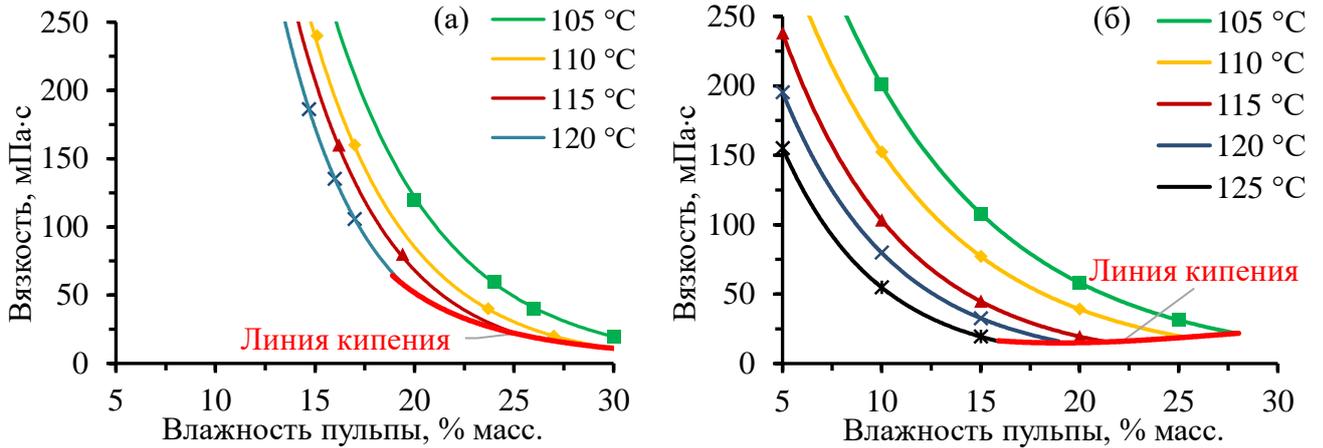


Рисунок 2 – Зависимости вязкости АНФ пульпы для марки 15,5:15,5:15,5 с $MO = 1,0$ (а) и $MO = 1,4$ (б) от влажности и температуры

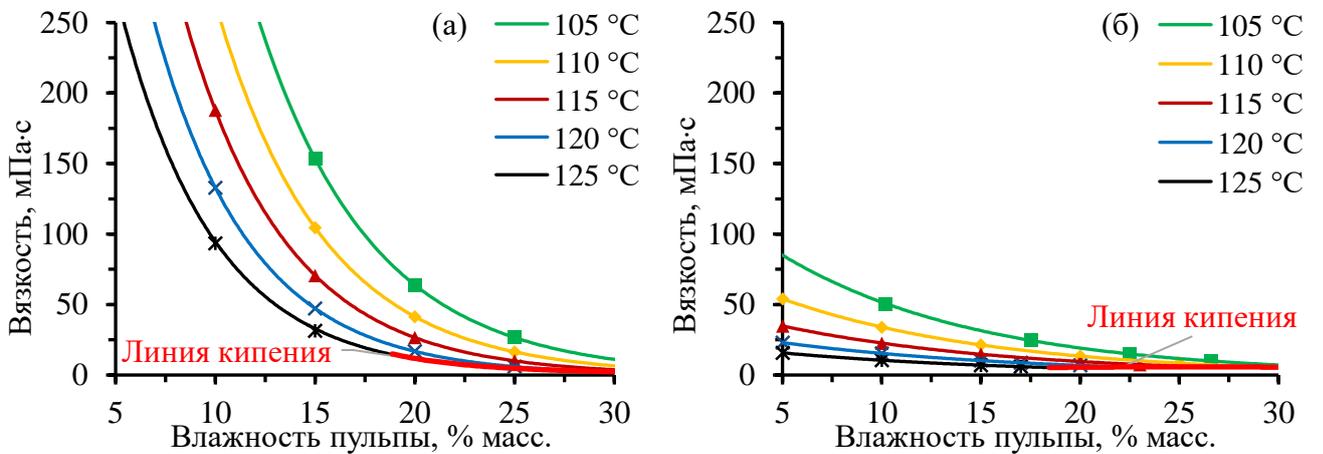


Рисунок 3 – Зависимости вязкости АНФ пульпы для марки 16:16:16 с $MO = 1,0$ (а) и $MO = 1,4$ (б) от влажности и температуры

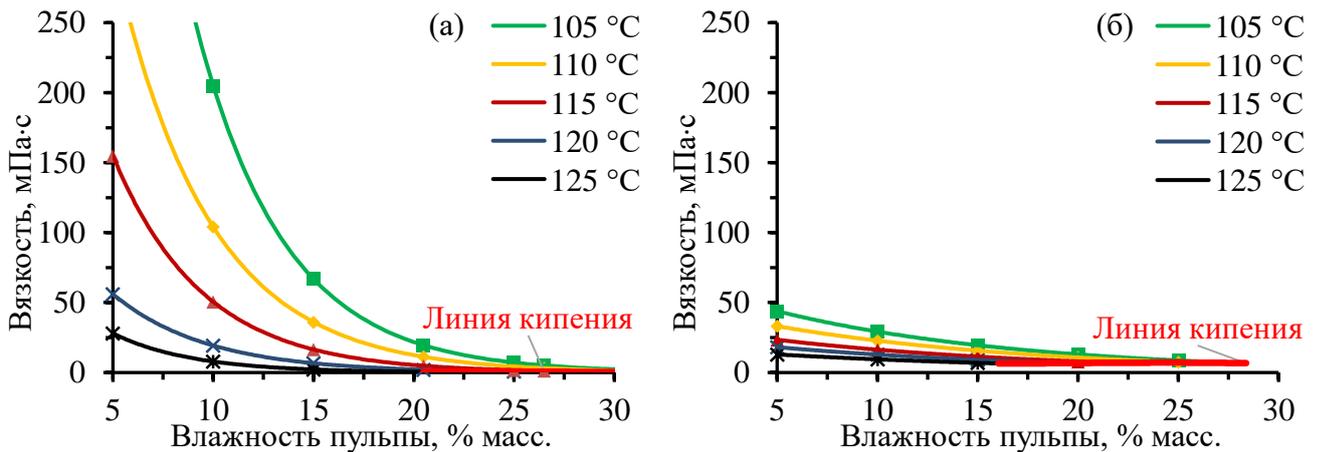


Рисунок 4 – Зависимости вязкости АНФ пульпы для марки 22:11:11 с $MO = 1,0$ (а) и $MO = 1,4$ (б) от влажности и температуры

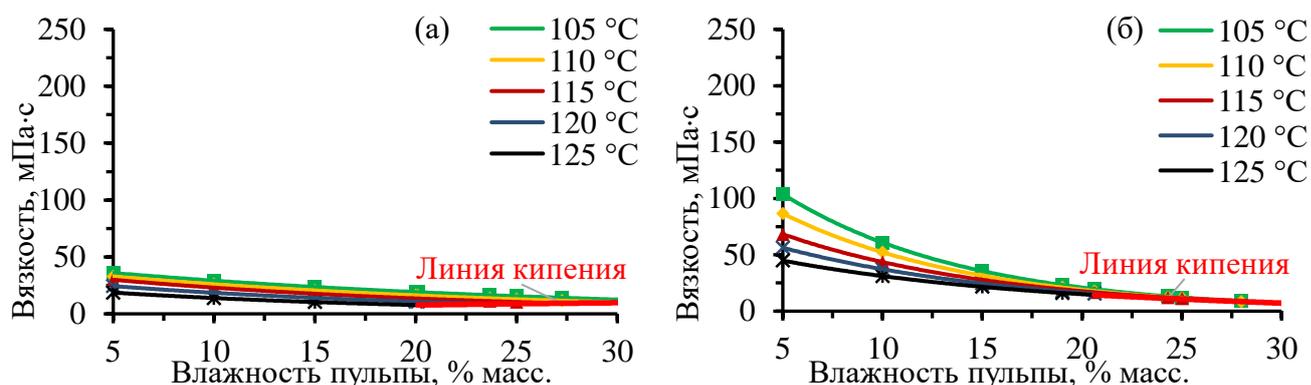


Рисунок 5 – Зависимости вязкости АНФ пульп для марки 16:16:16 (добавка 10% (а) и 25% (б) от общего количества СА) от влажности и температуры

Влияние внесения хлорида калия (ХК) на вязкость модельных пульп при различных условиях можно видеть на рисунке 6, из которого следует, что для удобрения марки 16:16:16 внесение ХК значительно увеличивает вязкость, особенно при влажности пульпы менее 20 % масс в связи с увеличением количества твердой фазы, поэтому при производстве удобрения марки 16:16:16 внесение ХК в пульпу не рекомендуется. Для удобрения марки 22:11:11 внесение ХК в пульпу возможно, т.к. оно практически не влияет на вязкость пульпы, что, вероятнее всего, обусловлено тем, что большая часть твердого ХК вступила в обменные реакции с моноаммонийфосфатом (МАФ), СА и НА.

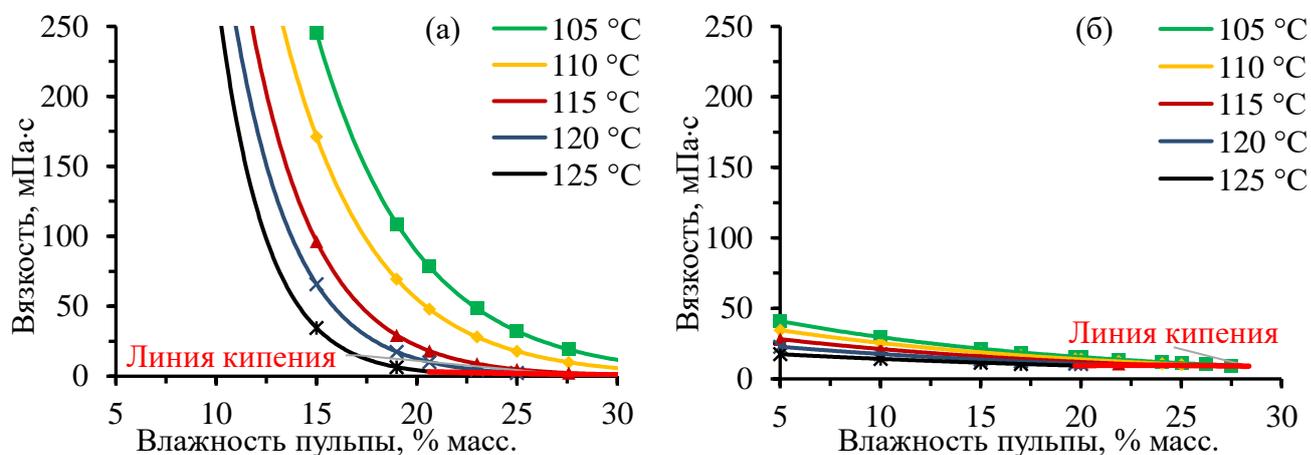


Рисунок 6 – Зависимости вязкости АНФ пульп для марок 16:16:16 (а) и 22:11:11 (б) (внесение 50% от общей нормы ХК) от влажности и температуры

Полученные данные позволяют определять оптимальную влажность технологических пульп на стадиях нейтрализации и смешивания с ХК для обеспечения их транспортабельности в технологическом цикле. По результатам исследований предложены уравнения математического описания зависимости вязкости различных модельных пульп в виде $\eta = f(T, W)$, где η – вязкость, мПа·с; T – температура °С; W – влажность, % масс. При этом расхождения между расчётными и экспериментальными данными не превышают 10%.

Для решения технологических задач необходимо знание таких характеристик, как плотность и температура кипения перерабатываемых пульп. Графические зависимости данных параметров приведены на рисунке 7. Характер зависимостей позволяет предположить, что определяющим фактором, влияющим на плотность и температуру кипения пульп, является наличие твёрдой фазы, увеличение содержания которой приводит к увеличению плотности. Повышение температуры кипения не зависит от природы растворяемого вещества, но зависит от природы растворителя и количества растворенного вещества. Следовательно, чем больше солей находится в жидкой фазе пульпы, тем выше её температура кипения.

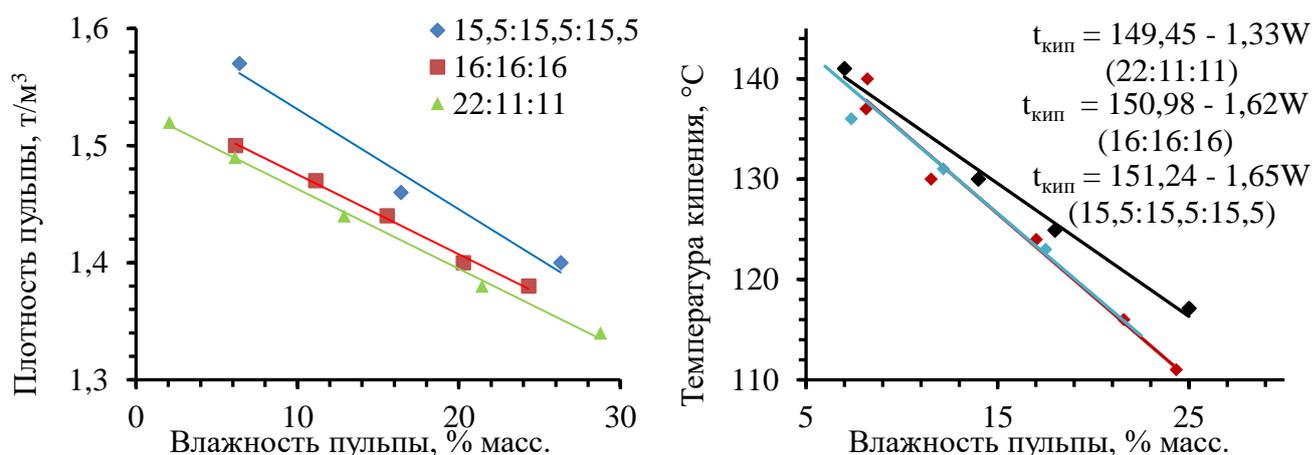


Рисунок 7 – Зависимости плотности и температуры кипения АНФ пульп для марок 15,5:15,5:15,5; 16:16:16; 22:11:11 от влажности

Физико-механические свойства нитратсодержащих NPK- и NP-удобрений

Данные по влиянию МО на физико-механические свойства образцов различных марок нитратсодержащих удобрений приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Физико-механические свойства образцов NPK-удобрений

№	Марка удобрения	МО	Свойства		
			Статическая прочность гранул, Р, МПа	Слеживаемость, $\sigma \cdot 10^{-2}$, кПа	Коэффициент гигроскопичности, (мольН ₂ О)/(кг·ч)
1	16:16:16	1,07	5,10	3,10	3,51
2		1,65	5,00	1,76	3,04
3	22:11:11	1,04	4,40	4,10	5,00
4		1,71	3,16	3,54	4,04
5	20:10:10	1,03	3,80	3,90	4,06
6		1,70	2,39	2,97	3,74
7	19:9:19	1,03	4,40	3,36	3,96
8		1,67	3,28	2,59	3,22
9	27:6:6	1,05	4,90	4,40	5,16
10		1,66	3,90	3,90	5,00
11	26:13:0	1,06	3,70	4,47	5,30
12		1,68	2,44	3,00	3,21
13	17:17:17	1,02	8,10	5,99	3,56
14		1,65	7,50	2,32	3,44

По данным, представленным в табл. 2, следует, что для одной и той же марки удобрения увеличение МО способствует снижению гигроскопичности и слеживаемости, однако при этом статическая прочность гранул снижается. Последнее явление можно связать с уменьшением содержания гигроскопичного НА, а также снижением прочности фазовых контактов между кристаллическими компонентами гранул, что подтверждается информацией из литературных источников.

Влияние степени нейтрализации на дисперсную структуру гранул можно видеть на микрофотографиях сколов образцов удобрения марки 17:17:17, полученных с различными значениями МО (рис. 8). Микрофотографии указывают на то, что более однородная, плотная и менее пористая структура наблюдается у образцов, полученных при МО равном 1,3 и 1,6.

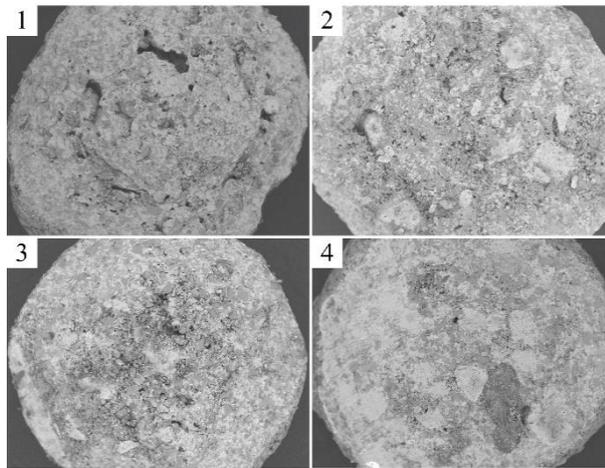


Рисунок 8 – Микрофотографии скола гранул NPK-удобрений, полученных с различным МО: 1 – 1,0; 2 – 1,3; 3 – 1,5; 4 – 1,6

Влияние внесения магнийсодержащей добавки (порошок магнезитовый каустический ПМК-83) на статическую прочность гранул и слеживаемость образцов удобрений марок 15:15:15 и 16:16:16 иллюстрируется рисунком 9, из которого видно, что статическая прочность гранул заметно увеличивается до нормы $MgO = 6$ кг/т, затем стабилизируется. При достижении нормы $MgO = 6$ кг/т, зависимость слеживаемости принимает более пологий характер и начинает снижаться менее интенсивно. Таким образом, оптимальная норма магнийсодержащей добавки составляет не менее 6 кг MgO /т готовой продукции. Влияние магнийсодержащей добавки обусловлено образованием магнияммонийфосфатов, сложных фторфосатов и подобных им соединений, работающих в качестве затравки, способствующей образованию гранул с мелкокристаллической структурой, обладающих большой плотностью и прочностью, и хорошими физико-механическими свойствами.

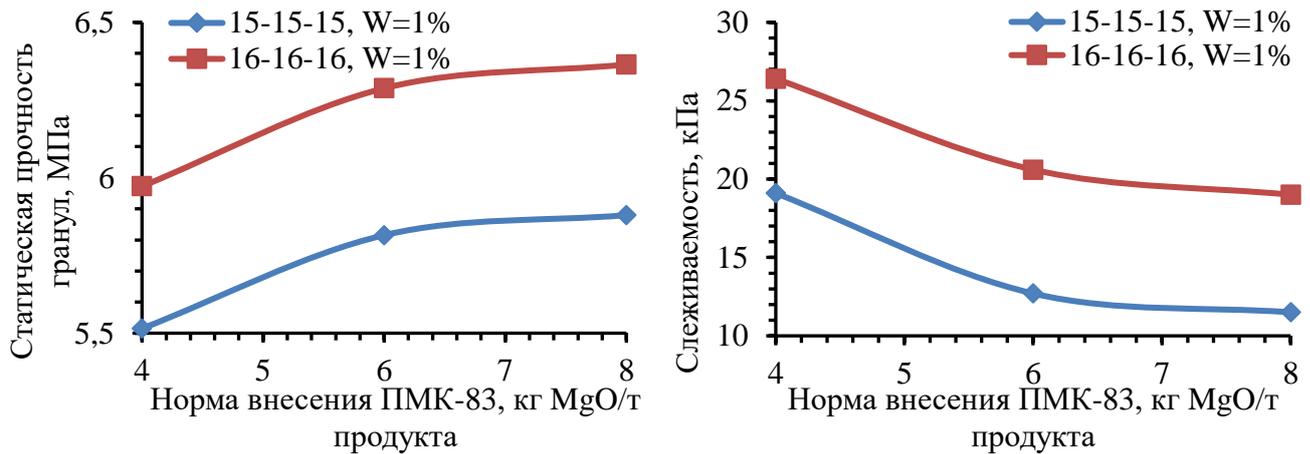


Рисунок 9 – Зависимость статической прочности гранул и слеживаемости образцов удобрений марок 15:15:15 и 16:16:16 при влажности 1% масс. от нормы внесения ПМК-83

Исследование термохимических свойств NPK- и NP-удобрений

Изучение кинетики термического разложения проводили методом микрокалориметрии с расчётом адиабатического периода индукции ($\tau_{ад}$) для образцов с наибольшим содержанием НА (22:11:11, при МО 1,04 и 1,71). Результаты представлены на рисунке 10, из которых видно, что время теплового воздействия на материал до начала интенсивного самопроизвольного тепловыделения у образца с низким МО значительно ниже, а у образца с высоким МО выше, чем для индивидуального НА, что свидетельствует о потенциальной опасности термического самовоспламенения образца удобрения, полученного с низкой степенью нейтрализации.

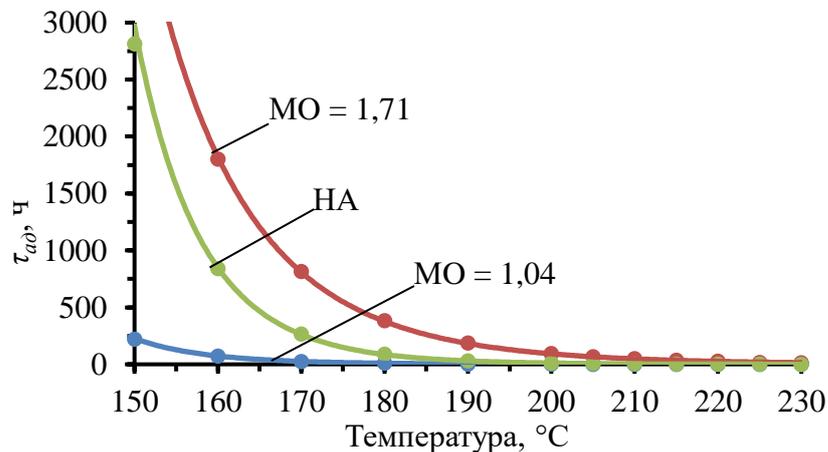


Рисунок 10 – Зависимость $\tau_{ад}$ от температуры и МО

Термическая устойчивость к дефлаграции для образцов удобрения марки 17:17:17 изучалась с использованием методов ТГ, ДТГ и ДСК (рис. 11). При увеличении МО количество тепла (ΔH) и потеря массы (Δm) в результате экзотермического разложения снижаются, и при увеличении МО от 1,0 до 1,9 обе величины снижаются примерно в 1,7 раза, что уменьшает

вероятность возникновения самоподдерживающегося режима термического разложения удобрения.

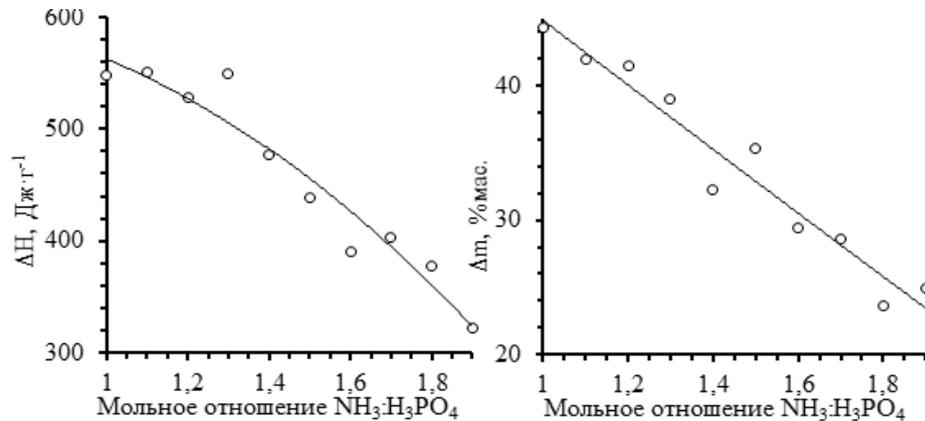


Рисунок 11 – Зависимости ΔH и Δm , при термическом разложении исследуемых образцов, от МО

В главе 3 предложена принципиальная схема производства нитратсодержащих удобрений (рис. 12), отличительной особенностью которой от существующих схем является организация основной стадии процесса – аммонизации кислот и абсорбционных стоков, осуществляемой в выделенных желтым преднейтрализаторе (ПН), баковых аппаратах с введением добавок и трубчатых реакторах (ТР). Дальнейшая часть схемы – типовая от аммонизатора-гранулятора (АГ) до барабана-кондиционера (БК).

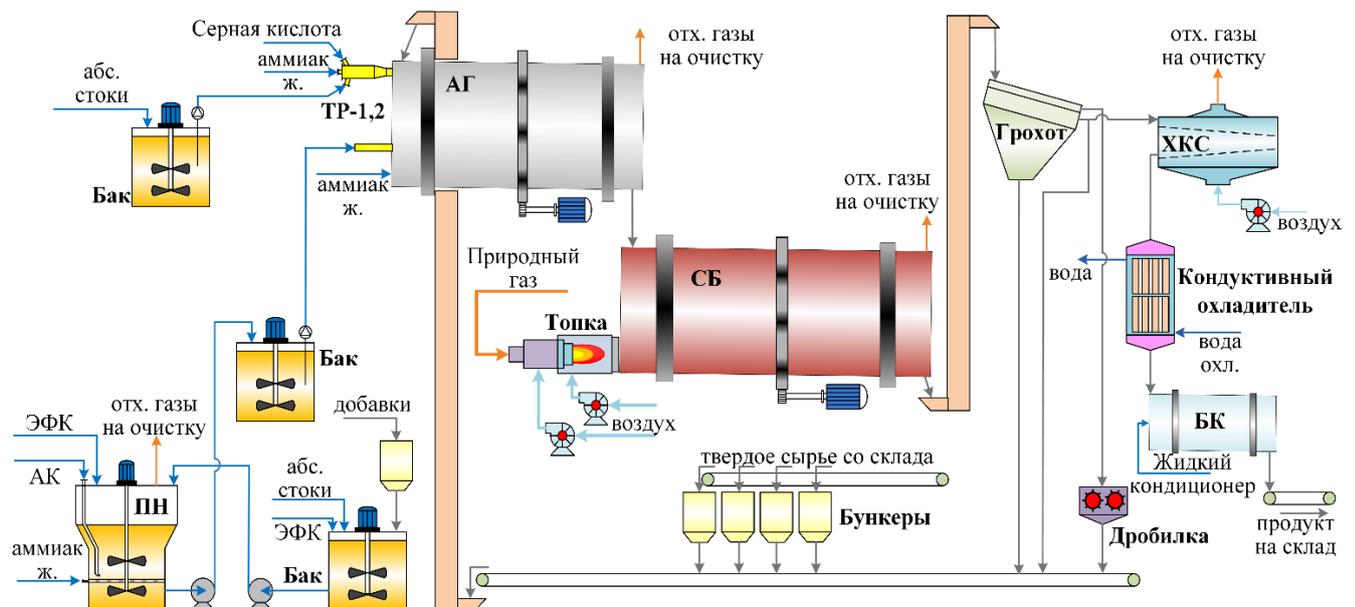


Рисунок 12 – Принципиальная технологическая схема производства гранулированных нитратсодержащих NP -, NPK -удобрений: ПН – преднейтрализатор; ТР – трубчатый реактор; АГ – аммонизатор-гранулятор; СБ – сушильный барабан; ХКС – холодильник кипящего слоя; БК – барабан-кондиционер, твердое сырье – ХК и СА

Преимуществами предлагаемой технология являются: повышенная технологическая и экологическая безопасность проведения процесса, снижения операционных и капитальных затрат на строительство, получение продукта с улучшенными потребительскими свойствами.

По итогам исследований выполнены материальные и тепловые балансовые расчеты разрабатываемого процесса с использованием программного обеспечения Microsoft Excel, результаты которых были положены в основу разработки исходных данных на проектирование промышленного производства. Рассчитан экономический эффект от реализации разработок.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методами аналитической химии и рентгенофазового анализа установлены химический и фазовый составы многокомпонентной системы $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -KCl. По результатам рентгенофазового анализа был выполнен расчет солевого состава кристаллической фазы исследуемых образцов удобрений и построена его графическая зависимость от степени нейтрализации. Отмечено, что между исходными компонентами происходят конверсионные взаимодействия, возможность протекания которых подтверждается реакциями, представленными в литературных источниках.

2. Установлено, что рост содержания в пульпе НА и достижение $\text{MO}=1,4$ значительно снижают её вязкость. Данный факт, вероятнее всего, связан с увеличением растворимости солей в системе. Напротив, введение СА и ХК приводит к увеличению вязкости за счёт снижения растворимости фосфатов аммония и возрастания доли твердой фазы в пульпах.

3. С помощью методов сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлено, что предварительное смешение СА, ХК и НА с NP-пульпой способствует полному завершению конверсионных взаимодействий между компонентами, в результате чего достигаются условия получения удобрений менее склонных к слеживаемости и с более высокой статической прочностью гранул.

4. Определена оптимальная норма внесения магнийсодержащей добавки (6 кг MgO/т готовой продукции), способствующая увеличению статической прочности гранул и снижению тенденции их к слеживаемости.

5. Изучение кинетики термического разложения образцов удобрений марки 22:11:11 с расчётом адиабатического периода индукции позволило установить, что по сравнению с индивидуальной АС термическая устойчивость образца с $\text{MO} = 1,71$ выше, а образца с $\text{MO} = 1,04$ ниже, что свидетельствует о потенциальной опасности термического самовоспламенения последнего.

6. С использованием методов ДТА, ТГ, ДТГ и ДСК исследован процесс термического разложения образцов NPK- и NP-удобрений с различной степенью нейтрализации, что дало возможность разработать практические рекомендации по обращению с продуктами различных марок.

7. Разработаны и выданы исходные данные для проектирования нового производства NP-, NPK-удобрений мощностью 900 тыс. т/год с экономическим эффектом 119,7 млн. руб./год. На АО «Апатит» внедрены аппарат преднейтрализатор и новая схема двухстадийной нейтрализации.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

В научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus:

1) Исследование свойств и фазового состава нитратсодержащих удобрений, полученных с различной степенью аммонизации фосфорной кислоты / К.Г. Горбовский, **В.М. Колпаков**, А.С. Малявин, А.И. Михайличенко, А.М. Норов // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». – 2015. – Т. 58. – № 2. – С. 31–34.

2) Влияние степени нейтрализации фосфорной кислоты на свойства нитратсодержащих азотно-фосфорно-калийных удобрений / **В.М. Колпаков**, А.М. Норов, Д.А. Пагалешкин, П.С. Федотов, И.М. Кочетова, И.А. Петропавловский // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». – 2021. – Т. 64. – № 3. – С. 52–58.

В изданиях, входящих в перечень российских рецензируемых журналов:

1) Исследование влияния степени аммонизации фосфорной кислоты на термическую устойчивость комплексных нитратсодержащих удобрений / **В.М. Колпаков**, А.М. Норов, Д.А. Пагалешкин, П.С. Федотов, К.Г. Горбовский, А.И. Михайличенко // Химическая технология. – 2018. – № 10. – С. 434–440.

2) Исследование свойств гранулированных NPK-удобрений с помощью сканирующей электронной микроскопии / **В.М. Колпаков**, А.М. Норов, И.М. Кочетова, В.В. Соколов // Химическая технология. – 2019. – № 5. – С. 200–206.

Участие в конференциях:

1) Колпаков В.М. Перспективная энергосберегающая технология гранулированных нитратсодержащих NPK-удобрений / **В.М. Колпаков** // Международная научно-практическая конференция «Гранулированные и жидкие минеральные удобрения на основе аммиачной селитры (технология, оборудование, хранение, техника безопасности)». – г. Великий Новгород. – 7-9 июня 2016 г. (устный доклад).

2) Норов А.М. Опыт АО «НИУИФ» по созданию и внедрению наилучших доступных технологий комплексных фосфорсодержащих удобрений / А.М. Норов, **В.М. Колпаков** // Наилучшие доступные технологии в отрасли минеральных удобрений: проблемы, реализация и перспективы: Материалы международной научно-практической конференции. – 2017. – С. 92-105.

3) Kolpakov V. Caking processes in complex NPK fertilizers / **V. Kolpakov** // Phosphates 2018 CRU conference. – Marrakesh, Morocco. – March 2018 (устный доклад).

4) Flexible Technologies of Granulated Complex Fertilizers / A. Norov, D. Pagaleshkin, P. Fedotov, **V. Kolpakov**, K. Gorbovskiy // World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical and Molecular Engineering. – 2019. – V. 13. – № 4. – P. 185–190.

5) Pagaleshkin D. Advanced Energy-Saving Technology of Granular Nitrate-Containing NPK-Fertilizers / D. Pagaleshkin, **V. Kolpakov** // SYMPHOS 2019 – 5th International Symposium on Innovation & Technology in the Phosphate Industry. – Social Science Research Network (SSRN), 30 Jun 2020. – URL:<https://ssrn.com/abstract=3632985> (дата обращения: 02.08.2020). – Режим доступа: бесплатно.

В патентах:

1) Патент № 2541641 Российская Федерация, МПК C05G 1/00 (2006.01). Способ получения комплексного удобрения: № 2013145468/13: заявл. 11.10.2013: опубл. 20.02.2015/ Левин Б.В., Норов А.М., Пагалешкин Д.А., Малявин А.С., Горбовский К.Г., **Колпаков В.М.**, Михайличенко А.И., Калеев И.А., Глаголев О.Л., Шибнев А.В.; заявитель ОАО "НИУИФ". – 9 с.: ил.