


**АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и  
инсектофунгицидам им. профессора Я. В. Самойлова»**

На правах рукописи



**Колпаков Вячеслав Михайлович**

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

05.17.01 Технология неорганических веществ

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук,  
профессор

**Петропавловский Игорь Александрович**

Москва – 2021

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	11
1.1. Значение нитратсодержащих NPK-удобрений для сельского хозяйства .....	11
1.2. Основные способы получения нитроаммофосфатов .....	13
1.2.1. Процессы с нейтрализацией смеси кислот .....	16
1.2.2. Процессы с отдельной нейтрализацией кислот .....	21
1.3. Растворимость в системе $\text{NH}_3\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ .....	25
1.4. Физико-химические и структурно-механические свойства нитратсодержащих комплексных удобрений .....	27
1.5. Термическая устойчивость нитратсодержащих NPK-удобрений .....	31
1.6. Анализ литературного обзора и постановка цели и задач исследований .....	34
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	36
2.1. Способы проведения экспериментов и методики аналитического контроля .....	36
2.2. Исследование процесса получения и состава нитратсодержащих NPK-и NP-удобрений .....	44
2.3. Реологические характеристики модельных пульп, образующихся в процессе получения нитратсодержащих удобрений .....	52
2.3.1. Исследование вязкости пульп .....	52
2.3.2. Плотность и температура кипения пульп .....	61
2.4. Изучение физико-механических свойств нитратсодержащих NPK- и NP-удобрений .....	66
2.5. Исследование термохимических свойств нитратсодержащих NPK- и NP-удобрений .....	86
3. РАЗРАБОТКА И РЕАЛИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕКОМЕНДАЦИЙ .....	97
3.1. Принципиальная схема производства гранулированных нитратсодержащих NP-, NPK-удобрений .....	97
3.2. Материальные и тепловые балансы основных стадий технологии .....	100
ВЫВОДЫ .....	105

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	107
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	118
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Данные по расшифровке основных пиков рентгенограмм образцов нитратсодержащих NPK- и NP-удобрений .....	118
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Материальный и тепловой балансы производства 1 тонны удобрения марки 16-16-16.....	124
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Программа опытно-промышленных испытаний по отработке технологических режимов с подачей азотной кислоты в преднейтрализатор при выпуске NPK-удобрений марок 15:15:15 16:16:16. ....	132

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

Стабильный подъём экономики страны неизбежно сопряжен с поддержкой и совершенствованием аграрного сектора. Основным решением вопроса интенсификации земледелия является расширение производства и регулярное применение минеральных удобрений, способствующее восполнению и сохранению высокого уровня плодородия почв.

Для устойчивого развития и бесперебойной работы сфер производства, хранения, транспортировки и применения минеральных удобрений необходимо выполнить комплекс актуальных на сегодняшний день задач. С точки зрения производства важны: совершенствование оперативного управления процессом, уменьшение/утилизация отходов и выбросов, мероприятия по ресурсо- и энергосбережению. Логистические операции требуют получения продукта с удовлетворительными показателями качества (высокая статическая прочность гранул, низкая склонность к слеживанию, низкая пылимость и т.п.) и увеличенным содержанием питательных веществ. С ростом потребностей в продуктах питания и их разнообразия сельхозпроизводители всё чаще требуют широкий ассортимент удобрений, необходимый для внесения под различные виды сельскохозяйственных культур, выращиваемых на всех типах почв, неизменными остаются запросы на снижение стоимости. При этом, для всех перечисленных стадий очень важным фактором остается безопасность, обозначающая полное исключение возможности возникновения чрезвычайных ситуаций, будь то пожар или взрыв.

Среди потребителей минеральных удобрений наиболее востребованными являются комплексные удобрения, содержащие три основных питательных элемента – азот, фосфор и калий в необходимом соотношении при максимальном содержании суммы питательных элементов. Увеличение содержания питательных веществ и расширение требуемого ассортимента продукции NPK-удобрений возможно при использовании таких азотных добавок, как карбамид или нитрат аммония, что, в свою очередь, повышает агрохимическую ценность получаемых

удобрений, так как азот в таком случае представлен не только в аммонийной форме, но и в амидной или нитратной.

Производство карбамид содержащих NPK-удобрений в настоящее время не получило широкого распространения из-за проблем со свойствами продукта (высокая гигроскопичность и слеживаемость, низкая прочность гранул), а также из-за сложности ведения технологического процесса (залипание течек, насадок барабанного оборудования, сит грохотов, дробилок и т.п.).

Технологии нитратсодержащих NPK-удобрений, напротив, пользуются значительно большей востребованностью производителей как в России, так и за рубежом, хотя и здесь возникают проблемы как с физико-механическими свойствами удобрений, так и с безопасностью производства.

Таким образом, разработка и внедрение новых инновационных технологических решений для производства востребованных минеральных удобрений, обладающих определенными преимуществами относительно существующих на рынке, является актуальной задачей, решаемой в представленной работе.

### **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.

В соответствии с изложенным **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.

Решаемые в работе для достижения поставленной цели **задачи** сформулированы на основании анализа литературы:

- Исследование химического и фазового состава системы, основанной на совместной нейтрализации смеси АК и ЭФК аммиаком и служащей основой для производства удобрения типа нитродиааммофоски.

- 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, образующихся в процессе получения NPK-удобрений на стадии аммонизации смеси кислот и последующей стадии смешивания с сульфатом аммония и хлоридом калия.

- Разработка основных технических решений по реализации процесса производства комплексных нитратсодержащих NPK-удобрений, обеспечивающих повышение безопасности технологии и продуктов, улучшения эффективности использования сырья и энергоресурсов (за счет повышения степени использования тепла реакций нейтрализации), а также получения широкого ряда продуктов, в том числе содержащих серу и другие элементы, соответствующих требованиям по их термической стабильности и другим потребительским свойствам для хранения, транспортировки и применения.

#### **Научная новизна работы:**

1. Определены химический и фазовый составы нитратсодержащих NPK- и NP-удобрений, полученных при различной степени нейтрализации. Основными кристаллическими фазами являются:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 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  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , вступающих в конверсионные взаимодействия с  $\text{KCl}$  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  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - $\text{KCl}$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{KCl}$  от содержания влаги, температуры и составов получаемых NPK-удобрений предложены описывающие их эмпирические уравнения в виде  $\eta = f(T, W)$ , где  $\eta$  – 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 смеси кислот значительно увеличивается термическая устойчивость нитратсодержащих NPK-удобрений (при росте степени нейтрализации фосфорной кислоты, выраженной мольным отношением  $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$  (МО) от 1,0 до 1,9 количество выделяемого тепла и потеря массы уменьшаются приблизительно в 1,7 раза), что объясняется увеличением содержания диаммонийфосфата и сульфата аммония, являющихся ингибиторами термического разложения. При этом обнаружено, что продукты с высоким содержанием суммарного азота и низкой степенью нейтрализации (марка 22:11:11) менее термически устойчивы, чем индивидуальная аммиачная селитра, 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 степени нейтрализации (рост МО от 1,0 до 1,6÷1,7) для различных марок способствовало снижению слеживаемости на 10÷60 % и коэффициента гигроскопичности на 3÷40%.

### **Практическая значимость работы**

1. По результатам выполненного комплекса исследований предложена новая гибкая технология получения различных марок нитратсодержащих NPK-удобрений с использованием действующего в промышленности оборудования высокой единичной мощности. Гибкость технологии заключается в возможности производить в случае необходимости различные марки NP-, NPS-, NPK-удобрений, в том числе без использования НА.

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 проведения стадий нейтрализации смеси кислот, введения в пульпы сыпучих сырьевых компонентов, гранулирования и сушки гранул. Например для удобрения марки 16:16:16 влажность пульпы на стадии нейтрализации смеси кислот – не менее 10 % масс., температура 125÷130 °С, МО = 1,4; подачу хлорида калия необходимо осуществлять в аммонизатор-гранулятор; температура топочных газов в сушильном барабане на входе – 150 °С, на выходе – 115 °С.

4. Разработаны и выданы исходные данные для проектирования нового производства гранулированных нитратсодержащих NPK-удобрений мощностью 900 тыс. тонн физической массы 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 дали основание для внесения данной технологии в раздел перспективных технологий информационно-технического справочника по наилучшим доступным технологиям ИТС 2-2019 «Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот», а также в перечень видов технологий, признаваемых современными технологиями в целях заключения специальных инвестиционных



контрактов № 3143-р, утвержденный распоряжением Правительства Российской Федерации 28.11.2020.

### **Методология и методы исследования**

Методология представленной работы основана на использовании ротационной вискозиметрии, рентгенодифрактометрического, термогравиметрического и дифференциального термического анализом, 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 стандартизованных 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 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.

### **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.

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Значение нитратсодержащих NPK-удобрений для сельского хозяйства

Наиболее эффективным и быстродействующим фактором, способствующим повышению качества растениеводческой продукции, является применение удобрений. Действие удобрений на химический состав растений определяется тем, что питательные вещества, поступающие в растения из удобрений, входят в состав важнейших органических соединений и повышают их содержание в основной и побочной продукции. Кроме того, отдельные элементы питания оказывают влияние на активность ферментативных систем растений. С помощью удобрений можно изменять направленность процессов обмена веществ и регулировать накопление в растениях полезных для человека веществ – белков, крахмала, сахаров, жиров, витаминов [1].

Комплексные удобрения, содержащие азот, фосфор и калий, являются универсальными и широко используются в аграрном секторе на всех типах почв в качестве основного и припосевного удобрения. Наличие в одной грануле всех основных питательных элементов приводит к более равномерному их распределению при внесении в почву. Высокая суммарная концентрация питательных элементов способствует снижению расходов на перевозку, хранение и внесение удобрений.

Наличие нескольких питательных элементов в одной грануле облегчает усвоение их корневой системой, способствует увеличению степени использования азота, фосфора и калия растениями и улучшению деятельности их корневой системы [2].

Несомненным преимуществом применения нитратсодержащих NPK-удобрений в растениеводстве является содержание азота как в аммонийной, так и в нитратной формах. При аммиачном питании растений увеличивается восстановительная способность растительных клеток, что приводит к образованию восстановленных органических соединений (масла, жиры). Помимо этого, ионы аммония, поступая в растение, увлекают за собой фосфатные ионы, что способствует их лучшему использованию. При нитратном источнике азота

преобладает окислительная способность клеточного сока, ведущая к усилению процессов образования органических кислот. Отсутствие необходимого количества углеводов и органических кислот приводит к неизбежному накоплению свободного аммония в растениях, что вызывает их отравление. Нитраты же могут накапливаться в растениях до определенного предела без вреда. Кроме того, переход нитратов в аммиак совершается по мере использования его на синтез аминокислот. Присутствие нитратного азота позволяет улучшить способности растений к поглощению питательных элементов в катионной форме (калий, магний, кальций и т.д.) [3]. Таким образом, нитраты – лучшая форма питания растений в молодом возрасте, когда листовая поверхность небольшая и, соответственно, фотосинтез с образованием углеводов и органических кислот протекает слабо [4].

Дополнительным преимуществом обладают NPK-удобрения, в состав которых входит такой важный элемент питания растений, как сера. Сера входит в состав всех белков, многих аминокислот и витаминов, имеет большое значение в окислительно-восстановительных процессах, происходящих в растениях, в активировании энзимов, в белковом обмене. Она способствует фиксации азота из атмосферы, усиливая образование клубеньков у бобовых растений [4].

Важнейший показатель качества комплексных удобрений – растворимость питательных элементов, входящих в их состав, в воде и почвенных растворах. У нитратсодержащих удобрений наибольшее значение данного показателя (более 90 %) сравнимо с растворимостью безнитратных NPK-удобрений (аммофосок, диаммофосок и т.п.), характерно только для нитроаммофосок и нитродиаммофосок, то есть для продуктов, полученных путем нейтрализации смеси азотной кислоты (АК) и экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) аммиаком [2, 4].

Большое влияние на эффективность действия в почве водорастворимых нитроаммофосок и нитродиаммофосок оказывает размер их гранул. Как показали исследования НИУИФ, на дерново-подзолистой почве оптимальный фосфатный режим питания растений создавался при использовании удобрения с размером

гранул 1-4 мм. При использовании порошковидного удобрения и раствора результаты были хуже. На черноземе гранулы 1-3 мм обеспечивали большее содержание в почве подвижного фосфора [2, 4]. Однородный грансостав способствует более равномерному внесению удобрений. Следует отметить, что при неравномерном внесении удобрений их эффективность снижается на 45-50 % для азотных, 15-20 % для фосфорсодержащих, 35-40 % для калийных и сложных удобрений [5].

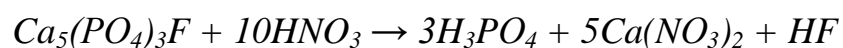
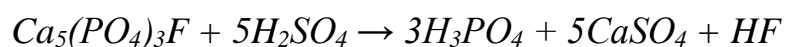
## 1.2. Основные способы получения нитроаммофосфатов

Главное различие современных производств нитратсодержащих NPK-удобрений заключается в реализации стадии перевода фосфора природного фосфатного сырья в водорастворимую форму. Для этого используют два основных варианта.

Первый вариант базируется на сернокислотном разложении фосфатного сырья и использовании получаемой по данному процессу ЭФК.

Второй вариант основывается на использовании азотно-фосфорнокислотного раствора, полученного методом азотнокислотного разложения фосфатного сырья.

Применительно к использованию серной кислоты (СК) и АК для производства сложных минеральных удобрений реакции уравнений в отношении фосфатного минерала (фторапатита) можно представить в следующем формальном виде, не учитывающем их довольно сложного механизма [6-15]:



В процессе сернокислотного разложения кальций, находящийся в составе фосфатного сырья, превращается в сульфат кальция, растворимость которого в фосфорнокислотных растворах достаточно мала, что позволяет провести его отделение от раствора, например, фильтрованием [6-15].

В процессе азотнокислотного разложения практически весь кальций извлекается из сырья в виде нитрата кальция, растворимость которого в азотно-фосфорнокислотном растворе велика, при этом отношение CaO:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в растворе

остается почти таким же, как в исходном фосфате. Наличие нитрата кальция в составе удобрений приводит к резкому ухудшению их физико-химических свойств – увеличению гигроскопичности и слеживаемости. Помимо этого, в зависимости от степени дальнейшей нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком в растворе свободный  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  последовательно переходит с ростом pH в водорастворимый моно- ( $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2$ ), цитратнорастворимый ди- ( $\text{CaHPO}_4$ ), и, наконец, труднорастворимый (неусвояемый) трикальцийфосфат ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) [6-15].

Для получения удобрений без нитрата кальция и сохранения фосфора в усвояемых формах необходимо снижать избыточное содержание кальция в азотно-фосфорнокислотном растворе путем связывания в соединения, способствующие упрощению его выделения из раствора.

Известны различные методы удаления избытка кальция из раствора [8, 15]. Одним из них является вымораживание нитрата кальция [8, 16-18]. В его основе лежит снижение растворимости нитрата кальция при охлаждении азотно-фосфорнокислотного раствора. Выпадающий при этом осадок тетрагидрата нитрата кальция отделяют центрифугированием или фильтрованием, а раствор направляют на последующую переработку в удобрения.

В мировой структуре крупнотоннажного производства NPK-удобрений преобладает сернокислотное разложение фосфатного сырья, в то время как на территории РФ преимущественно используется азотнокислотный способ.

Следует отметить важные конкурентные преимущества сернокислотного способа [19, 20]:

- 1) наличие всех макроэлементов в большей части в водорастворимой форме;
- 2) возможность производства NPK-удобрений с превалированием фосфора и калия над азотом, что очень важно для восстановления плодородия почв;
- 3) достижение максимально возможной концентрации по сумме макроэлементов, что снижает транспортно-коммерческие издержки;
- 4) доступность технологий и типового оборудования для аппаратурного оснащения производства;

5) отсутствие необходимости создания газоочистной системы для улавливания окислов азота;

6) возможность выделения и переработки соединений фтора в востребованные продукты.

Последний по перечислению, но не по значимости фактор оказывает все большее влияние на принятие решения о выборе схемы производства для нового строительства. О чем свидетельствует факт полного превосходства ввода новых и реконструкции производственных мощностей НРК-удобрений по сернокислотному способу как по количеству объектов, так и по единичным и суммарным производственным мощностям [19, 20].

Помимо разницы в подходах к разложению фосфатного сырья имеет место вариативность в способах нейтрализации кислот, введения твердых компонентов, гранулирования и сушки.

Нитрат и фосфаты аммония получают в технологическом процессе путем нейтрализации аммиаком (*аммонизации*) азотной и фосфорной кислот. При этом возможны как отдельная аммонизация азотной и фосфорной кислот с последующим смешением и переработкой полученных растворов полупродуктов, так и аммонизация смеси азотной и фосфорной кислот. Следует также отметить, что реализация отдельной нейтрализации возможна исключительно для способов, основанных на сернокислотном разложении фосфатного сырья, а при азотнокислотном разложении во всех случаях будет проводиться нейтрализация смеси кислот.

Процессы, основанные на нейтрализации смеси азотной и фосфорной кислот, как правило, включают стадии упаривания получаемой нитратно-фосфатной пульпы, смешения с калийным компонентом и гранулирования [6, 7, 9, 11-15, 21].

Необходимо учитывать, что процессы, связанные с упариванием растворов или с нейтрализацией фосфорной и азотной кислот высокой концентрации с получением плавов нитроаммофоса, протекают при высокой температуре (выше 180 °С), что усложняет аппаратное оформление и, главное, увеличивает

потенциальную взрывоопасность технологии из-за наличия в продукте аммиачной селитры (АС), в особенности при смешении с хлоридом калия (ХК) [22].

Раздельная нейтрализация кислот используется в технологических системах, в которых стадия гранулирования проводится в большинстве случаев в аппаратах типа барабанный гранулятор-сушилка (БГС), где одновременно происходит сушка, или в аппаратах типа аммонизатор-гранулятор (АГ), где также протекает доаммонизация, с последующей сушкой полученной шихты в сушильном барабане (СБ).

Для осуществления стадий гранулирования и сушки перерабатываемая суспензия должна обладать оптимальными реологическими свойствами: иметь низкую вязкость при минимально возможном содержании влаги.

### **1.2.1. Процессы с нейтрализацией смеси кислот**

Выработка азотно-фосфатного плава может быть осуществлена несколькими способами [6, 9, 11-15]. Из ЭФК, содержащей 52÷54%  $P_2O_5$ , и АК концентрацией 47÷56%  $HNO_3$  азотно-фосфатный плав получают нейтрализацией смеси кислот аммиаком и упариванием под вакуумом полученного раствора до влажности 0,5÷1,0%. Другой вариант предусматривает использование упаренной кислотой NP пульпы влажностью не более 15% вместо фосфорной кислоты, при этом степень нейтрализации пульпы, выраженная мольным отношением  $NH_3:H_3PO_4$ , составляет 0,5÷0,6.

Приготовленный NP-плав поступает на стадию гранулирования. В производстве нитроаммофоса гранулирование проводят в аппаратах типа БГС [6, 11-15, 23, 24], распылительной сушилке-грануляторе кипящего слоя (РКСГ) [25-27], аппаратах барабанного типа [11] или двухвальных смесителях. В производстве нитроаммофосок в основном применяются аппараты последних двух типов в связи с необходимостью создания плотного контакта плавок с калийной солью.

По способу производства нитроаммофоски с гранулированием плава в башне приллирования, описанному в литературе [9-12], смесь азотной и фосфорной кислот нейтрализуют газообразным аммиаком. В нейтрализаторе поддерживается



значение рН пульпы в пределах  $2,8 \div 3,2$ , при этом образуются только нитрат аммония (НА) и моноаммонийфосфат (МАФ). В процессе нейтрализации происходит частичное упаривание пульпы за счёт теплоты реакции. Затем нейтрализованная пульпа поступает в выпарной аппарат. Полученный после концентрирования плава поступает во вращающуюся грануляционную корзину башни приллирования. Вытекающие из отверстий корзины струи плава разрываются на капли, которые распределяются по сечению башни и при падении затвердевают и охлаждаются. Образовавшиеся в башне гранулы охлаждаются воздухом, подаваемым вентиляторами. После классификации товарную фракцию продукта обрабатывают в барабане-кондиционере (БК). Обработка кондиционирующими добавками предусматривается практически во всех рассматриваемых технологиях.

На территории Российской Федерации аналогичные технологии реализованы на ПАО «Акрон» (2 агрегата); ПАО «Дорогобуж (1 агрегат); АО «Минудобрения», г. Россошь.

Проектная производительность одного агрегата составляет 1840 т/сутки, 77 т/ч при выпуске марки 16,5:16,5:16,5. По данной технологии производят марки НРК с соотношением питательных элементов  $(1 \div 4):1:(1 \div 2)$ . Производство удобрений с более высоким относительным содержанием  $P_2O_5$  затруднено.

Суммарное содержание питательных веществ, а также содержание фосфатов в водорастворимой форме в продукте регулируется степенью вымораживания нитрата кальция.

В Западной Европе основным производителем НРК-удобрений по аналогичному способу является компания «Yara», Норвегия. Основные выпускаемые марки удобрений: 18:14:14; 20:13:13; 27:6:6; 22:4:14. Самое крупное производство (2 млн. тонн в год) размещается в городе Порсгрунн, Норвегия.

Технология нитратсодержащих НРК-удобрений с применением аппарата БГС на стадии гранулирования и сушки реализовано в филиале «КЧХК» АО «ОХК «УРАЛХИМ». Производство размещается в одном операционном корпусе и

осуществляется на трех технологических системах (ТС). Достигнутая часовая производительность одной ТС составляет  $10 \div 15$  т/ч.

По данной технологии производят NPK-удобрения с широким диапазоном соотношений питательных элементов  $(1 \div 4):(1 \div 3):(1 \div 2)$ .

Достоинствами технологии с аппаратом БГС являются возможность выпуска широкого ассортимента NPK-удобрений, компактность установки, возможность переработки неупаренных растворов и относительно низкое потребление электроэнергии  $\sim 0,04$  МВт·ч/т. Основными недостатками являются невысокая достигаемая производительность технологической системы (до 35 т/ч), сложность получения марок с высоким содержанием ХК.

Подобным образом реализована технология на предприятии компании «Borealis Agrolinz Melamine GmbH», г. Линц (Австрия). Стадии гранулирования и сушки осуществляются в аппарате типа сферодайзер (аппарат барабанного типа). Мощность производства составляет 400 тыс. тонн в год. Основные выпускаемые марки NPK-удобрений: 20:8:8; 16:10:10; 12:12:17; 15:15:15.

В литературе [9, 25, 26] описывается способ производства нитроаммофоски с использованием аппарата типа РКСГ на стадии гранулирования и сушки. В описанной технологии АК и ЭФК смешиваются, смесь поступает в реактор на нейтрализацию газообразным аммиаком. Процесс нейтрализации проводится при  $115-125$  °С до  $pH=4 \div 4,5$ . Одновременно с нейтрализацией происходит упаривание из аммонизируемого раствора  $35 \div 40\%$  воды от изначального её содержания.

Из нейтрализатора пульпа направляется в выпарной аппарат. Упаренная пульпа смешивается с ХК в смесителе и далее с содержанием 20-50% воды и температурой  $90-100$  °С перекачивается в распылитель аппарата РКСГ на сушку и гранулирование. Одновременно в распылитель и под решетку в зоне кипящего слоя подаются топочные газы при температуре соответственно  $600 \div 800$  и  $120 \div 180$  °С. В результате тонкого распыления пульпы в аппарате РКСГ создаются благоприятные условия тепло- и массообмена. При этом высокая температура в верхней зоне аппарата не вызывает термического разложения нитроаммофоски благодаря небольшому времени пребывания частиц в этой зоне и неполному удалению из них

влаги. Частично высушенная пульпа из верхней зоны попадает в нижнюю зону кипящего слоя, где происходит окончательное гранулирование и досушка продукта. Температура в зоне кипящего слоя должна точно поддерживаться в указанных пределах во избежание плавления и термического разложения компонентов гранулируемого материала. Механизм образования гранул заключается в послойном наращивании материала на мелкие частицы.

Гранулированные удобрения, полученные в аппарате РКСГ, обладают повышенной статической прочностью по сравнению с удобрениями, полученными методами приллирования и окатывания, и высокой степенью сферичности.

В авторском свидетельстве [27] описывается способ, по которому нейтрализацию аммиаком смеси АК с концентрацией 58,8%  $\text{HNO}_3$  и ЭФК с концентрацией 45,8%  $\text{P}_2\text{O}_5$  при их весовом соотношении  $\text{HNO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ , равном 0,785, осуществляют в присутствии циркулирующего плава продукта. При этом достигается температура выше 170 °С. Из плава получают гранулы готового продукта.

В работе [28] описывается способ, включающий нейтрализацию смеси АК (60%  $\text{HNO}_3$ ) и ЭФК (60%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) газообразным аммиаком в реакторе циклонного типа в поле центробежных сил, поддерживая скорость потока в реакторе на уровне 15 м/с. Температура реакционной смеси достигает 190 °С, что соответствует уровню, превышающему температуры точек плавления каждого из твердых компонентов, содержащихся в составе продукта. Полученная смесь направляется в форсунку, на выходе из которой происходит полное обезвоживание реакционной смеси с получением сухого рассыпчатого продукта.

По способу [29] смесь ЭФК с концентрацией 46%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и АК с концентрацией 79%  $\text{HNO}_3$  нейтрализуют аммиаком в аппарате, совмещающем функции нейтрализатора и испарителя. Нейтрализацию ведут до достижения значения рН 2,1-2,7 при температуре 175 °С и давлении 260-400 мм рт.ст. При этом испаряется до 80-99% воды, далее плав поступает на донейтрализацию под давлением 200-400 мм рт.ст. до достижения значения рН=4,1. Готовый плав направляется на

гранулирование. Также при необходимости возможно предварительное смешение плава с калийной солью или другими компонентами.

В патенте [30] описывается способ, по которому после нейтрализации смеси АК и ЭФК в трубчатом реакторе продукт нейтрализации дополнительно обезвоживается (до содержания влаги менее 1%) путем пропускания горячего воздуха или инертного газа.

Достоинства способов, основанных на гранулировании плавов, заключаются в относительно небольшом объеме отходящих газов со стадии сушки, высокой единичной мощности установки и минимизации количества внешнего ретурра при гранулировании.

Одним из недостатков при производстве нитроаммофоски из плава в башне приллирования является высокая вязкость NPK-плавов, при диспергации которых образуются крупные капли, что, в свою очередь, замедляет их затвердевание и требует значительного увеличения высоты башен. Исключить этот недостаток возможно путём охлаждения и кристаллизации плавов на поверхности твёрдой фазы, в качестве которой предложено использовать мелкие частицы ретурра продукта или кристаллы ХК [6].

Помимо этого, приллирование сопряжено с образованием внутри гранул усадочных раковин, что приводит к низкой прочности гранул, и, как следствие этого – повышенной слеживаемости удобрения [31].

Существенным недостатком является узкий температурный диапазон существования расплава: ниже 160 °С он кристаллизуется, выше 180 °С – его компоненты термически разлагаются. Другими недостатками процесса являются ограниченное число марок выпускаемых удобрений, невозможность получения диаммонийных форм и сложность введения ХК [6-15], а также сложности с получением марок, дополнительно содержащих серу и другие питательные элементы. В свою очередь невозможность получения диаммонийных форм лишает данные способы следующих преимуществ: эффективность использования теплоты нейтрализации, повышенное содержание питательных веществ в удобрениях, повышение термической устойчивости удобрений.

### 1.2.2. Процессы с отдельной нейтрализацией кислот

В литературе [6, 9] описан способ переработки растворов с применением аппарата АГ, по которому АК концентрацией 47%  $\text{HNO}_3$  предварительно подогревают в теплообменнике до температуры 90 °С и нейтрализуют газообразным аммиаком. Далее проводят упаривание раствора НА. Полученный плава направляют в АГ.

Упаренная ЭФК концентрацией 52÷54%  $\text{P}_2\text{O}_5$  из расходной емкости поступает в струйный реактор, где нейтрализуется газообразным аммиаком до степени нейтрализации, выраженной мольным отношением  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ , равным 0,7. Одновременно в струйный реактор подают абсорбционные стоки, благодаря чему происходит снижение концентрации исходной фосфорной кислоты до 48%  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Гранулирование нитроаммофоски происходит в АГ, куда одновременно поступают кислая фосфатно-аммиачная пульпа, плава НА, жидкий аммиак, ХК и ретур.

Жидкие вещества наносятся на твердые, и гранулы неоднократно обволакиваются плавом НА. При этом происходит конверсионное обменное взаимодействие ХК с НА. Одновременно идет донейтрализация кислой пульпы фосфата аммония до мольного отношения  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ , равного 1,04, которая сопровождается снижением растворимости солей фосфатов аммония и кристаллизацией их на поверхности гранул и соответственно ростом последних. Влажность шихты поддерживается в допустимом диапазоне при помощи подачи ретура, количество которого непрерывно взвешивается и регулируется дистанционно управляемой заслонкой. Ретурность процесса может варьироваться от 4 до 6.

Гранулированный продукт сушат в СБ, рассеивают на вибрационных грохотах. Часть товарной фракции возвращают в процесс в качестве ретура, а остальную её часть после контрольного пересева направляют в охлаждающий аппарат кипящего слоя (КС).

Также по приведённой схеме может быть получена нитродиамофоска. При этом режим производства несколько изменяется: упаренную ЭФК разбавляют до концентрации не выше 42%  $P_2O_5$ ; в этом случае степень нейтрализации доводят до мольного отношения  $NH_3:H_3PO_4$  равного 1,4 [6]. Донеитрализация пульпы осуществляется в АГ до мольного отношения  $NH_3:H_3PO_4$ , равного 1,7.

Температура топочных газов, подаваемых прямотоком, на входе в СБ должна составлять 185 °С, на выходе из СБ – 80 °С.

При получении диаммонийной формы возрастают потери аммиака, что приводит к увеличению расхода СК на абсорбцию. При получении нитродиамофоски имеет место снижение расхода природного газа, что объясняется большим количеством тепла, выделяющимся при более глубокой аммонизации фосфорной кислоты [6].

Достоинство описанного способа заключается в возможности получения широкого ассортимента комплексных удобрений на установках большой единичной мощности.

Недостатками данного способа являются затруднения в производстве уравновешенных марок удобрений, вызванное неполным растворением ХК в плаве, а также сложность технологической схемы и необходимость использования крупногабаритной аппаратуры. Также недостатком данного способа является необходимость проведения отдельной нейтрализации АК аммиаком с последующей упаркой пульпы до плава, что не только усложняет технологическую схему процесса, но и повышает ее пожаро- и взрывоопасность.

В компании АО «Невинномысский Азот» технология НРК-удобрений реализована на двух ТС по схеме АГ-СБ (по проекту). Одна из ТС переоборудована под схему с аппаратом БГС (СБ реконструирован в БГС). Подробное описание данного производства представлено в справочнике по наилучшим доступным технологиям [32]. Смешивание реагентов и нейтрализация кислот газообразным аммиаком осуществляется в трех каскадных емкостных смесителях-нейтрализаторах, соединенных переливными карманами:

- смешивание раствора НА, ХК, фосфогипса и нейтрализация абсорбционной жидкости в первом смесителе-нейтрализаторе;

- смешивание и нейтрализация фосфорной и СК до мольного отношения в фосфатно-аммиачной пульпе  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$   $0,5\div 0,9$  во втором смесителе-нейтрализаторе;

- донейтрализация до мольного отношения в фосфатно-аммиачной пульпе  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$   $1,15\div 1,25$  в третьем смесителе-нейтрализаторе.

Гранулирование осуществляется в БГС или отдельные грануляции в АГ (с возможностью доаммонизации) и сушка гранул в СБ. При необходимости на стадию грануляции вместе с ретуром подается фосфогипс.

В настоящее время в цехе освоено производство марок НРК-удобрений с различным соотношением питательных веществ. Основные выпускаемые марки удобрений: 16:16:16; 20:10:10; 8:24:24; 21:0,1:21; 17:0,1:28.

Проектная часовая производительность одной ТС составляет 45 т/ч при выпуске марки 16:16:16, достигнутая производительность -  $30\div 35$  т/ч. Низкая производительность объясняется, прежде всего, необходимостью поддержания в баковых смесителях-нейтрализаторах относительно высокой влажности НРК-пульпы ( $10\div 14\%$  масс.  $\text{H}_2\text{O}$ ) при подаче ХК по «мокрому» способу, а также техническим износом основного оборудования.

Существует способ [23], в соответствии с которым аммонизированная в двух нейтрализаторах нитратно-фосфатная пульпа гранулируется в шнековом грануляторе, где в неё вводится ретур и ХК. Затем влажный гранулят сушится в СБ.

Известен способ производства нитроаммофоски с гранулированием и сушкой в аппарате типа сферодайзер [23]. По данному способу нейтрализация ЭФК газообразным аммиаком осуществляется последовательно в серии U-образных аппаратов. Далее после смешения с калийсодержащим компонентом пульпа направляется в сферодайзер на гранулирование и сушку, куда одновременно поступает ретур и плав НА, а затем на типовые операции – рассев, охлаждение, кондиционирование продукционной фракции.

В авторских свидетельствах [33, 34] описываются сходные способы, по которым проводят раздельную нейтрализацию АК и ЭФК аммиаком. Продукты нейтрализации подаются в АГ, куда одновременно поступает ХК и ретур. Различие способов состоит в том, что во втором случае [33] для снижения уровня слеживаемости гранул в АГ вводят фосфатный шлам производства фтористого водорода в количестве 5-20 кг на тонну готового продукта.

В литературе [9, 12, 24, 34, 35] описывается технология нитроаммофоски, по которой нейтрализация кислот аммиаком, гранулирование и сушка осуществляются в одном аппарате, состоящем из двух концентрических барабанов.

Во внутренний барабан аппарата через распыливающее устройство поступает ЭФК, равномерно распределяясь по поверхности быстродвижущегося слоя гранул. В то же время во внутренний барабан под слой гранул вводится газообразный или жидкий аммиак. С одной из сторон наружного барабана таким же образом подается АК, нейтрализация которой происходит на поверхности слоя гранул. Образование гранул происходит путем послойного наращивания МАФ, диаммонийфосфата (ДАФ) и НА на частицы гранулируемого материала, движущегося из внутреннего барабана к наружному и далее на элеватор.

Твердый материал на выходе из наружного барабана при помощи элеватора поступает в бункер, откуда возвращается во внутренний барабан. Избыток твердого материала выводится из гранулятора.

Преимущества данного способа заключаются в отсутствии стадий предварительной нейтрализации АК и ЭФК, а также в предотвращении возможности взаимодействия АК с ХК.

Таким образом, преимущества технологий, основанных на раздельной нейтрализации кислот, заключаются в возможности получения комплексных удобрений с широким диапазоном соотношения питательных веществ (в том числе, на основе ДАФ) на установках большой единичной мощности. В настоящее время наиболее распространены технологии с применением АГ. Из недостатков этих процессов следует особо отметить высокую ретурность, достигающую до 6 т на 1 т



готового продукта и связанные с ней материало- и энергоёмкость, а также громоздкую систему газоочистки.

### 1.3. Растворимость в системе $\text{NH}_3\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$

В литературе [36-39] приводятся сведения по растворимости в относящихся к изучаемой технологии системах с участием основных солей в водных растворах, а также по свойствам, включая вязкость, насыщенных растворов МАФ и ДАФ при различном МО. В то же время в литературе либо отсутствуют, либо не охватывают многообразие вариантов удобрительных композиций данные по вязкости образующихся гетерогенных систем.

В таблице 1.1 приведены значения растворимости МАФ и ДАФ в воде при различных температурах [8].

Таблица 1.1 – Растворимость МАФ и ДАФ в воде при различных температурах, г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$

Температура, °С	10	20	30	40	50	60	75	80	100	110,5
МАФ	29,5	37,4	46,4	56,7	68,0	82,6	108,8	118,3	173,2	215,0
ДАФ	62,8	69,0	75,2	81,8	89,2	97,3	108,7	-	-	-

Из представленных в таблице 1.1 данных видно, что растворимость фосфатов аммония возрастает по мере увеличения температуры.

На рисунке 1.1 представлены изотермы растворимости системы  $\text{NH}_3\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$  [8, 12, 37].

Из приведённой диаграммы равновесной растворимости  $\text{NH}_3\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$  видно, что температурная динамика растворимости МАФ и ДАФ заметно различается, о чём свидетельствует взаимное расположение линий (изотерм) составов насыщенных растворов: ДАФ –  $E_1E_2$  и МАФ –  $E_2aE_3$ . Расстояния между линиями показывают, что растворимость МАФ в большей мере зависит от температуры, чем растворимость ДАФ. Это обстоятельство и кристаллизация фосфатов аммония сильно влияют на вязкость образующихся пульп.

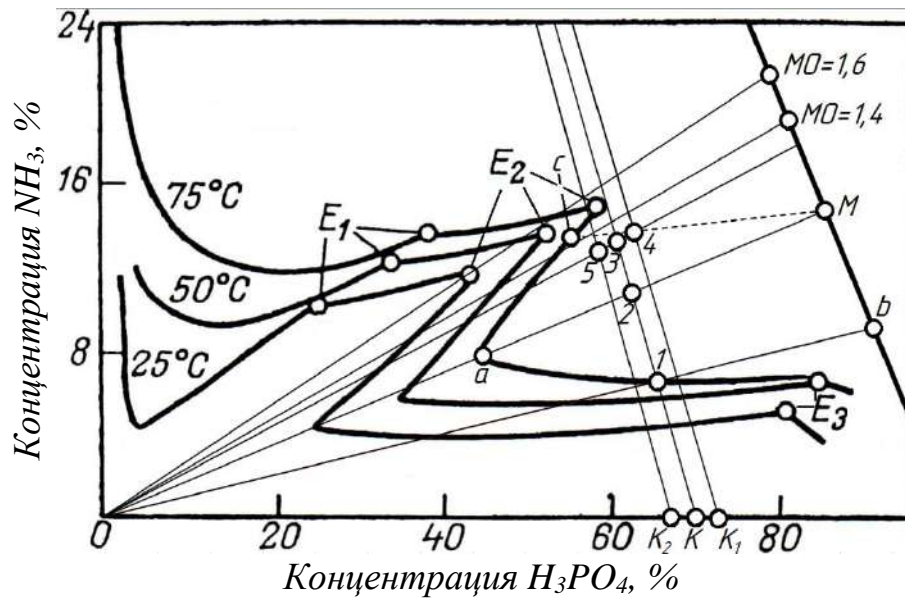


Рисунок 1.1 – Изотермы растворимости системы  $\text{NH}_3\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$

Рассмотрим, например, процесс нейтрализации аммиаком концентрированной фосфорной кислоты состава т.  $K$  ( $70\% \text{H}_3\text{PO}_4 \approx 50,7\% \text{P}_2\text{O}_5$ ) при  $75^\circ\text{C}$ , условно принимается отсутствие разогрева. Точки  $B$  и  $C$ , характеризующие соответственно  $100\% \text{NH}_3$  и  $100\% \text{H}_3\text{PO}_4$ , находятся за пределами рисунка 1.1. В ходе нейтрализации по линии  $K \rightarrow B$  в т. 1 начинается кристаллизация МАФ, степень нейтрализации первого иона  $\text{H}^+$  кислоты в которой рассчитывается графически по соответствующим отрезкам  $Cb:CM = 60\%$ . При полной нейтрализации первого иона  $\text{H}^+$  в т. 2 отношение Ж:Т в пульпе достигает примерно 1,3:1 ( $M2:a2$ ), и пульпа теряет текучесть, становясь нетранспортабельной. В реальности это происходит ещё до т. 2, когда Ж:Т =  $(2,5 \div 3):1$ . Дальнейшая нейтрализация на участке  $2 \rightarrow 3$  приводит к растворению МАФ и образованию в т. 3 насыщенного раствора.

Для сохранения удовлетворительной текучести пульпы в процессе нейтрализации в интервале  $MO = 1 \div 2$  следует применять более слабую кислоту, что на практике происходит путем разбавления концентрированной кислоты абсорбционными растворами от очистки отходящих газов. Условие нормальной текучести в рассматриваемом случае будет соблюдено в т. 4, в которой Ж:Т =  $M4:c4 = 3:1$  при нейтрализации кислоты состава  $K_1$ . Но, принимая во внимание упаривание системы в процессе нейтрализации за счёт тепла реакции следует брать

кислоту более низкой концентрации, чтобы после упаривания состав пульпы попал в т. 4. Такому процессу отвечает, например, кислота  $K_2$ , образующая при аммонизации комплекс состава т. 5, переходящий при упаривании в искомую т. 4.

Проведённый графический анализ относится к получению МАФ и оценке ожидаемой реологической характеристики пульпы. В случаях получения удобрений с другими соотношениями компонентов аммонизация может вестись более глубоко по второму иону  $H^+$  кислоты, с образованием ДАФ. В этом варианте для сохранения подвижности пульпы аммонизацию наиболее целесообразно вести до значений  $MO=1,4\div 1,6$ , при которых растворимость фосфатов аммония максимальна (точки  $E_2$  на диаграмме наиболее удалены от водного угла), следовательно, вязкость реакционной массы, определяемая преимущественно наличием и количеством твёрдой фазы, должна быть минимальной.

#### **1.4. Физико-химические и структурно-механические свойства нитратсодержащих комплексных удобрений**

Гигроскопичность и слеживаемость нитроаммофосок различных марок была изучена в работе [31, 40]. Свойства нитроаммофосок изучались на модельных смесях чистых солей. Готовые смеси солей перекристаллизовывали непосредственно перед определением гигроскопичности и слеживаемости образцов. После определения свойств проводился рентгенофазовый анализ полученных образцов. В таблице 1.2 представлены результаты определения гигроскопичности, слеживаемости и фазового состава моделей нитроаммофоски разных марок [31, 40].

По данным, представленным в таблице 1.2, можно сделать вывод, что наибольшей склонностью к слеживаемости обладают образцы нитроаммофоски марок 1:1:1; 1:1:0,5; 2:1:1; 1:1,5:1, а наименьшей – образец марки 1:1,5:1,5. Гигроскопичность образцов распределяется аналогичным образом.

Таблица 1.2 – Гигроскопичность, слеживаемость и фазовый состав модельных образцов нитроаммофоса и нитроаммофоски разных марок

Марка смеси N:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :K <sub>2</sub> O	Соотношение молей NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> :NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> : KCl	Гигроскопичность, ммоль/(Г·ч)	Слеживаемость, кПа	Фазовый состав
1:1:0	2:1:0	9,3	600	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (IV), NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
1:1:0,5	2:1:0,7	15,0	760	(NH <sub>4</sub> ,K)NO <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ,K)H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> Cl
1:1:1	2:1:1,5	16,8	870	(NH <sub>4</sub> ,K)NO <sub>3</sub> , (K,NH <sub>4</sub> )NO <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ,K)H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> Cl
1:1:1,5	2:1:2,3	10,0	520	(K,NH <sub>4</sub> )NO <sub>3</sub> , (K,NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ,K)H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> Cl
1:1,5:1	1,2:1:1	12,7	660	(NH <sub>4</sub> ,K)NO <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ,K)H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> Cl
1:1,5:1,5	1,2:1:1,5	7,6	330	(K,NH <sub>4</sub> )NO <sub>3</sub> , (K,NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 2KNO <sub>3</sub> ·NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> Cl
2:1:1	4,6:1:1,5	13,0	690	(NH <sub>4</sub> ,K)NO <sub>3</sub> , (K,NH <sub>4</sub> )NO <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ,K)H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , (K,NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> Cl

На рисунке 1.2 изображена диаграмма гигроскопичности продуктов системы NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>–NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>–KCl, представленная концентрическими изолиниями, характеризующими одинаковые уровни гигроскопичности. Чем ближе к центру треугольника, тем выше гигроскопичность [31, 40].

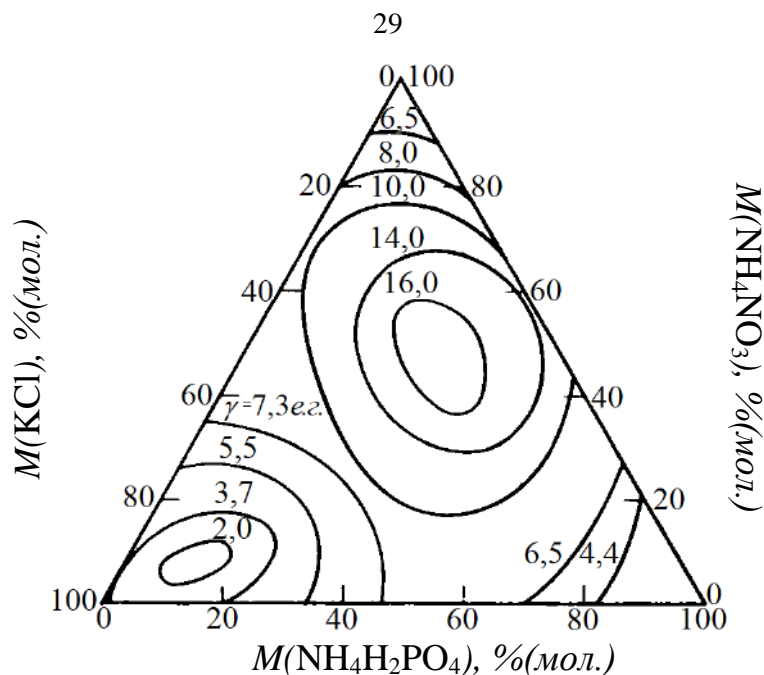


Рисунок 1.2 – Диаграмма гигроскопичности продуктов системы  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ –  
 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – $\text{KCl}$

Таким образом, переход от монокомпонентной – к бинарной, а затем к трёхкомпонентной системе приводит к все большему возрастанию гигроскопичности. В результате этого зависимость гигроскопичности от содержания ХК и НА выражается экстремальными кривыми (рисунок 1.3) [31].

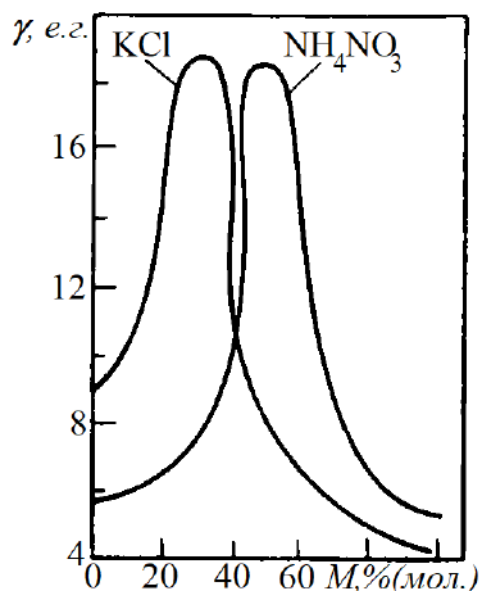


Рисунок 1.3 – Зависимость гигроскопичности ( $\gamma$ ) солевой системы типа  
нитроаммофоски от молярной концентрации (M) НА и ХК

При изучении влияния примесей на гигроскопичность нитроаммофоски, главными из которых являются сульфат аммония (СА) и фторид аммония,

установлено, что при добавлении  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  гигроскопичность образцов снижается по линейному закону (рисунок 1.4). Аналогичное действие  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  оказывает и на слеживаемость удобрений. При добавлении  $\text{NH}_4\text{F}$  (0,5%) наблюдается резкий спад гигроскопичности. При дальнейшем увеличении содержания фторида аммония гигроскопичность вновь увеличивается до некоторой постоянной величины. Сущность данных явлений объясняется, вероятнее всего, образованием двойных солей или твердых растворов, препятствующих выходу дислокаций на поверхность кристаллических блоков [31, 40].

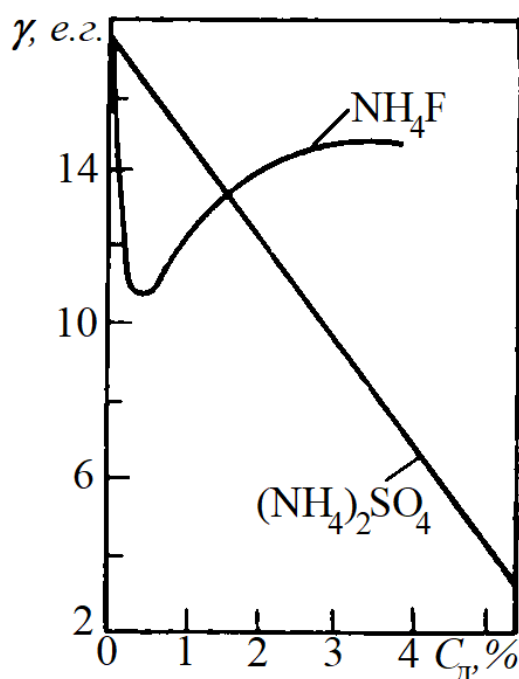


Рисунок 1.4 – Зависимость гигроскопичности ( $\gamma$ ) солевой системы типа нитроаммофоска от содержания примесей ( $C_d$ ) сульфата и фторида аммония

В таблице 1.3 представлены данные структурно-механических свойств гранул нитроаммофоски, полученной различными способами.

По данным, представленным в таблице 1.3, видно, что гранулы нитроаммофоски имеют высокую статическую прочность, при этом прочность гранул, полученных по технологиям БГС и РКСГ выше. По мере увеличения индекса структуры ( $C_3 \rightarrow C_4$ ) возрастают значения статической прочности гранул и модуля нормальной пластичности, а удельная поверхность уменьшается. Принято считать, что статическая прочность гранул уменьшается с возрастанием

пористости материала, однако данные, представленные в таблице 1.3, свидетельствуют о том, что это не всегда так. По-видимому, повышенная прочность структуры С<sub>4</sub> обусловлена более высокой прочностью индивидуальных контактов и более равномерным распределением их по объему гранулы [31].

Таблица 1.3 – Структурно-механические свойства гранул нитроаммофоски, полученной различными способами

Способ гранулирования	Структура	Пористость, %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Эквивалентный радиус пор, мкм	Модуль нормальной пластичности, МПа/мм	Статическая прочность, МПа
АГ	С <sub>3</sub>	6÷7	700÷1000	≈0,01	90÷110	4,5÷7,0
БГС, РКСГ	С <sub>4</sub>	10÷20	400÷600	≈0,09	110÷190	8,0÷10,0

Для улучшения свойств гранулированных нитроаммофосок используют различные виды обработки. Так в [31] показано положительное влияние на гигроскопичность и слеживаемость при поверхностном модифицировании некоторыми видами ПАВ: ОДА, стеарата кальция, алкилкарбамида, флотамина и других. В работе [41] представлены результаты улучшения свойств нитроаммофоски путём кондиционирования неорганическими солями при их внедрении в структуру образцов удобрений. Установлено положительное влияние таких соединений как MgSO<sub>4</sub>, MgO, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и других.

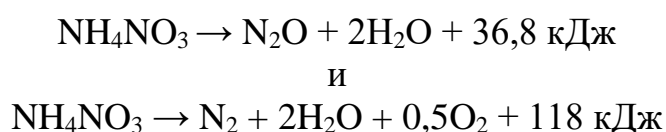
### 1.5. Термическая устойчивость нитратсодержащих NPK-удобрений

При производстве сложных удобрений, в составе которых содержится НА, необходимо предусматривать возможность их терморазложения или даже взрывного воспламенения при определенных условиях. Факты подобных явлений подтверждаются большим количеством аварийных ситуаций при производстве, хранении и транспортировке минеральных удобрений, содержащих НА. В источнике [42] собраны описания и причины порядка ста крупных чрезвычайных происшествий, произошедших с 1896 по 2007 год. Среди последних крупных инцидентов наиболее распространены связанные с самоподдерживающимся термическим разложением нитратсодержащих NPK-удобрений в процессе их транспортировки морскими судами [43-47]. Следует также отметить случай

взрыва, произошедшего в цехе по производству удобрений на основе НА филиала «КЧХК» АО «ОХК «УРАЛХИМ» [48].

Для сложных NPK-удобрений максимальное выделение тепла в большинстве случаев наблюдается непосредственно после их приготовления. Через несколько дней после приготовления ещё продолжается процесс «созревания» продукта, при этом в той или иной степени протекают разнообразные локальные химические реакции (донеитрализация, превращения взаимодействующих друг с другом пар солей и др.). Некоторые из них являются экзотермическими, однако температура редко повышается выше 100 °С. По окончании протекания этих реакций выделение тепла затем большей частью быстро убывает, и критические значения температур для большинства сложных удобрений не достигаются.

Однако локальные отклонения в составе, наличие катализатора реакции (например, хлорида), избытка кислоты и органического материала (окисление) могут привести к тому, что равновесие между выделением и отводом тепла нарушится, и тогда температура превысит критическую. Следствие этого – локальная «быстрая реакция» (взрыв). Если удобрение ещё и склонно к дефлаграции или «сигарообразному горению», то «быстрая реакция» может инициировать этот процесс, в основе которого лежат окислительно-восстановительные реакции:



Добавка АК и СК к НА способствует уменьшению времени задержки терморазложения смеси, то есть снижению периода от момента теплового воздействия на материал до начала интенсивного самопроизвольного тепловыделения. Так при добавке к НА при 140 °С 3,0% (масс.) АК время задержки уменьшается в 4,5 раза (с 45 до 10 мин). При этой же температуре и таком же количестве СК период терморазложения уменьшается в 5 раз (с 45 до 9 мин) [49].

Действие различных примесей на протекание терморазложения НА весьма разнообразно. Одни вещества действуют каталитически (хлориды, хроматы),



другие – как ингибиторы (карбамид), а некоторые не действуют или почти не действуют (нитраты калия и натрия, сульфат натрия, оксид алюминия и диоксид кремния). Добавки к НА веществ, которые могут разлагаться с выделением аммиака (карбамид или ацетамид и т.п.) тормозят разложение [42].

При разложении смеси, содержащей НА и хлорид, до 220÷230 °С начинается очень бурное разложение с выделением большого количества газа. Кроме того, за счёт теплоты реакции сильно повышается температура смеси и разложение заканчивается в течение короткого времени.

При высоком содержании хлорида разложение быстро заканчивается по всей массе НА. При малом содержании хлорида бурная реакция ослабевает, по мере того как весь хлорид удаляется из смеси дальнейшее разложение протекает так же, как и чистого НА. Каталитическое действие хлоридов на терморазложение НА может быть снижено добавкой  $\text{PO}_4^{3-}$  [42].

Весьма опасное произвольное разложение нитрофоски с залповым выбросом токсичных газов возможно в процессе её производства, особенно при сушке, в случае повышенной кислотности или когда удобрение подвергается действию сравнительно высокой температуры.

Сигарообразное горение (дефлаграция) нитратсодержащих удобрений может происходить, когда имеется твёрдая матрица (например, фосфат), на которой происходит реакция расплавления НА и катализатор (хлорид, медь, кобальт, хром). Наиболее склонна к дефлаграции нитрофоска и, в меньшей мере, азофоска, отличительная особенность производства которой обусловлена выделением избытка кальция путем вымораживания [42, 12]. Процесс сигарообразного разложения начинается в том месте, где температура повысилась в достаточной степени для старта экзотермического распространения реакции. Необходимое тепло может поступать извне или же возникнуть под действием локально присутствующей примеси или катализатора.

При термической диссоциации нитроаммофоски можно ожидать значительно большей скорости реакции по сравнению с АС, так как хлориды являются активными катализаторами терморазложения НА. Фосфаты аммония

могут играть роль буфера и, частично связывая АК, уменьшают скорость разложения НА. При использовании апатитового и калийного сырья в нитроаммофоску поступают заметные количества примесей, в частности ионы металлов переменной валентности, что также будет приводить к изменениям скорости терморазложения. Эти изменения могут как уменьшать, так и увеличивать скорость терморазложения [50].

Более подробно пожароопасные свойства фосфорсодержащих удобрений представлены в [51].

### **1.6. Анализ литературного обзора и постановка цели и задач исследований**

По информации, представленной в выполненном литературном обзоре по значению, способам производства, свойствам и термической устойчивости нитратсодержащих NPK-удобрений, можно сделать следующие выводы.

1) NPK-удобрения, содержащие НА, являются одним из наиболее ценных и востребованных видов комплексных удобрений как с агрохимической, так и с практической точки зрения (ввиду общего высокого содержания питательных веществ и азота в различных формах).

2) Существует множество способов производства нитроаммофоски (азофоски), различающихся не только стадией разложения сырья, но и способами осуществления стадий нейтрализации, гранулирования и сушки. При этом способы с нейтрализацией смеси азотной и фосфорной кислот в основном предполагают упаривание получаемых пульп до состояния плава. Переработка технологических пульп, содержащих большее количество влаги, относится преимущественно к процессам с отдельной нейтрализацией кислот. В литературных источниках отсутствует информация о реологических свойствах суспензий, основой которых служит система  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-(NH}_4\text{)HPO}_4\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4\text{-KCl}$ .

3) Для большинства описанных способов производства характерно наличие отдельной стадии упаривания раствора НА или азотно-фосфатного раствора, нейтрализованного аммиаком. В связи с чем усложняется аппаратное оформление процесса и увеличивается потенциальная пожаро- и взрывоопасность.

4) Наиболее распространенным способом получения гранулированной нитроаммофоски (азофоски) как на территории РФ, так и за рубежом является приллирование азотно-фосфатного плава, смешанного с калийсодержащим компонентом в грануляционной башне. Недостатки данного способа заключаются в невозможности получения удобрений, содержащих ДАФ, в сложности по равномерному смешиванию плава с калийной солью и в ограничении по ассортименту удобрений.

5) Нитратсодержащие NPK-удобрения различных марок при высокой статической прочности гранул имеют весьма сильную склонность к слеживаемости, что приводит к значительным сложностям при их хранении, транспортировке и применении. При значительном количестве работ по улучшению потребительских свойств удобрений, в литературе, тем не менее, отсутствуют данные по фазовым составам, физико-химическим и структурно-механическим характеристикам комплексных удобрений с различным химическим составом и соотношением компонентов, соответствующим системе  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -KCl.

б) Актуальным является поиск путей и технических решений по увеличению эффективности использования теплоты процесса нейтрализации кислот аммиаком, а также снижению опасности термического разложения нитратсодержащих удобрений. Исследования по термической устойчивости системы  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -KCl ранее не проводились.

В связи с изложенным выше, целью настоящей работы является разработка эффективной технологии получения комплексных нитратсодержащих NPK-удобрений, минимизирующей недостатки существующих технологий. Для достижения поставленной цели с учетом информации из литературы сформулированы задачи работы, представленные во введении.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Способы проведения экспериментов и методики аналитического контроля

Исследовательские работы по получению комплексных нитратсодержащих NPK-удобрений проводились на базе лабораторий АО «НИУИФ». В качестве сырья для проведения экспериментов использовались следующие компоненты:

- Упаренная ЭФК, полученная в процессе сернокислотного разложения хибинского апатитового концентрата в дигидратном режиме на фосфорном комплексе АО «Апатит» (г. Череповец), следующего состава, % масс.:  $P_2O_5$  - 54,51;  $SO_3$  - 3,90; F - 0,56;  $Al_2O_3$  - 0,65;  $Fe_2O_3$  - 0,60; CaO - 0,43; MgO - 0,11;  $SiO_2$  - 0,41.

- Азотная кислота хч, ГОСТ 4461-77.
- Аммиак газообразный.
- Аммоний сернокислый хч, ГОСТ 3769-78.
- Калий хлористый галургический, 1-ый сорт, ГОСТ 4568-95.

На начальном этапе проводили нейтрализацию газообразным аммиаком смеси ЭФК, разбавленной дистиллированной водой до концентрации 40 % по  $P_2O_5$ , и АК, взятых в соотношении, задаваемом составом конечного продукта. Данный процесс осуществляли в стеклянном реакторе с рубашкой, подключенном к циркуляционному термостату и снабженном перемешивающим устройством с фиксированным числом оборотов и водяным шариковым холодильником для улавливания и возврата испаряемой воды. На рисунке 2.1 представлено схематическое изображение реакционной установки.

Следует отметить, что при нейтрализации смеси азотной и фосфорной кислот АК как более активная полностью (на 100%) и в первую очередь переходит в нитрат аммония. Далее аммиак после нейтрализации примесных количеств серной и фторкремниевой кислот последовательно нейтрализует фосфорную кислоту. Контроль степени нейтрализации смеси кислот аммиаком осуществляли с помощью лабораторного иономера «Эксперт-001» с комбинированным рН-электродом. Процесс проводили до заданной степени нейтрализации фосфорной

кислоты, выраженной мольным отношением (МО)  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ , значение которого определяли при помощи предварительно установленной зависимости МО от значения рН 1%-го раствора пульпы. Значения МО определяли в соответствии с методикой [52]. Указанный способ определения значений рН способствует упрощению отбора проб и стабилизации показателей величины активности ионов водорода в растворе. На рисунке 2.2 представлена графическая зависимость МО от рН 1%-го раствора пульпы.

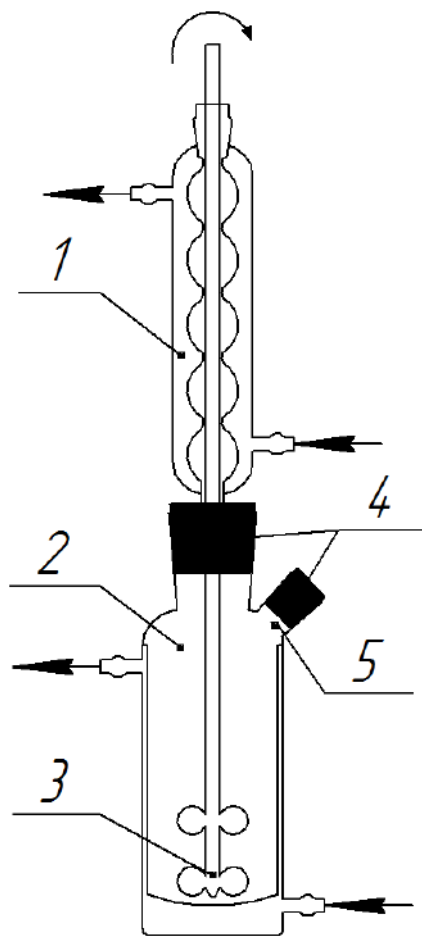


Рисунок 2.1 – Схема лабораторной установки: 1 – шариковый холодильник, 2 – стеклянный реактор с рубашкой для термостатирующей воды, 3 – мешалка, 4 – резиновые пробки, 5 – загрузочный патрубок для подвода газообразного аммиака через силиконовый шланг и для загрузки сухих компонентов

Далее в нейтрализованную азотно-фосфатную пульпу при необходимости вносили кристаллические СА и ЖК.

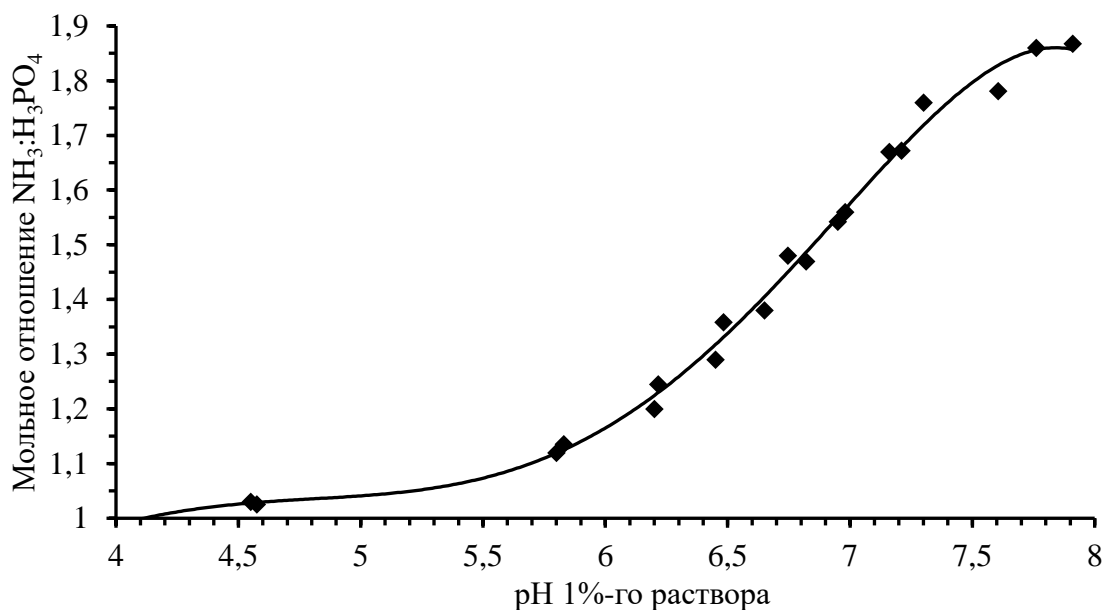


Рисунок 2.2 – Зависимость МО от pH 1%-го раствора пульпы

Определение вязкости пульп проводили с использованием ротационного вискозиметра HAAKE VT 7L Plus. Надёжность полученных данных проверялась с использованием ротационного реометра Brookfield DV-III Ultra. Для обеспечения необходимого температурного режима измерения проводили в стеклянном сосуде с рубашкой, подключенной к циркуляционному термостату. Определение значений вязкости пульп выполняли при различных скоростях вращения ротора указанных приборов.

Содержание воды в модельных пульпах определяли путём определения потери массы после высушивания отобранной пробы в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 65 °С.

Для получения продуктов в сухом виде полученную нейтрализованную пульпу упаривали на водяной бане, после чего досушивали до влажности менее 1% масс. в сушильном шкафу при температуре 60-63 °С. Сухой материал размалывали с использованием лабораторного блендера до размера частиц менее 0,5 мм.

Полученный порошок гранулировали на лабораторном тарельчатом грануляторе при температуре 60-65 °С путем внесения связующей влаги. Влажные гранулы высушивали в сушильном шкафу при температуре 60-63 °С до остаточной влажности 0,4-0,5 %масс. Часть высушенных гранул диаметром 2-4 мм использовали для изучения физико-механических свойств продукта, остальную

использовали для изучения фазового и химического состава. Проведение анализа образцов осуществлялось по следующим методикам:

- 1) Содержание аммонийного азота – хлораминовый метод [53].
- 2) Содержание нитратного азота – титриметрический метод [54].
- 3) Общее содержание фосфора, выраженное в  $P_2O_5$  – фотометрический метод [55].
- 4) Общее содержание калия, выраженное в  $K_2O$  – весовой метод [56].
- 5) Содержание воды в продукте – весовой метод [57].
- 6) Значение МО – титриметрический метод [52].

Фазовый анализ исследуемых образцов проводили с использованием порошкового дифрактометра «STADI-MP» (STOE, Германия) с изогнутым Ge(111) монохроматором, обеспечивающим строго монохроматическое  $CuK_{\alpha 1}$ -излучение ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ). Сбор данных проходил в режиме поэтапного перекрытия областей сканирования с помощью позиционно-чувствительного линейного детектора, угол захвата которого составлял  $5^\circ$  по  $2\theta$  с шириной канала  $0,02^\circ$ . Идентификацию дифракционных максимумов устанавливали с помощью базы данных International Centre for Diffraction Data 2013. С целью сравнения и уточнения полученных данных был выполнен количественный рентгенофазовый анализ образцов с использованием порошкового дифрактометра «XRD 7000 Maxima» (Shimadzu, Япония) по безэталонному полнопрофильному анализу Ритвельда.

В основе метода лежит уточнение и расчет дифракционного спектра по заданной модели структуры и заданной форме профилей дифракционных линий. Параметры модели уточняются путем постоянного сближения рассчитанного профиля (теоретической дифрактограммы) с экспериментальным во всех  $i$ -тых точках  $2\theta$  пространства, которое осуществляется варьированием структурных параметров модели методом наименьших квадратов [58, 59].

Для уточнения данных использовалась программа SiroQuant, версия 4.0 (Sietronics Pty Ltd). Аппроксимация профилей пиков осуществлялась согласно

функции «псевдо-Войта». Уточнение проводилось путем постепенного добавления параметров при постоянном графическом моделировании фона до стабилизации значений R фактора и  $\chi^2$ -критерия. На первом этапе уточнялись факторы шкалы для присутствующих в образце фаз, затем добавлялись ноль детектора, параметры элементарных ячеек (структурные параметры) и профильные параметры W, U, V. В качестве исходных данных для уточнения использованы модели кристаллических структур, взятые из базы данных Crystallography Open Database (COD).

При расчёте содержания фаз содержание рентгеноаморфных компонентов не учитывалось, т.е. количественный фазовый анализ представлен только для кристаллической составляющей образцов. Следует также отметить, что в результате пробоподготовки образцов (механоактивации) возможно протекание конверсионных твердофазных взаимодействий между соединениями, входящими в состав удобрений [60].

Оценка гигроскопичности удобрений проводилась с использованием климатической камеры BINDER KBF 115 при температуре 25 °С и относительной влажности воздуха 80% для гранул размером 3,00÷3,15 мм и для измельченного продукта фракцией 0,25÷0,50 мм. Образцы равномерно распределялись на дне чашек Петри диаметром 40 мм и высотой 10 мм в один слой. Начальная масса образцов определялась с точностью до 0,0001 г и составляла для гранул 3,1700±0,0100 г, для порошка - 0,7700±0,0100 г.

Сущность метода заключалась в том, что испытуемые образцы помещали в климатическую камеру, после чего определяли количество сорбированной влаги путем взвешивания чашек на аналитических весах с интервалом в 30 мин. Затем проводили расчет коэффициента гигроскопичности по формуле [31]:

$$\gamma = - \frac{W_1^2}{\tau_1(2W_1 - W_2)} \ln \left( \frac{W_2}{W_1} - 1 \right),$$

где  $\tau_1$  – 0,5 часа;  $W_1$  и  $W_2$  – влагопоглощение ( $\frac{\text{моль H}_2\text{O}}{\text{кг}}$ ) образцов через 0,5 часа и 1 час соответственно.



Определение статической прочности гранул проводили в соответствии со стандартной методикой [61] с применением прибора ИПГ-1М для гранул со средним диаметром 2,5 мм (была отобрана фракция от 2 до 3 мм, соответствующая среднему размеру промышленно производимых удобрений).

Определение слеживаемости образцов осуществлялось с применением разработанной в АО «НИУИФ» и принятой для производственных лабораторий методики для гранул диаметром от 2 до 4 мм [62] при помощи климатической камеры с внутренней циркуляцией воздуха BINDER KBF 115 при температуре 38 °С и относительной влажности воздуха 70%. Образцы удобрений помещались в специальные прессы (рисунок 2.3), снабжённые тарированной пружиной, нагрузка пружины на каждый образец составляла 275 Н. Продолжительность пребывания образцов в камере – 4 часа и 2 часа при комнатных условиях. Значение слеживаемости определялось как отношение измеренного с применением анализатора текстуры TA.XT plus STABLE MICRO SYSTEMS максимального усилия, необходимого для полного разрушения сформировавшегося цилиндрического брикета, к площади его сечения (размер брикета: диаметр 33 мм, высота 40 мм).

Структуру гранул образцов удобрений изучали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа TM3030 (Hitachi, Япония), оборудованного EDS–приставкой Quantax 70 (Bruker), которая позволяет исследовать распределение химических элементов по поверхности сколов гранул.

Термическую устойчивость образцов удобрений изучали с применением методов микрокалориметрии, термогравиметрии (ТГ), дифференциального термического анализа (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

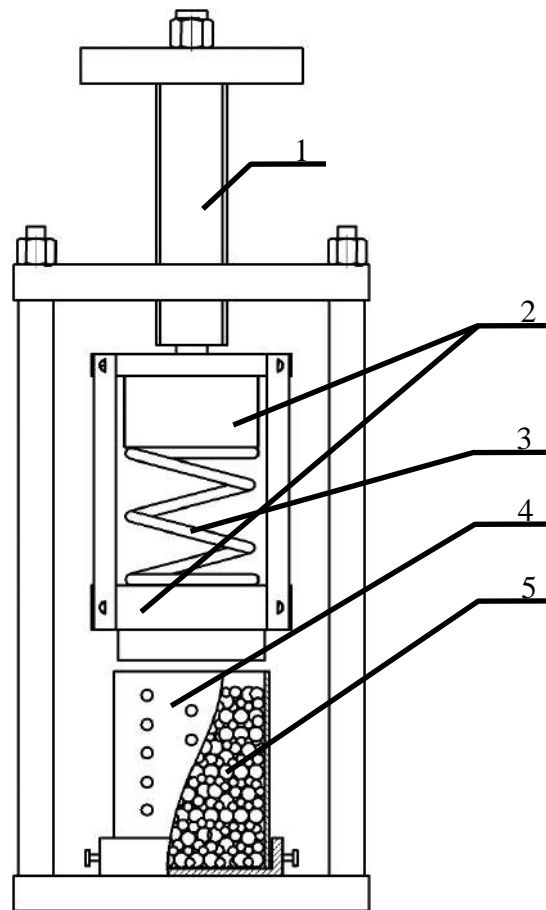


Рисунок 2.3 – Пресс, снабжённый тарированной пружиной: 1 – фиксатор нагрузки, 2 – опорные детали, 3 – пружина сжатия, 4 – перфорированная цилиндрическая ячейка, 5 – брикет, сформированный из гранул образца удобрения

Исследование кинетики термического разложения проводили путём измерения скорости выделения тепла с помощью дифференциального автоматического калориметра ДАК-1-2 на базе Института проблем химической физики Российской Академии Наук, г. Черноголовка. Эксперименты выполняли в запаянных стеклянных ампулах с внутренним объёмом около  $2 \text{ см}^3$  при навесках исследуемых смесей порядка 1 г. Свободный внутренний объём после введения исследуемой навески и запаивания ампулы находился в пределах  $0,7\text{--}1,2 \text{ см}^3$  на 1 г изучаемой смеси. Такая ампула полностью помещалась в рабочую ячейку калориметра, не имела холодных поверхностей, продукты реакции не могли покидать пределы реакционного пространства.

На первом этапе дифференциальный термический анализ проводили на дериватографе «Паулик-Эрдей» (МОМ, Венгрия) марки Q-1500 при нагревании на

воздухе при атмосферном давлении в открытых кварцевых тиглях со скоростью нагрева  $2,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . В качестве эталона применяли  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , предварительно прокаленный при  $1000^{\circ}\text{C}$ . Навески образцов составляли примерно 0,2 г. Термопара Pt/Pt-Rd. Расшифровка полученных дериватограмм осуществлялась в соответствии с литературными данными [63–65]. Данный анализ проводили для образцов удобрений со значениями МО, близкими к 1,0 и 1,6. В дальнейшем, на втором этапе, было решено расширить исследования путем увеличения степени нейтрализации образцов удобрений, начиная от  $\text{МО} = 1,0$  с шагом 0,1 ед.

На втором этапе ТГ-, ДТГ- и ДСК-измерения проводили на дифференциальном сканирующем калориметре *NETZSCH STA 449 F5 Jupiter* в потоке газообразного азота ( $70 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ ) при скоростях нагрева  $5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$  в интервале температур  $20\text{--}250^{\circ}\text{C}$ . Для измерений использовали стандартные платинородиевые тигли ( $V = 56 \text{ мм}^3$ ,  $d = 6 \text{ мм}$ ), завальцованные крышкой с отверстием, и держатель образца типа S (Pt – 10 % Pt/Rh). В качестве эталона использовали пустой тигель. Взвешивание осуществляли на внутренних весах с точностью  $10^{-4}$  мг. Калибровку прибора проводили по параметрам фазовых переходов стандартных веществ ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ,  $\text{RbNO}_3$ , In,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$ , чистота 99,99 %). Для обработки экспериментальных данных применяли пакет анализа *NETZSCH Proteus Thermal Analysis*. Коррекцию базовой линии осуществляли с помощью встроенной функции *TGBeFlat* и с использованием режима контроля температуры. Температуру фазовых переходов определяли по точке пересечения касательных с фрагментами кривой ДСК с минимальным и максимальным значениями производной (до экстремума пика). Аналогично находили температуру, при которой реакция разложения начинает протекать с заметной скоростью.

С целью оценки точности и достоверности результатов исследований использовался метод исключения грубых погрешностей с расчетом статистического критерия Граббса [66].

## 2.2. Исследование процесса получения и состава нитратсодержащих NPK-и NP-удобрений

В связи с тем, что физико-химические свойства систем, при прочих равных условиях, являются функцией их состава, было решено провести его изучение для образцов удобрений, полученных с различным соотношением солей.

Для определения химического состава были получены образцы NPK-удобрений наиболее востребованных у сельхозпроизводителей марок: 16:16:16, 22:11:11, 20:10:10, 19:9:19, 27:6:6, 26:13:0 и 17:17:17, при двух значениях степени нейтрализации смеси кислот аммиаком, МО - в пределах  $1,0 \div 1,1$  и  $1,6 \div 1,7$ . Получение образцов и выполнение анализа химического состава проводились в соответствии с разделом 2.1.

С целью установления расхода сырьевых компонентов для приготовления образцов удобрений заданных марок при различной степени нейтрализации смеси кислот аммиаком была разработана программа расчета с использованием программного обеспечения Microsoft Excel. Для расчета приняты следующие основные условия:

1) Расход ЭФК и ХК устанавливается в фиксированном количестве для одной марки удобрения, вне зависимости от степени нейтрализации, так как указанное сырье является в данном случае единственным источником  $P_2O_5$  и  $K_2O$  соответственно;

2) Источниками азота являются аммиак, АК и кристаллический СА;

3) При нейтрализации смеси кислот аммиаком в первую очередь реагирует АК, как более сильная. Таким образом АК полностью переходит в НА. Далее аммиак реагирует с СК и кремнифтористоводородной кислотой, содержащимися в ЭФК в малых количествах. Затем происходит нейтрализация фосфорной кислоты;

4) Расчетная степень нейтрализации фосфорной кислоты, выраженная МО, учитывается путем определения количества образующихся МАФ и ДАФ по формулам:

$$m_{\text{МАФ}} = \frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}} \cdot (2 - \text{МО}) \cdot M_{\text{МАФ}}$$

$$m_{\text{ДАФ}} = \frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}} \cdot (\text{МО} - 1) \cdot M_{\text{ДАФ}},$$

где  $m$  – масса,  $M$  – молярная масса,  $\text{МО}$  – значение мольного отношения  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  (от 1,0 до 2,0);

5) Необходимое количество азотной добавки (НА и СА) рассчитывается как разница между требуемым для получения марки содержанием азота и его содержанием в фосфатах, сульфате и кремнефториде аммония. При этом количество НА подбирается таким образом, чтобы его расход был минимальным, а конечная масса продукта составляла 1000 г.

Увеличение степени нейтрализации фосфорной кислоты, и, соответственно, увеличение расхода аммиака при сохранении расхода остальных компонентов может привести к дисбалансу по содержанию питательных веществ в продукте: содержание азота будет повышаться, а фосфора и калия снижаться. Для сохранения заданной марки удобрения при увеличенном МО необходимо снижать расход АК и повышать расход СА. Описанный подход обусловлен высоким содержанием азота в НА (более 34 % масс.) относительно СА (21% масс.). В таблице 2.1 представлены соотношения масс исходных кислот в смеси до начала нейтрализации (ЭФК пересчитана в  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Таблица 2.1 – Соотношения исходных кислот в смеси

МО	Марка удобрения						
	16:16:16	22:11:11	20:10:10	19:9:19	27:6:6	26:13:0	17:17:17
	Соотношение $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HNO}_3$						
1,0	1,07:1,0	1,0:2,68	1,0:1,89	1,0:3,01	1,0:6,58	1,0:2,42	1,0:1,26
1,7	1,85:1,0	1,0:2,3	1,0:1,51	1,0:2,64	1,0:6,23	1,0:2,03	1,16:1,0

Таким образом, при увеличении степени нейтрализации для всех марок удобрений наблюдается изменение содержания основных исходных солей следующим образом: доля МАФ и НА снижается, доля ДАФ и СА увеличивается, а доля ХК остается неизменной. Снижение содержания НА позволяет уменьшить расход АК, а также улучшить физико-механические свойства гранул удобрений и

повысить их термическую устойчивость, что будет представлено в разделах 2.4 и 2.5. Увеличение содержания СА и, соответственно, содержания серы, являющейся мезоэлементом для питания растений, позволяет повысить агрохимическую ценность удобрений. В таблице 2.2 представлены результаты анализа химического состава полученных образцов NPK-удобрений.

Таблица 2.2 – Результаты анализа химического состава образцов NPK-удобрений

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

По данным, представленным в таблице 2.2, видно, что полученные образцы удобрений соответствуют указанным маркам по содержанию питательных веществ.

Менее изученным остается вопрос изменения фазового состава систем  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-KCl}$  в результате протекания конверсионных взаимодействий между исходными компонентами в процессе получения удобрений.

Фазовый анализ проводили на порошковом дифрактометре «STADI-MP» для образцов удобрений следующих марок: 16:16:16, 22:11:11 и 26:13:0, приведенных в таблице 2.2. На рисунках 2.4-2.6 представлены рентгенограммы образцов

нитратсодержащих NPK- и NP-удобрений с различной степенью нейтрализации, полученные при обработке результатов фазового анализа.

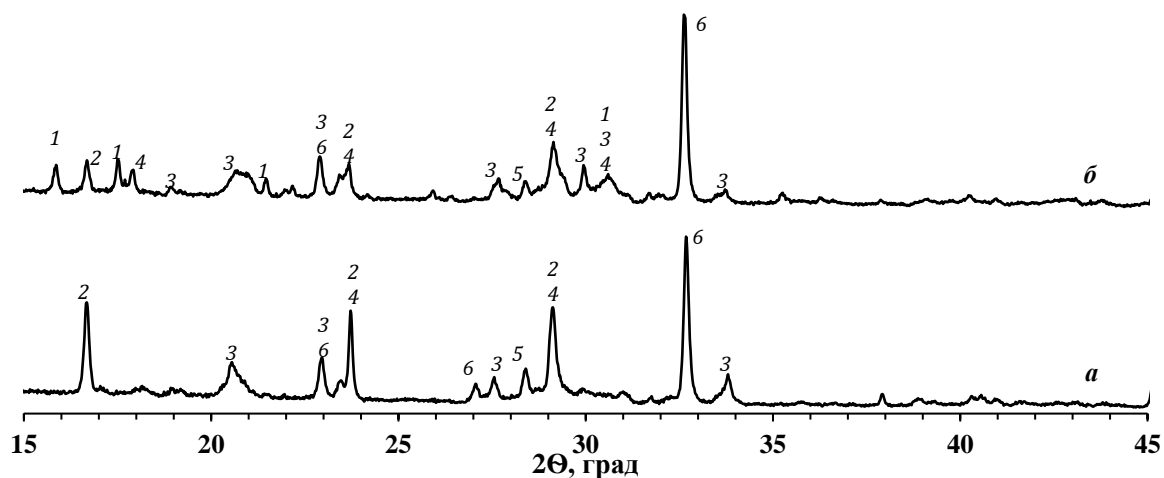


Рисунок 2.4 – Рентгенограммы образцов NPK-удобрения марки 16:16:16 (а – образец с  $MO = 1,07$ , б – образец с  $MO = 1,65$ ): 1 -  $(NH_4)_2HPO_4$ , 2 -  $(K_{0,37}(NH_4)_{0,63})H_2PO_4$ , 3 -  $(K_{0,952}(NH_4)_{0,048})NO_3$ , 4 -  $(K_{0,70}(NH_4)_{0,30})_2SO_4$ , 5 -  $KCl$ , 6 -  $NH_4Cl$ ;  $2\theta$  - угол Брэгга

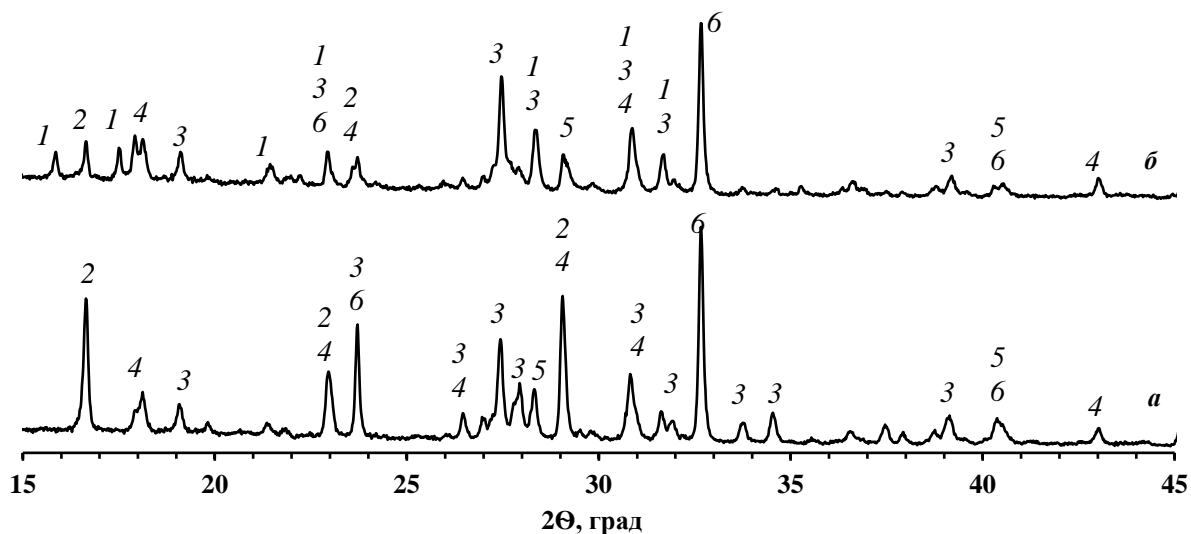


Рисунок 2.5 – Рентгенограммы образцов NPK-удобрения марки 22:11:11 (а – образец с  $MO = 1,04$ , б – образец с  $MO = 1,71$ ): 1 -  $(NH_4)_2HPO_4$ , 2 -  $(K_{0,37}(NH_4)_{0,63})H_2PO_4$ , 3 -  $(K_{0,952}(NH_4)_{0,048})NO_3$ , 4 -  $(K_{0,70}(NH_4)_{0,30})_2SO_4$ , 5 -  $KCl$ , 6 -  $NH_4Cl$ ;  $2\theta$  - угол Брэгга

Данные по расшифровке основных пиков рентгенограмм образцов нитратсодержащих NPK- и NP-удобрений, полученных с различной степенью нейтрализации, представлены в приложении А.

По результатам рентгенофазового анализа в образцах NPK-удобрений марок 16:16:16 и 22:11:11 с  $MO \approx 1,0$  обнаружено присутствие соединений:  $(K_{0,37}(NH_4)_{0,63})H_2PO_4$ ,  $(K_{0,952}(NH_4)_{0,048})NO_3$ ,  $(K_{0,70}(NH_4)_{0,30})_2SO_4$ ,  $KCl$ ,  $NH_4Cl$ . В образцах NP-удобрения марки 26:13:0 с  $MO \approx 1,0$  установлено присутствие соединений:  $NH_4NO_3$ ,  $NH_4H_2PO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  и  $3NH_4NO_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ ,  $NH_4NO_3 \cdot 2KNO_3$ . Во всех образцах удобрений с  $MO \approx 1,7$  помимо указанных соединений присутствует  $(NH_4)_2HPO_4$ .

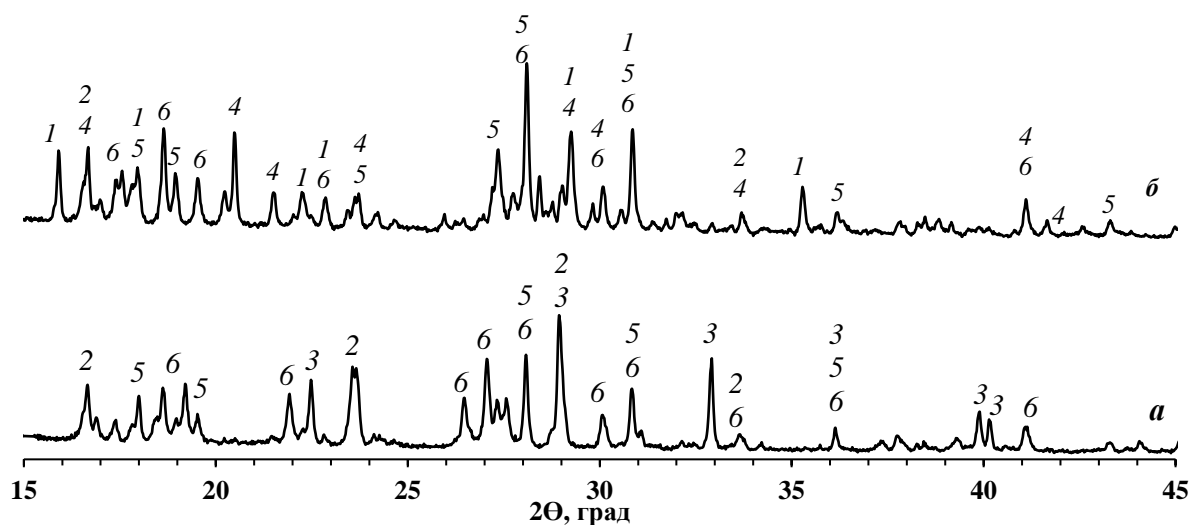
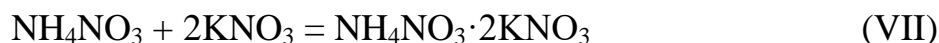
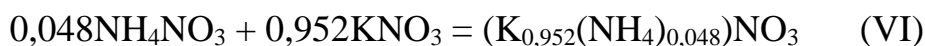
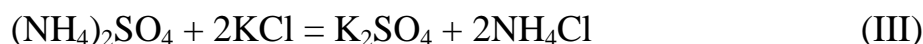
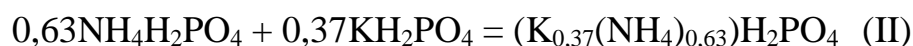
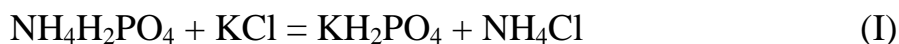


Рисунок 2.6 – Рентгенограммы образцов NP-удобрения марки 26:13:0 (а – образец с  $MO = 1,06$ , б – образец с  $MO = 1,68$ ): 1 -  $(NH_4)_2HPO_4$ , 2 -  $NH_4H_2PO_4$ , 3 -  $NH_4NO_3$ , 4 -  $(NH_4)_2SO_4$ , 5 -  $2NH_4NO_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ , 6 -  $3NH_4NO_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ ;  $2\theta$  - угол Брэгга

Полученный фазовый состав позволяет предположить возможность следующих реакций, о протекании которых известно из литературных данных [8, 67-73]:







Продукты реакций (I), (III) взаимодействуют с исходными компонентами с образованием твердых растворов  $(\text{K}_{0,37}(\text{NH}_4)_{0,63})\text{H}_2\text{PO}_4$  и  $(\text{K}_{0,70}(\text{NH}_4)_{0,30})_2\text{SO}_4$ , продукт реакции (V) – с образованием двойной соли  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{KNO}_3$ . В образцах NP-удобрений происходит образование двойной соли  $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Образующиеся двойные соли сульфат-нитрата аммония и твердые растворы изменяют структуру приповерхностного слоя, блокируя выход дислокаций кристаллических блоков на поверхность и тем самым предотвращают диффузию водно-солевых комплексов (электронейтральных пар ионов, окруженных гидратной оболочкой) из объема гранул. В то же время незавершенные обменные реакции могут продолжаться в твердой фазе (гранулах), в результате протекания которых внутри гранул происходит снижение прочности дисперсной структуры гранулы, а при взаимодействии между поверхностными слоями гранул происходит увеличение слеживаемости [31].

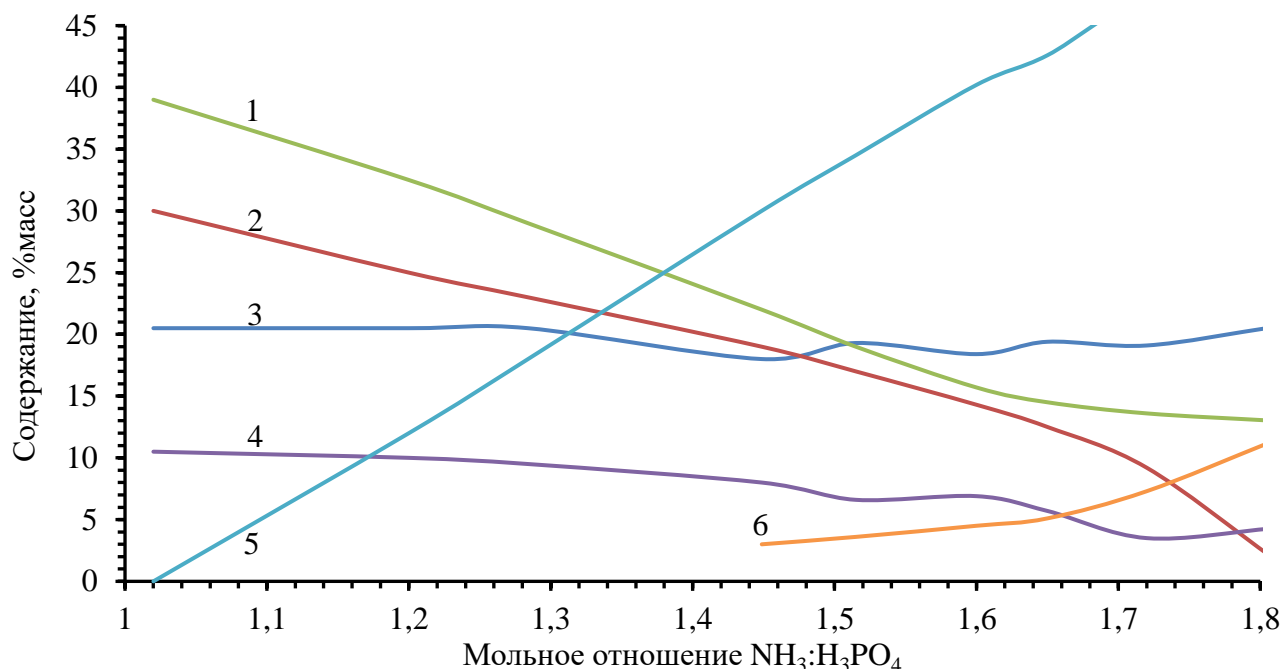


Рисунок 2.7 – Зависимость фазового состава кристаллической составляющей образцов удобрений марки 17:17:17 от МО: 1 –  $(\text{K}_{0,952}(\text{NH}_4)_{0,048})\text{NO}_3$ ; 2 –  $(\text{K}_{0,37}(\text{NH}_4)_{0,63})\text{H}_2\text{PO}_4$ ; 3 –  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 4 –  $2\text{KNO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; 5 –  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ; 6 –  $(\text{K}_{0,70}(\text{NH}_4)_{0,30})_2\text{SO}_4$

Количественный рентгенофазовый анализ образцов нитратсодержащих NPK-удобрений марки 17:17:17, полученных с различной степенью нейтрализации, был проведен на порошковом дифрактометре «XRD 7000 Maxima». По результатам рентгенофазового анализа (РФА) был выполнен расчет солевого состава кристаллической фазы исследуемых образцов удобрений. На рисунке 2.7 изображена графическая зависимость солевого состава кристаллической составляющей нитратсодержащих NPK-удобрений от степени нейтрализации, выраженной МО.

По данным РФА и зависимостям, представленным на рисунке 2.7, можно сделать следующие выводы:

1) Основными фазами кристаллической составляющей исследуемых образцов удобрений являются хлорид аммония (ХА), содержание которого практически не изменяется с ростом МО, ДАФ, доля которого непрерывно растет с увеличением МО, различных двойных солей и твердых растворов:  $(K_{0,952}(NH_4)_{0,048})NO_3$ ,  $(K_{0,37}(NH_4)_{0,63})H_2PO_4$ ,  $2KNO_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ ,  $(K_{0,70}(NH_4)_{0,30})_2SO_4$ .

2) Общее содержание двойных солей и твердых растворов снижается при увеличении степени нейтрализации вследствие увеличения содержания ДАФ, практически не вступающего в конверсионные взаимодействия [69].

Из литературных данных [31] известно также, что образование двойных солей и твердых растворов приводит к снижению гигроскопичности и слеживаемости удобрений. С другой стороны, по данным рисунка 2.7 видно, что с ростом МО уменьшается содержание более гигроскопичных соединений [41] (в том числе и нитратсодержащих) и, начиная со значения МО близкого к 1,45 в составе удобрений появляется малогигроскопичный сульфат калия-аммония, доля которого увеличивается с ростом степени нейтрализации ЭФК. Нужно также учитывать, что зависимость гигроскопичности фосфатов аммония от степени нейтрализации имеет нелинейный характер с достижением минимума при значении  $pH \approx 6$  ( $МО \approx 1,4$ ) [31].

*Выводы по разделу 2.2:*

1. Показана принципиальная возможность получения широкого ряда наиболее востребованных у сельхозпроизводителей марок удобрений из рассматриваемых сырьевых компонентов. Определены химический и фазовый составы нитратсодержащих NPK- и NP-удобрений марок 16:16:16, 22:11:11, 20:10:10, 19:9:19, 27:6:6, 26:13:0, 17:17:17, полученных при различных МО и соотношении исходных кислот.

2. Установлено протекание конверсионных взаимодействий между компонентами удобрений с образованием сложных солей и твердых растворов, что в целом согласуется с литературными данными. Основными фазами кристаллической составляющей исследуемых образцов удобрений являются: ХА, содержание которого практически не изменяется с ростом МО, ДАФ, доля которого непрерывно растет с увеличением степени нейтрализации фосфорной кислоты, двойных солей и твердых растворов:  $(K_{0,952}(NH_4)_{0,048})NO_3$ ,  $(K_{0,37}(NH_4)_{0,63})H_2PO_4$ ,  $2KNO_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ ,  $(K_{0,70}(NH_4)_{0,30})_2SO_4$ , общее содержание которых снижается при увеличении степени нейтрализации, что обусловлено снижением содержания НА и МАФ, вступающих в конверсионные взаимодействия с ХК и СА.

### **2.3. Реологические характеристики модельных пульп, образующихся в процессе получения нитратсодержащих удобрений**

Технологическая реализация процесса получения комплексных нитратсодержащих удобрений требует знаний реологических характеристик реакционных масс на главных этапах их переработки. В изучаемом процессе такими этапами являются аммонизация смеси азотной и фосфорной кислот и введение в аммонизированную пульпу необходимых компонентов – сульфата аммония и хлорида калия. К характеристикам пульп относятся: вязкость, плотность, температура кипения при различных соотношениях исходных кислот, температуре, МО, содержании влаги.

#### **2.3.1. Исследование вязкости пульп**

Одним из наиболее важных свойств пульп, перерабатываемых при производстве удобрений, является их текучесть (или обратная ей величина – вязкость). Вязкость пульпы определяется, прежде всего, химическим составом жидкой фазы пульпы, соотношением в ней жидкой и твёрдой фаз – Ж:Т (влажностью) и температурой. Влияние химического состава в первую очередь выражается растворимостью в воде солей, образующихся в процессе получения удобрения. Чем выше их растворимость, тем выше вязкость жидкой фазы, но в тоже время уменьшается количество твёрдой фазы, что в совокупности приводит к снижению вязкости пульпы при одном и том же значении её влажности.

Переработка пульп с высокими значениями вязкости сопряжена с определенными технологическими трудностями: ухудшение ее транспортабельности, увеличение проскока аммиака при ее нейтрализации и неравномерность распределения ее в шихте в процессе гранулирования. Одним из наиболее простых способов снижения вязкости пульпы является увеличение отношения Ж:Т, т.е. ее влажности. Однако это приводит к увеличению ретурности процесса и энергозатрат на удаление влаги из шихты на стадии сушки, а также к снижению производительности системы.

В производстве NP- и NPK-удобрений помимо влажности и растворимости основных солей (фосфатов аммония) вязкость фосфатно-аммиачных пульп определяют такие параметры, как температура, соотношение компонентов (их взаимная растворимость в воде), наличие растворимых и нерастворимых примесей и другие.

В качестве объектов для изучения основных реологических свойств модельных пульп, получаемых при производстве нитратсодержащих NPK-удобрений, были выбраны следующие марки удобрений (N:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:K<sub>2</sub>O): 15,5:15,5:15,5; 16:16:16 и 22:11:11. Две последние (16:16:16 и 22:11:11) являются наиболее востребованными у потребителей, а марка 15,5:15,5:15,5 является переходным продуктом от безнитратного уравновешенного удобрения, максимальное содержание питательных в котором достигает 14,7:14,7:14,7, к маркам 16:16:16 и 17:17:17.

Модельные системы готовили в соответствии с методикой, приведенной в разделе 2.1.

С целью определения влияния НА на вязкость модельных пульп были изучены их реологические свойства с различным соотношением H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:HNO<sub>3</sub> в исходной смеси и с введением соответствующих количеств ХК и СА получения следующих марок удобрений: 15,5:15,5:15,5; 16:16:16; 22:11:11. Соотношения H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:HNO<sub>3</sub> в исходных смесях представлены в таблице 2.1, а для марки 15,5:15,5:15,5 составляют 1,38:1,0 (расчетное МО в продукте – 1,0) и 3,02:1,0 (МО = 1,7). При этом степень нейтрализации модельных пульп по фосфорной кислоте достигала значений МО 1,0 и 1,4, которые поддерживаются при производстве NPK-удобрений на основе моноаммонийфосфата и диаммонийфосфата соответственно. На рисунках 2.8-2.13 представлены графические зависимости вязкости аммонизированных нитратно-фосфатных (АНФ) пульп с различным соотношением H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:HNO<sub>3</sub> в исходной смеси и различной степенью нейтрализации. Следует отметить, что на рисунках отображена линия кипения, за пределами которой определение значений вязкости невозможно в связи с началом процесса кипения.

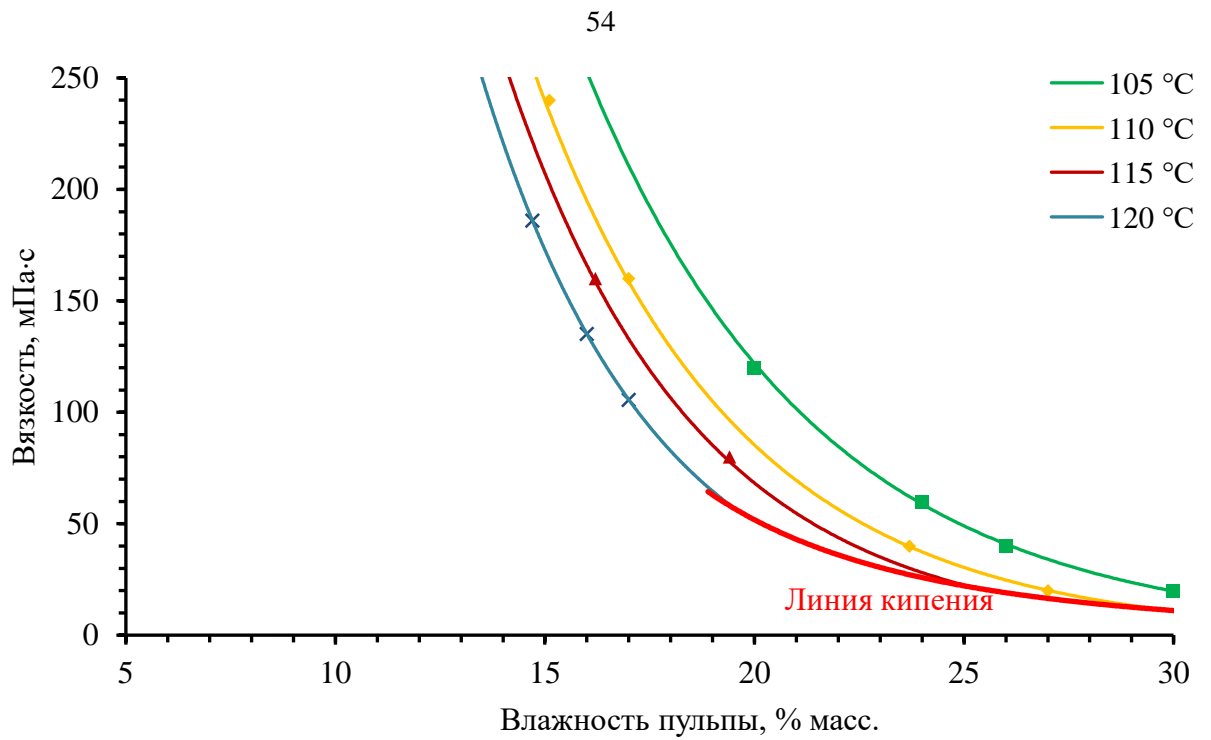


Рисунок 2.8 – Зависимости вязкости АНФ пульпы для марки 15,5:15,5:15,5 с МО = 1,0 от влажности и температуры

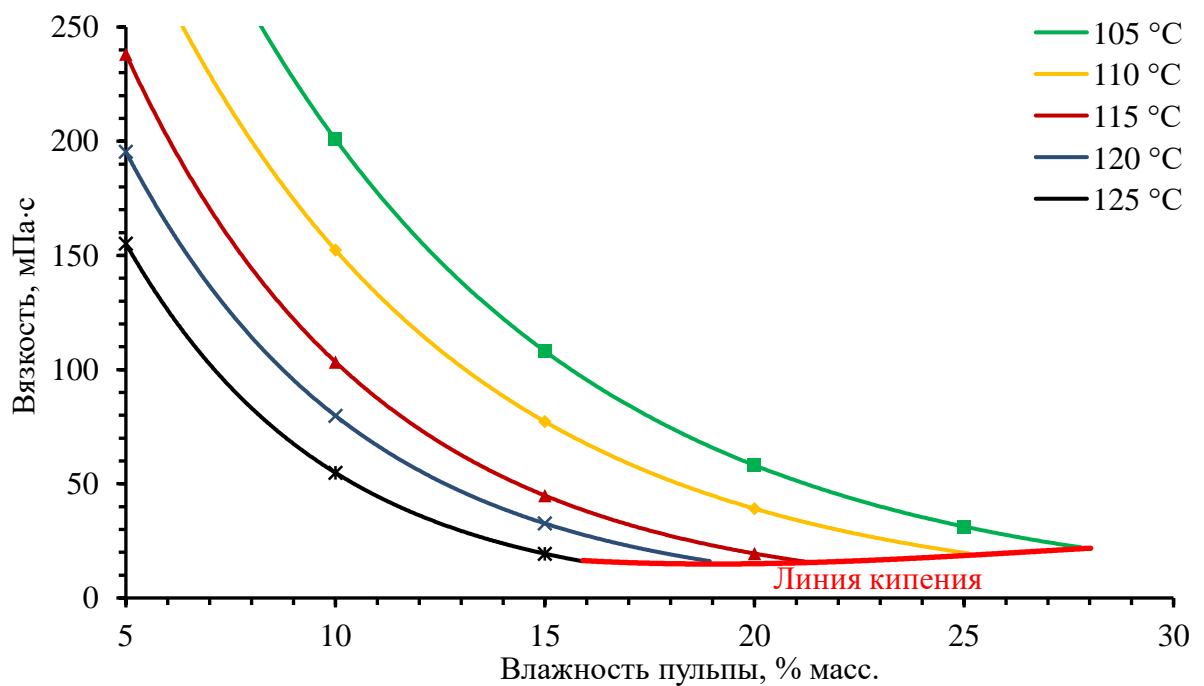


Рисунок 2.9 – Зависимости вязкости АНФ пульпы для марки 15,5:15,5:15,5 с МО = 1,4 от влажности и температуры

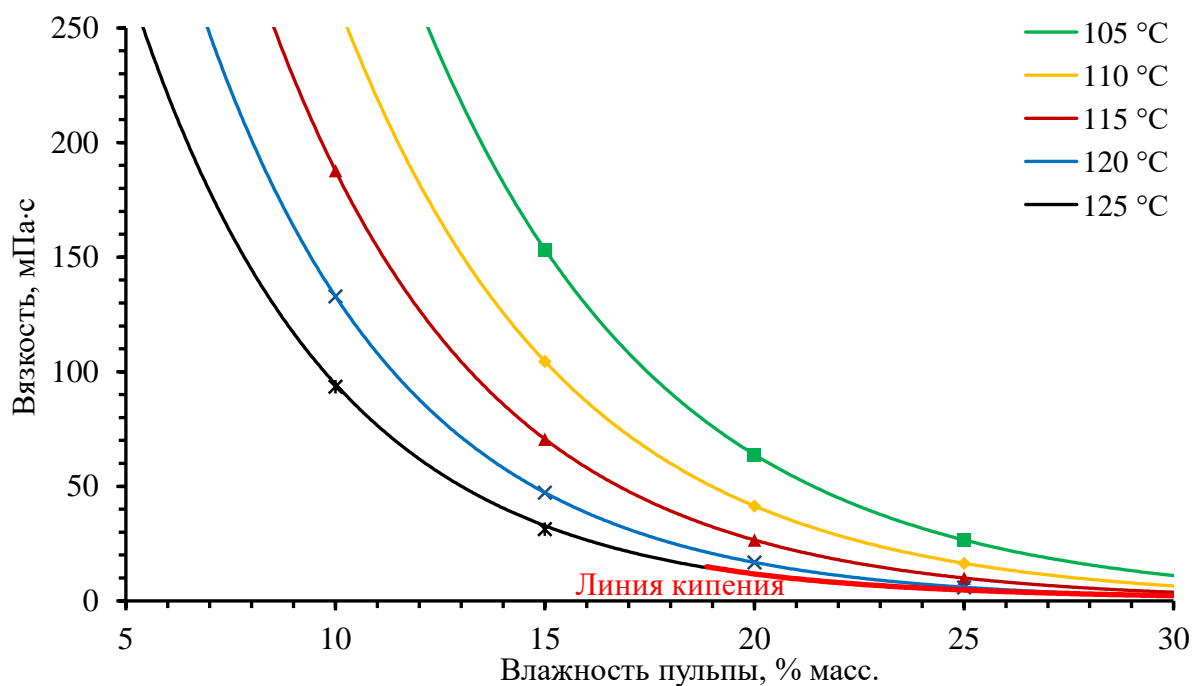


Рисунок 2.10 – Зависимости вязкости АНФ пульп для марки 16:16:16 с  $MO = 1,0$  от влажности и температуры

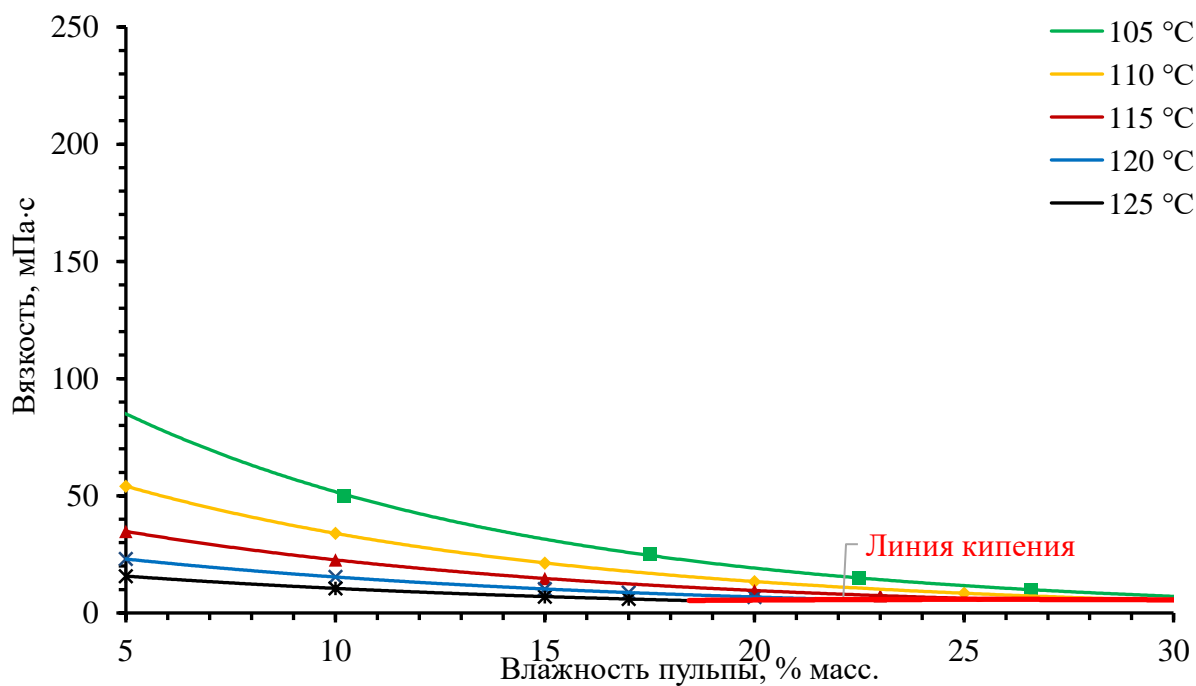


Рисунок 2.11 – Зависимости вязкости АНФ пульп для марки 16:16:16 с  $MO = 1,4$  от влажности и температуры

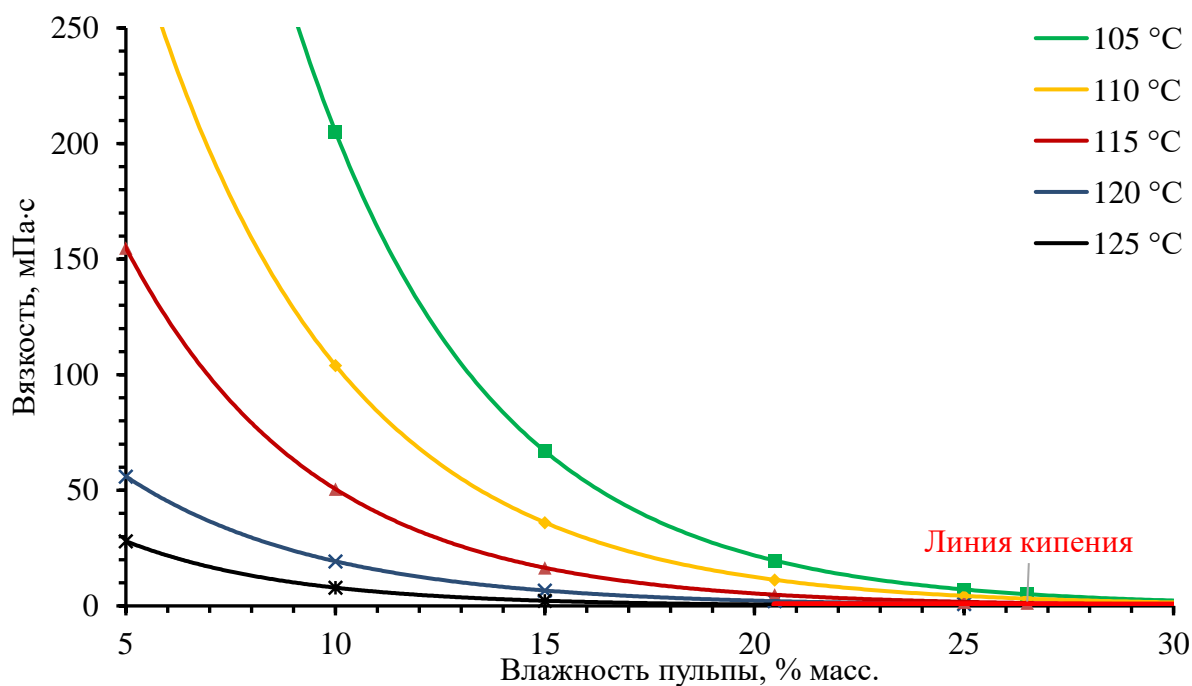


Рисунок 2.12 – Зависимости вязкости АНФ пульпы для марки 22:11:11 с МО = 1,0 от влажности и температуры

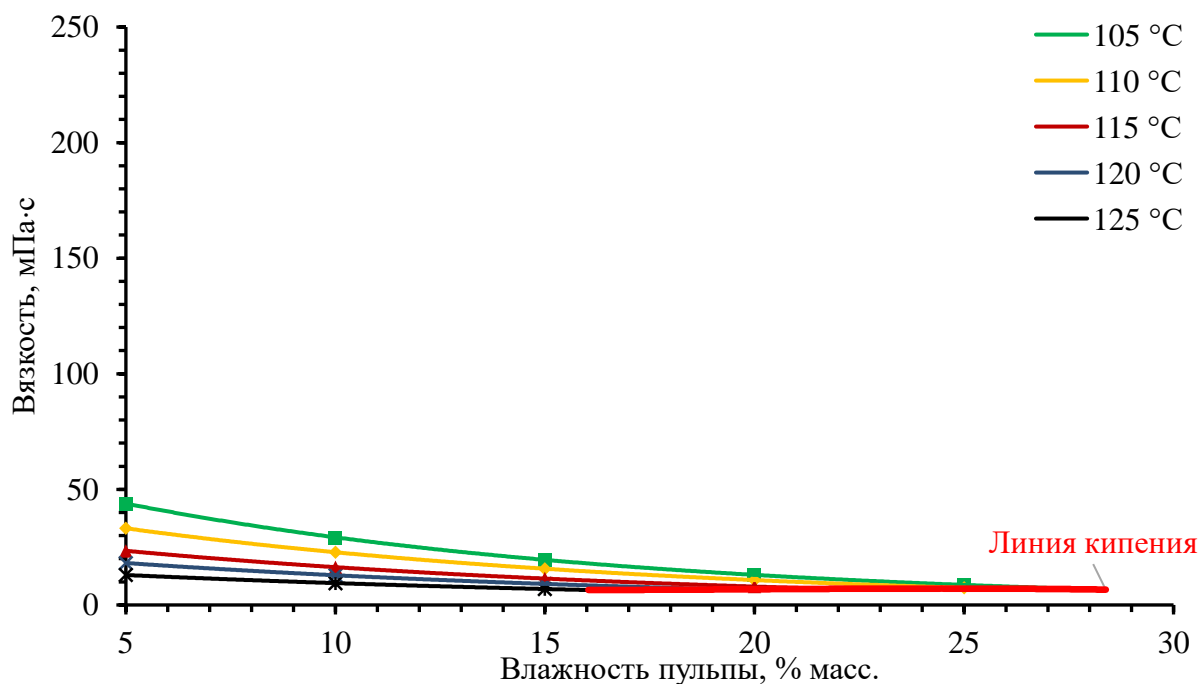


Рисунок 2.13 – Зависимости вязкости АНФ пульпы для марки 22:11:11 с МО = 1,4 от влажности и температуры

По данным, представленным на рисунках 2.8-2.13, видно, что рост содержания в пульпе НА и увеличение МО, способствуют значительному снижению вязкости модельных пульп, как и следовало ожидать. Данный факт объясняется в большей мере увеличением Ж:Т в пульпе за счёт наличия более



растворимого НА по сравнению с МАФ и ДАФ. Таким образом, в технологии АГ-СБ наиболее целесообразным является ведение процесса аммонизации смеси АК и ЭФК до степени нейтрализации фосфорной кислоты, близкой к значению  $MO \approx 1,4$ , при которой согласно фазовой диаграмме (рисунок 1.1) достигается максимальная растворимость смеси МАФ и ДАФ.

Для достижения необходимого соотношения N:P в продуктах в предлагаемой технологии используется СА, основная часть которого вводится на стадию гранулирования пульпы в АГ совместно с ХК и ретуром. Возможно также введение СА в составе возвращаемой в процесс абсорбционной жидкости на основе фосфорной кислоты, содержащей в том числе пыль продукта и сухих компонентов от системы аспирации, а также в некоторых случаях серную кислоту.

Влияние добавки СА (10% и 25% от общего количества СА для заданного состава продукта) на вязкость АНФ пульп с  $MO = 1,4$  для удобрения марки 16:16:16 представлено на рисунках 2.14 и 2.15.

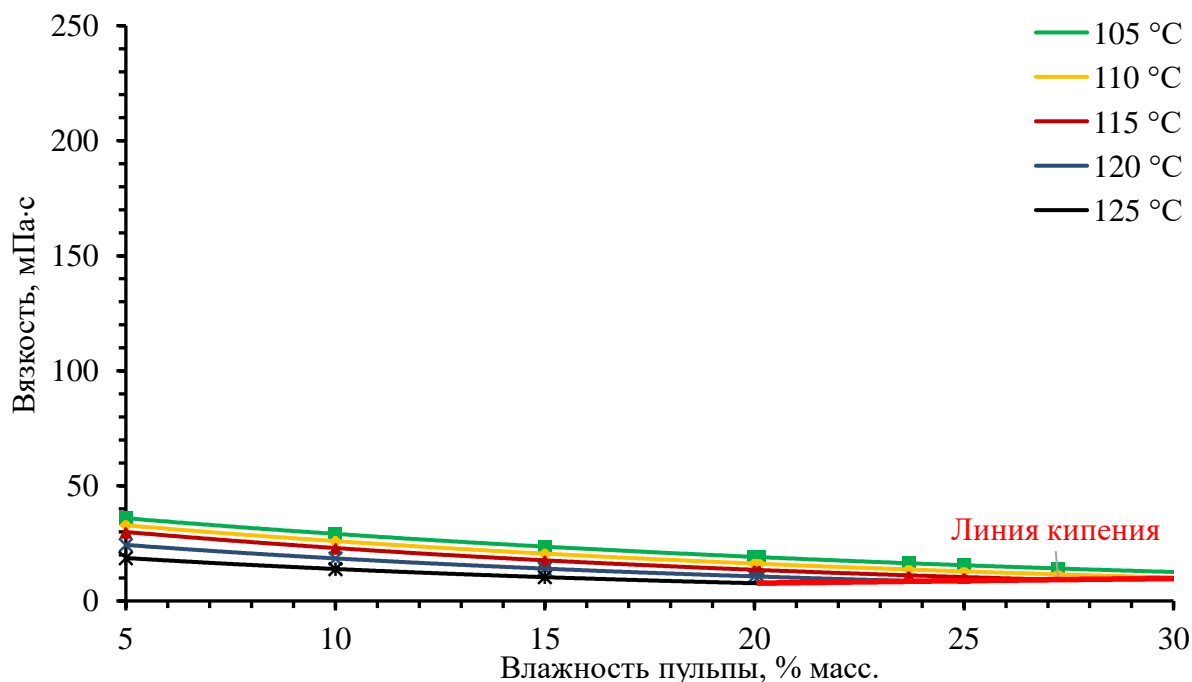


Рисунок 2.14 – Зависимости вязкости АНФ пульп для марки 16:16:16 (добавка 10% от общего количества СА) от влажности и температуры

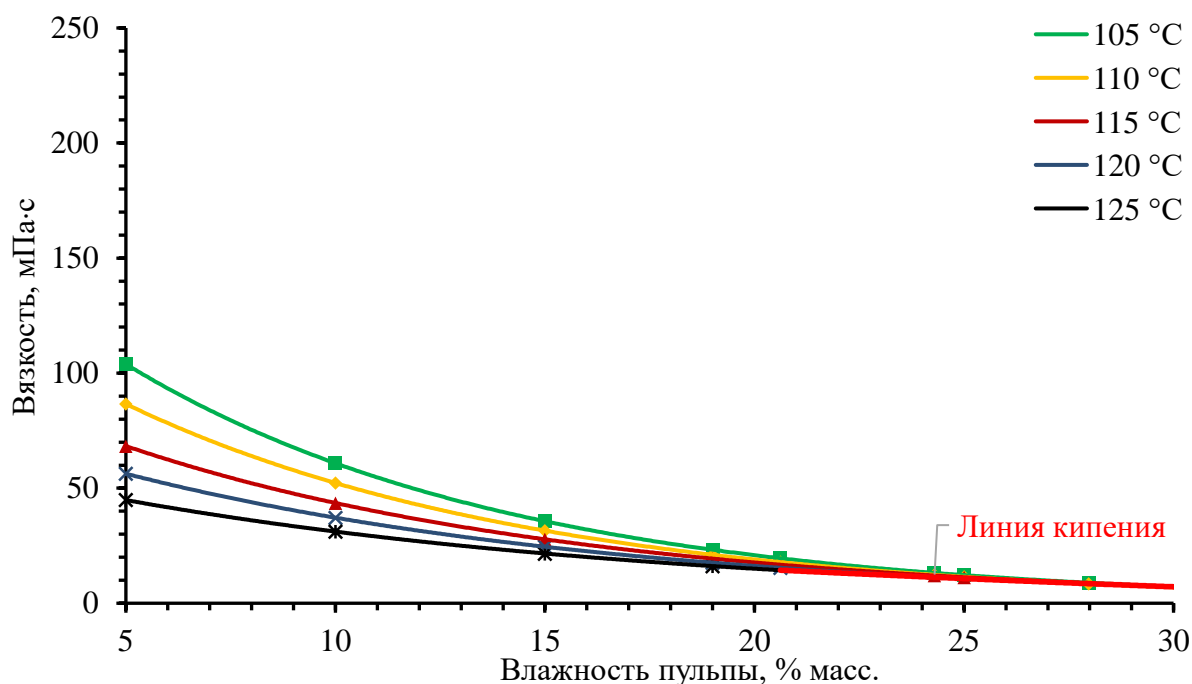


Рисунок 2.15 – Зависимости вязкости АНФ пульпы для марки 16:16:16 (добавка 25% от общего количества СА) от влажности и температуры

Зависимости, представленные на рисунках 2.14-2.15 показывают, что увеличение содержания СА в АНФ пульпе приводит к повышению её вязкости более чем в 2 раза, что объясняется понижением растворимости фосфатов аммония в присутствии СА [12, 74]. Этот факт необходимо учитывать при выборе оптимальной влажности пульпы на стадии нейтрализации, в частности, при введении СА со стадии абсорбции.

С точки зрения получения более крупных и однородных по размеру гранул НРК-удобрений в АГ, представляется перспективным проведение предварительного смешивания нейтрализованных пульп с ХК в баковом смесителе, при этом расход ХК в гранулятор соответственно снижается. Особенностью присутствия ХК в таких пульпах является протекание обменных реакций и выделение ХК в твёрдую фазу, что приводит к значительному росту вязкости. Таким образом, было изучено влияние внесения ХК (50% от общей нормы) на вязкость модельных пульп, получаемых при производстве НРК-удобрений марки 16:16:16 и 22:11:11. При получении данных пульп степень нейтрализации, выраженная МО, достигала значения 1,4. На рисунках 2.16-2.17 представлены

графические зависимости вязкости модельных пульп с различным соотношением исходных компонентов от влажности и температуры.

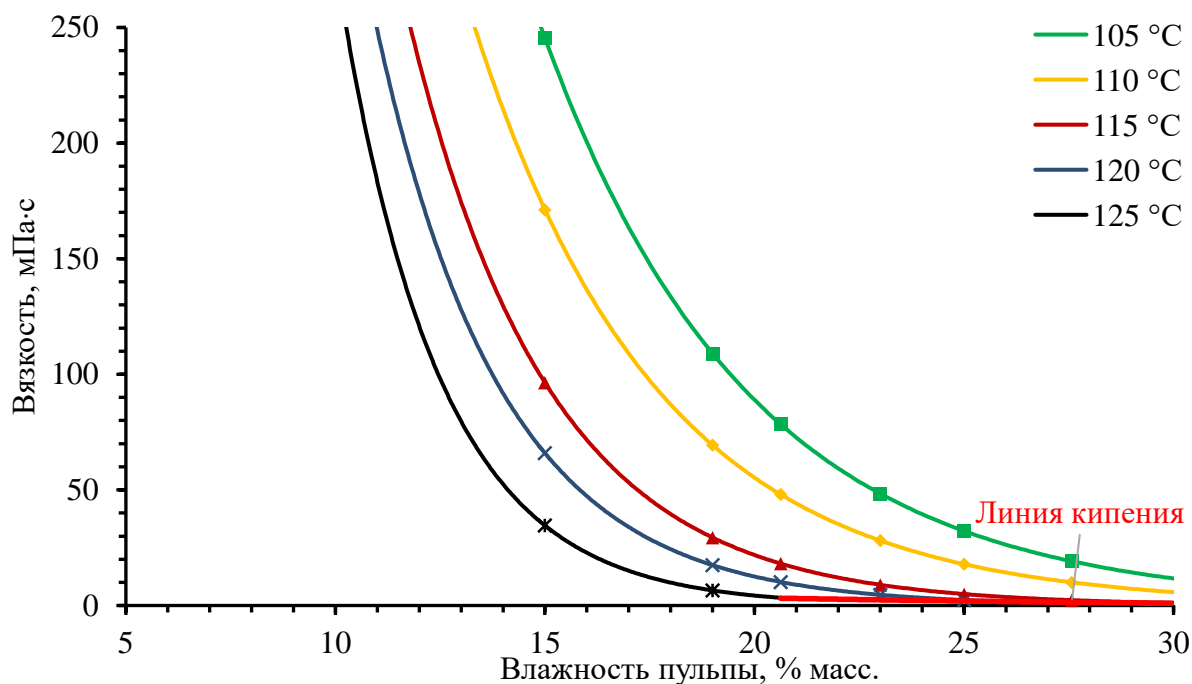


Рисунок 2.16 – Зависимости вязкости АНФ пульпы для марки 16:16:16 (внесение 50% от общей нормы ХК) от влажности и температуры

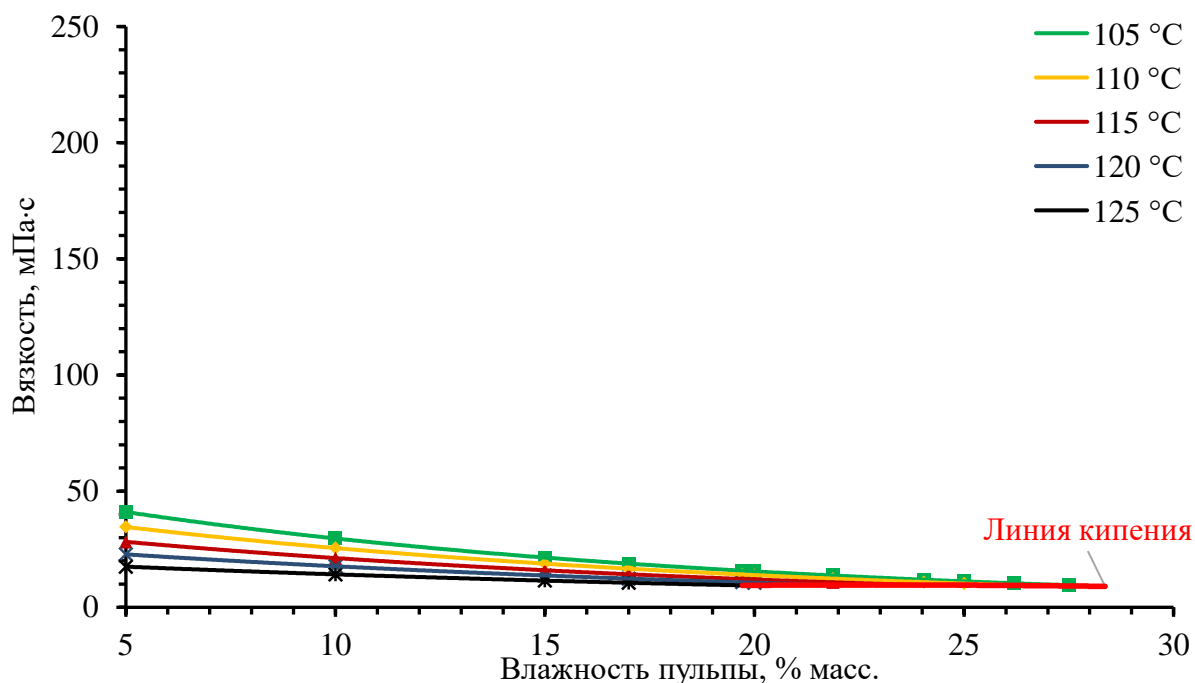


Рисунок 2.17 – Зависимости вязкости АНФ пульпы для марки 22:11:11 (внесение 50% от общей нормы ХК) от влажности и температуры

По данным, представленным на рисунке 2.16, видно, что для удобрения марки 16:16:16 внесение ХК значительно увеличивает вязкость, при этом

значительный рост вязкости наблюдается при влажности пульпы менее 20 % масс. Повышение вязкости, вероятнее всего, связано с увеличением количества твердой фазы, поэтому при производстве удобрения марки 16:16:16 внесение ХК в пульпу не рекомендуется.

В то же время для удобрения марки 22:11:11 внесение ХК практически не влияет на зависимость вязкости пульпы от её влажности (рисунок 2.17), что, вероятнее всего, обусловлено тем, что весь или большая часть ХК вступила в обменные реакции с МАФ, СА и НА, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа (раздел 2.2). Соответственно, при производстве удобрения марки 22:11:11 возможна реализация узла внесения ХК в пульпу.

Полученные данные позволяют определять оптимальную влажность технологических пульп на стадиях нейтрализации и смешивания с СА и ХК для обеспечения их транспортабельности в технологическом цикле.

По результатам исследований предложены и приведены ниже уравнения математического описания зависимости вязкости ( $\eta$ , мПа·с) модельных пульп (МО=1,4) от влажности ( $W$ , %масс.) и температуры ( $T$ , °С). При этом расхождения между расчётными и экспериментальными данными не превышают 10%.

Модельная пульпа удобрения	Уравнение
15,5:15,5:15,5	$\eta = (0,2756 \cdot T^2 - 75,906 \cdot T + 5621,4) \cdot e^{((-0,0042 \cdot T + 0,3225) \cdot W)}$
16:16:16	$\eta = (0,2821 \cdot T^2 - 70,556 \cdot T + 4436,5) \cdot e^{((0,001 \cdot T - 0,1984) \cdot W)}$
22:11:11	$\eta = (0,0742 \cdot T^2 - 19,444 \cdot T + 1289) \cdot e^{((0,0008 \cdot T - 0,1686) \cdot W)}$
16:16:16 (с добавкой 10% СА)	$\eta = (-0,0372 \cdot T^2 - 7,5871 \cdot T + 342,6) \cdot e^{((-0,0008 \cdot T + 0,0454) \cdot W)}$
16:16:16 (с добавкой 25% СА)	$\eta = (0,1173 \cdot T^2 - 32,651 \cdot T + 2313,6) \cdot e^{((0,0017 \cdot T - 0,2886) \cdot W)}$
16:16:16 (с добавкой 50% ХК)	$\eta = (43,065 \cdot T^2 - 9301 \cdot T + 507147) \cdot e^{((-0,0107 \cdot T + 0,9332) \cdot W)}$
22:11:11 (с добавкой 50% ХК)	$\eta = (0,0155 \cdot T^2 - 5,313 \cdot T + 444,25) \cdot e^{((0,0011 \cdot T - 0,184) \cdot W)}$

### 2.3.2. Плотность и температура кипения пульп

Изучение зависимостей плотности и температуры кипения перерабатываемых модельных пульп было выполнено для  $MO = 1,4$  при различной влажности. Соответствующие графические зависимости приведены на рисунках 2.18-2.23.

Характер графических зависимостей на рисунке 2.18 позволяет предположить, что определяющим фактором плотности пульп является наличие твёрдой фазы (солей), особенно фосфатных и калийных (верхние зависимости) по сравнению с нитратными (нижняя зависимость) обладающими меньшей плотностью.

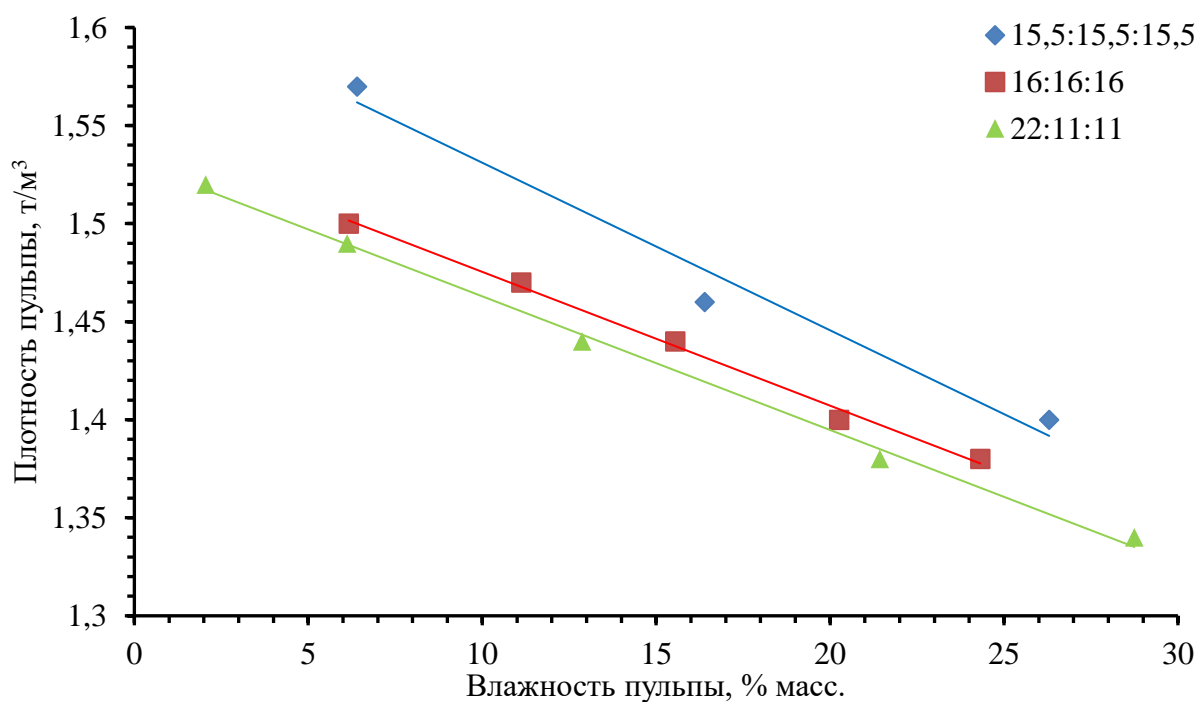


Рисунок 2.18 – Зависимости плотности АНФ пульп для марок 15,5:15,5:15,5; 16:16:16; 22:11:11 от влажности

На рисунках 2.19-2.23 представлены графические зависимости температур кипения модельных пульп от влажности, которые определялись следующим образом: в момент начала кипения фиксировалась температура и отбиралась проба пульпы на определение содержания воды. Знание этих данных важно особенно для процессов с упариванием пульп.

Известно, что кипение жидкостей происходит при достижении давления насыщенных паров атмосферного. При растворении какого-либо вещества в растворителе снижается давление насыщенных паров над раствором, и, соответственно, повышается температура кипения. Повышение температуры кипения не зависит от природы растворяемого вещества, но зависит от природы растворителя и количества растворенного вещества [75, 76]. Следовательно, чем больше солей находится в жидкой фазе пульпы, тем выше её температура кипения. Таким образом, резкое отличие данных по температуре кипения АНФ пульпы для марки 22:11:11 с добавкой ХК (50% от общей нормы) связано с высоким содержанием солей в жидкой фазе и низким содержанием твердой фазы в пульпе, что также подтверждается приведенными выше результатами определения вязкости и плотности.

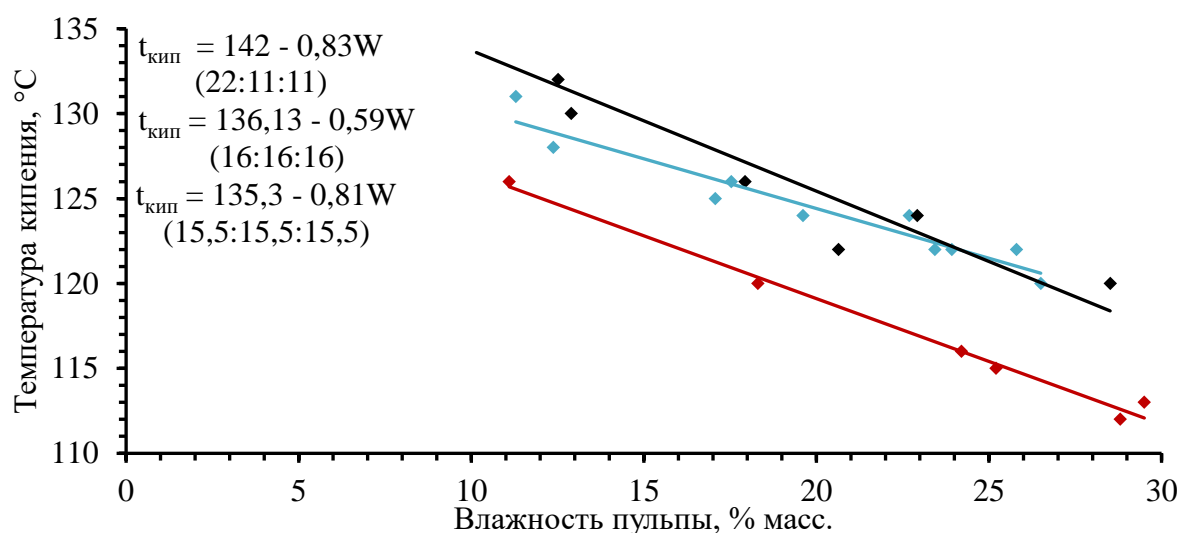


Рисунок 2.19 – Зависимость температур кипения АНФ пульп для марок 15,5:15,5:15,5; 16:16:16 и 22:11:11 с  $MO = 1,0$  от влажности

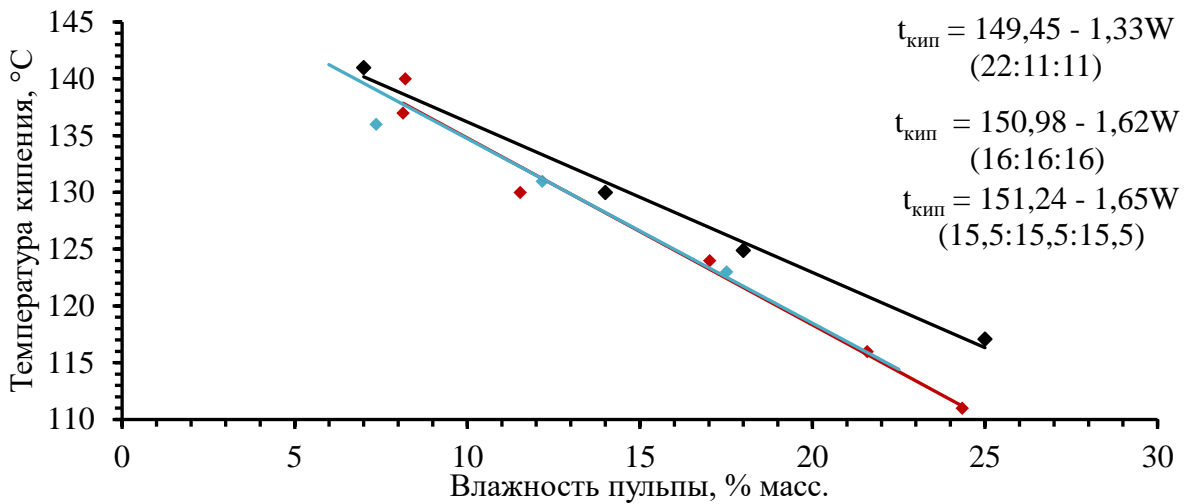


Рисунок 2.20 – Зависимость температур кипения АНФ пульп для марок 15,5:15,5:15,5; 16:16:16 и 22:11:11 с  $MO = 1,4$  от влажности

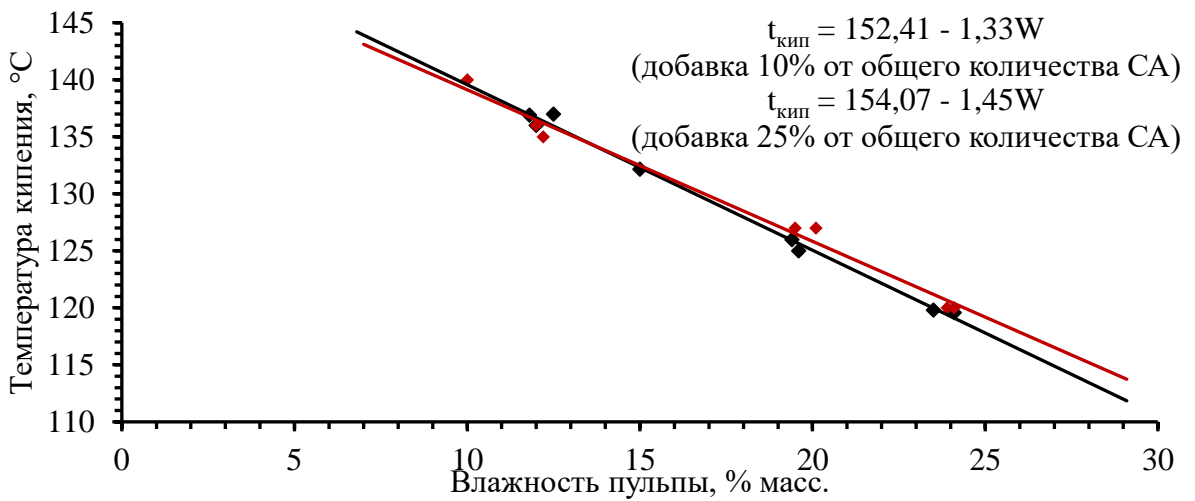


Рисунок 2.21 – Зависимость температур кипения АНФ пульп для марки 16:16:16 с добавкой СА,  $MO = 1,4$  от влажности

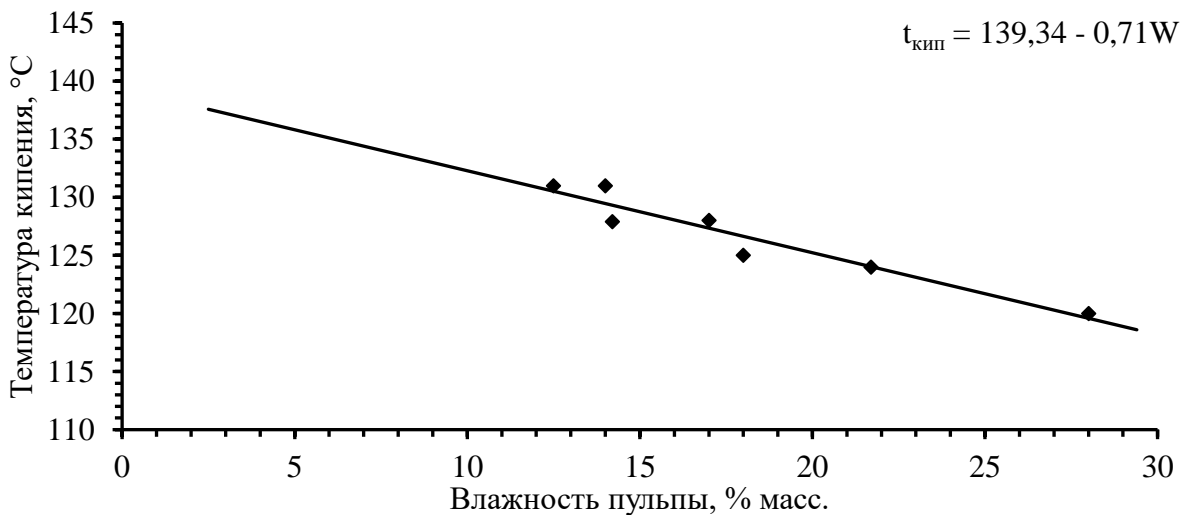


Рисунок 2.22 – Зависимость температуры кипения АНФ пульпы для марки 16:16:16 с добавкой ХК (50% от общей нормы),  $MO = 1,4$  от влажности

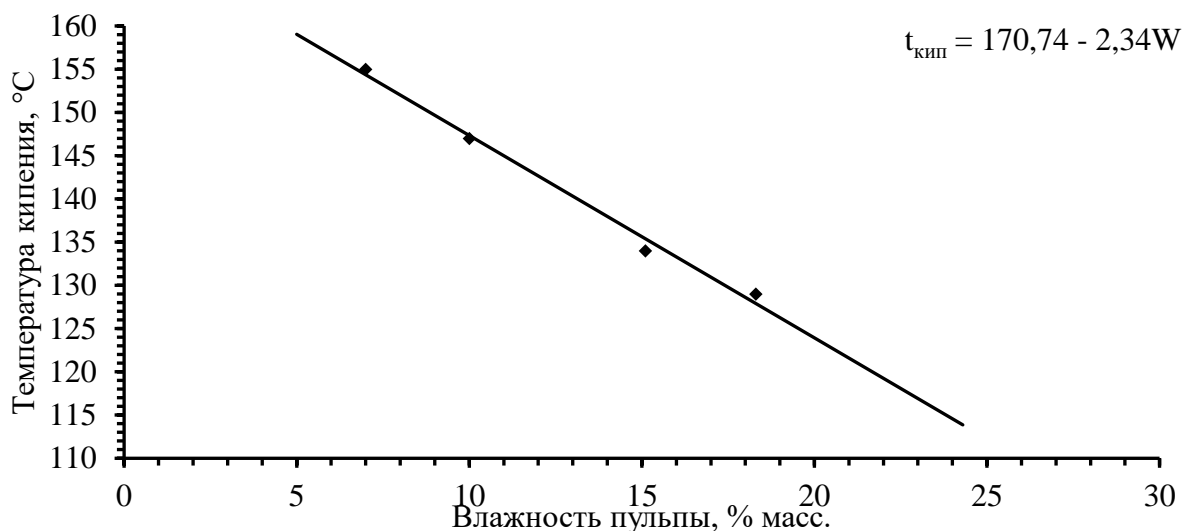


Рисунок 2.23 – Зависимость температуры кипения АНФ пульпы для марки 22:11:11 с добавкой ХК (50% от общей нормы)  $MO = 1,4$ , от влажности

В целом, результаты исследования реологических свойств систем, служащих основой для производства комплексных удобрений, в сочетании с результатами исследований их состава и физико-механических свойств, позволяют обосновать совокупность свойств и условий разрабатываемой технологии, отвечающей требованиям наилучших доступных технологий (НДТ), то есть с минимальным количеством токсических отходов и низкими удельными энергетическими затратами.

#### *Выводы по разделу 2.3:*

1. Установлено, что вязкость пульп зависит от их компонентного состава: введение НА значительно снижает вязкость пульп, что можно связать с увеличением растворимости солей в системе. Напротив, введение в пульпы СА и ХК (для марки 16:16:16) приводит к увеличению вязкости за счёт некоторого снижения растворимости фосфатов и возрастания доли твердой фазы в пульпах.

2. Впервые определены зависимости вязкости для ряда составов многокомпонентных систем  $NH_4H_2PO_4-(NH_4)_2HPO_4-NH_4NO_3-(NH_4)_2SO_4$ ,  $NH_4H_2PO_4-(NH_4)_2HPO_4-NH_4NO_3-KCl$  и  $NH_4H_2PO_4-(NH_4)_2HPO_4-NH_4NO_3-(NH_4)_2SO_4-KCl$  от влажности и температуры применительно для условий получения нитратсодержащих НРК-удобрений марок 15,5:15,5:15,5, 16:16:16 и 22:11:11. Получены эмпирические уравнения для описания этих зависимостей.



3. Установлен практически важный факт снижения вязкости пульп при изменении МО от 1,0 до 1,4, что связано, как показывает диаграмма равновесной растворимости (рисунок 1.1), со значительным ростом растворимости фосфатов аммония.

4. Полученные данные по снижению вязкости пульп с увеличением содержания в них НА вошли в состав исходных данных для проектирования новой технологии гранулированных двух- и трехкомпонентных минеральных удобрений: азотно-фосфорно-калийных – (NPK), азотно-фосфорно-калийных-серосодержащих (NPKS) удобрений мощностью 900 тыс. тонн физ. массы в год по схеме АГ-СБ.

## 2.4. Изучение физико-механических свойств нитратсодержащих NPK- и NP-удобрений

Нитратсодержащие удобрения из-за сложного солевого состава, особенно наличия сильно гигроскопичного  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , относятся к числу сильно слеживающихся и требуют проведения дополнительных действий по улучшению качества и сохранности товарных свойств при их транспортировке, хранении и внесении в почву.

В связи с этим были проведены исследования влияния степени нейтрализации кислот на физико-механические свойства образцов различных марок нитратсодержащих удобрений. В таблице 2.3 представлены результаты определения физико-механических свойств образцов NP/NPK-удобрений, полученных при двух значениях степени нейтрализации смеси кислот аммиаком, что соответствует условиям выпуска продуктов на основе МАФ и на основе ДАФ.

Таблица 2.3 – Результаты определения физико-механических свойств образцов NPK-удобрений

№	Марка удобрения	МО $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	Свойства		
			Статическая прочность гранул, Р, МПа	Слеживаемость, $\sigma \cdot 10^{-2}$ , кПа	Коэффициент гигроскопичности, (моль $\text{H}_2\text{O}$ )/(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

Данные таблицы 2.3 свидетельствуют, что для одной и той же марки удобрения увеличение МО способствует снижению гигроскопичности и слеживаемости, однако также наблюдается и снижение статической прочности гранул. Снижение гигроскопичности можно связать со снижением содержания гигроскопичного НА. Понижение статической прочности гранул может являться результатом снижения прочности фазовых контактов между компонентами гранул при увеличении степени нейтрализации [77].

Наибольшая разница в гигроскопичности и слеживаемости в случае марки 26:13:0 может быть обусловлена присутствием в составе образца 11 свободного НА, тогда как в образце 12 он связан в двойные соли  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Наименьшее отличие в этих показателях наблюдается для марки 27:6:6, что можно объяснить высоким содержанием нитратного азота в обоих образцах и небольшой разницей по его содержанию в них при различных значениях МО (таблица 2.2).

Следует отметить, что полученные результаты справедливы для образцов удобрений, полученных со степенью нейтрализации фосфорной кислоты близкой в одном случае ( $\text{МО} \approx 1,0$ ; образцы с нечетным номером в таблице 2.3) к режиму выпуска нитроаммофоски, а в другом ( $\text{МО} \approx 1,7$ ; образцы с четным номером в таблице 2.3) – нитродиааммофоски. При этом отсутствуют данные по физико-механическим свойствам удобрений, полученных с промежуточными значениями степени нейтрализации. В связи с чем представляло интерес определение оптимального значения степени нейтрализации удобрений, при котором достигаются лучшие потребительские свойства продуктов.

Было проведено изучение физико-механических свойств образцов удобрения марки 17:17:17, как наиболее востребованной и перспективной, с различной степенью нейтрализации ( $\text{МО NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ ), результаты которых приведены в таблице 2.4. Следует отметить, что для получения образцов с постоянным соотношением основных питательных веществ изменялось соотношение СА к НА.

Таблица 2.4 – Результаты определения физико-механических свойств образцов удобрения марки 17:17:17

№	МО NH <sub>3</sub> :H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Свойства			
		Статическая прочность гранул, Р, МПа	Слеживаемость, $\sigma \cdot 10^{-2}$ , кПа	Средний диаметр гранул, d, мм	Коэффициент гигроскопичности, (мольH <sub>2</sub> O)/(кг·ч)
1	1,02	8,10	5,99	2,71	3,56
2	1,20	7,09	2,53	2,51	3,53
3	1,30	8,79	1,83	2,70	3,58
4	1,45	8,03	3,22	2,70	3,54
5	1,51	7,50	4,12	2,98	3,68
6	1,60	7,96	2,09	2,96	3,51
7	1,65	7,50	2,32	2,80	3,44
8	1,72	6,78	2,75	2,66	3,39
9	1,81	7,02	3,23	2,59	3,81

По данным, представленным в таблице 2.4, можно четко определить оптимальные (с точки зрения качественных показателей удобрений) значения степени нейтрализации фосфорной кислоты (МО) для марки 17:17:17. При значении МО равном 1,3 достигаются максимальное значение статической прочности гранул и наименьшая склонность к слеживаемости. Высокое значение статической прочности для образца с МО = 1,02 предположительно связано с наибольшим содержанием нитратного азота, что в то же время приводит к сильной слеживаемости образца. Высокое значение статической прочности для образцов с МО = 1,3-1,45 возможно обусловлено повышением совместной растворимости МАФ и ДАФ с их последующей уплотняющей гранулу кристаллизацией при повышении пластичности гранулируемого материала. При МО = 1,6 низкая склонность к слеживаемости и относительно высокий уровень статической прочности гранул, снижающийся, однако, при дальнейшем увеличении степени нейтрализации по причинам, указанным выше. Коэффициент гигроскопичности удобрения марки 17:17:17 при увеличении степени нейтрализации изменяется незначительно, при этом минимальные значения достигаются при МО = 1,6÷1,72. Изменение фазового состава кристаллической составляющей образцов удобрений представлено на рисунке 2.7.

Для рассмотрения вопроса о влиянии степени нейтрализации на дисперсную структуру гранул, которая связана с их прочностью, были выполнены микрофотографии сколов образцов удобрения марки 17:17:17, полученных с различной степенью нейтрализации ЭФК (рисунки 2.24-2.27). Представленные изображения были получены при помощи сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM3030.

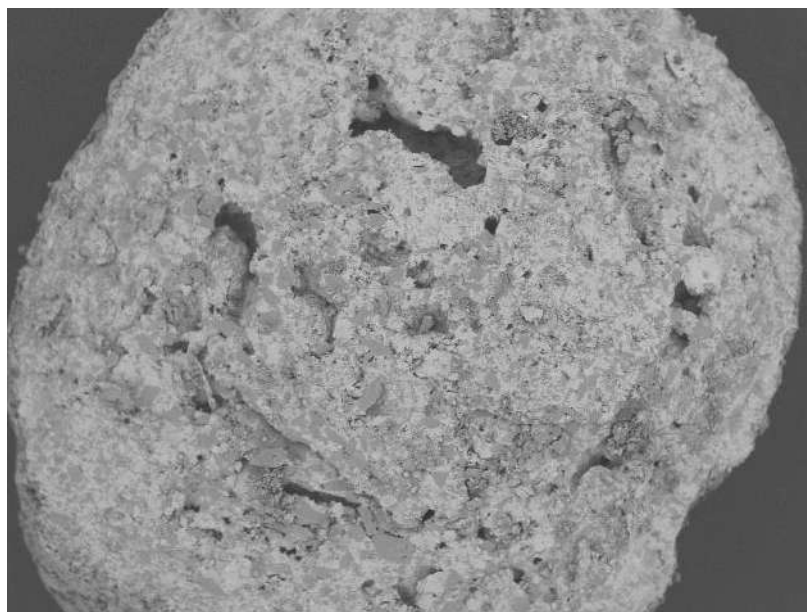


Рисунок 2.24 – Микрофотография скола гранулы NPK-удобрения марки 17:17:17  
(МО =1,0)

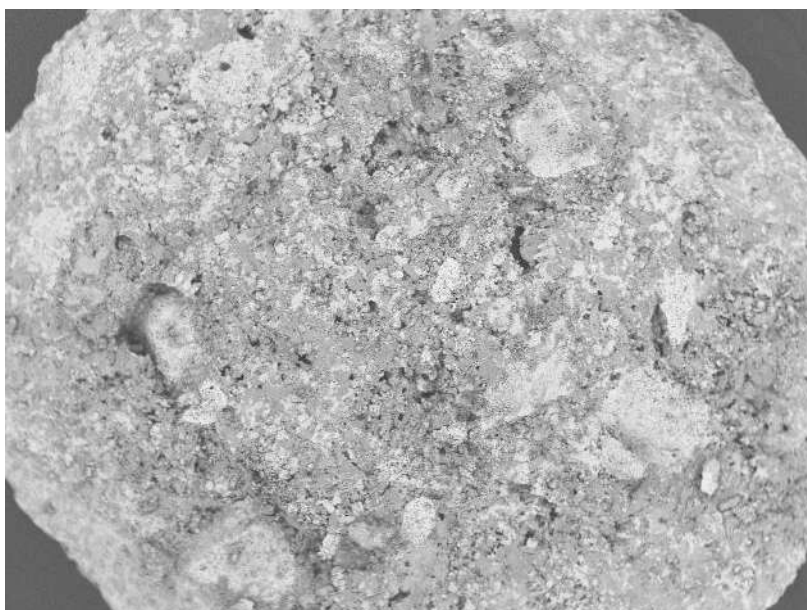


Рисунок 2.25 – Микрофотография скола гранулы NPK-удобрения марки 17:17:17  
(МО =1,3)

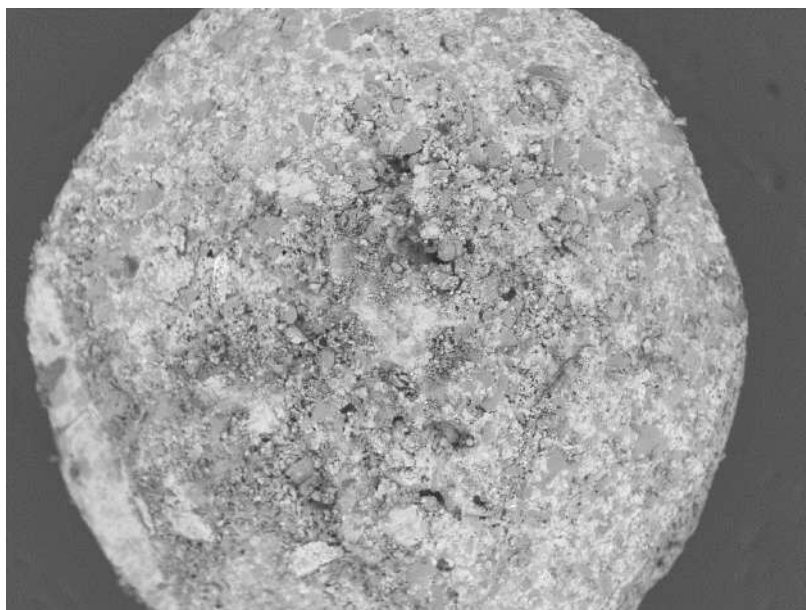


Рисунок 2.26 – Микрофотография скола гранулы NPK-удобрения марки 17:17:17 (МО =1,5)

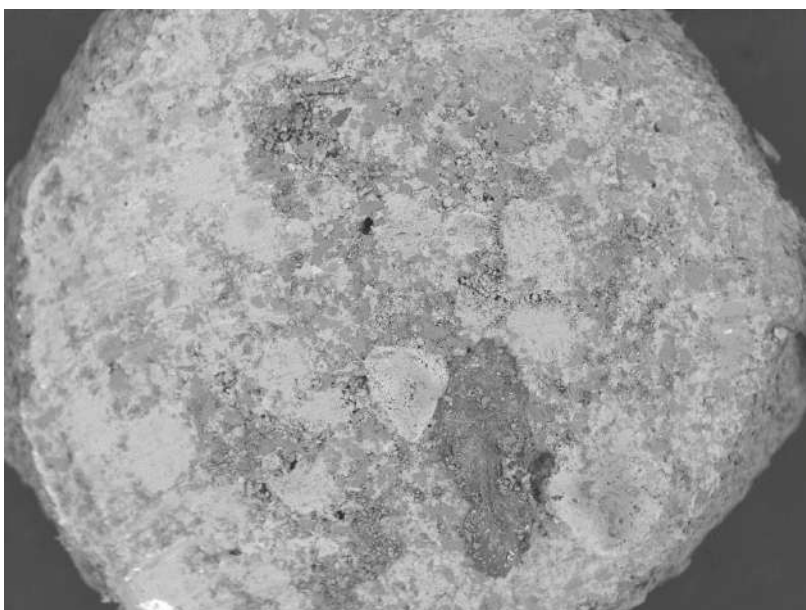


Рисунок 2.27 – Микрофотография скола гранулы NPK-удобрения марки 17:17:17 (МО =1,6)

Проведя сравнение микрофотографий, представленных на рисунках 2.24-2.27, можно отметить, что изменение степени нейтрализации в значительной степени влияет на формирование дисперсной структуры гранул удобрений. При этом у образцов удобрений марки 17:17:17, полученных при МО равном 1,3 и 1,6, отчетливо наблюдается более однородная, плотная и менее пористая структура, характер которой определяет качественные показатели удобрений, что хорошо

соотносится с данными по определению физико-механических свойств продуктов, описанными выше.

Необходимо принять во внимание, что дисперсная структура гранул не в последнюю очередь зависит от способа гранулирования удобрений, а не только от их состава, зависящего от соотношения исходных реагентов и химических превращений (см. раздел 2.2). Вне зависимости от способа получения гранула всегда представляет собой в различной мере пористый сrostок кристаллических элементов основных компонентов удобрения. Различают следующие типы структур гранул [31]:

$C_1$  – прилловая структура, формирующаяся из капель безводного расплава солей в процессе кристаллизации их в гравитационном режиме.

$C_2$  – пористая зернистая структура, представленная друзами более мелких частиц; она образуется, в основном, при окатывании увлажненной смеси.

$C_3$  – плотная зернистая структура, образующаяся при прессовании безводных порошков и (в некоторых случаях) при окатывании в барабане в многоретурном процессе.

$C_4$  – слоистая структура, которая формируется при распылении водных суспензий (пульп) на завесу мелкозернистого материала или в аппаратах кипящего слоя.

Далее было проведено рассмотрение дисперсной структуры гранул нитратсодержащих NPK-удобрений с соотношением  $N:P_2O_5:K_2O = 1:1:1$  и оценка полноты протекания конверсионных процессов между исходными компонентами. С применением инструментальных методов, указанных в разделе 2.1, получены микрофотографии, на которых изображены поверхность скола гранулы и распределение по ней основных элементов (азота, фосфора, калия, хлора и серы), входящих в состав удобрений. Для наглядности область средоточия конкретного элемента выделена соответствующим цветом: азот - голубым, фосфор - зеленым, калий - синим, хлор - красным, сера - желтым. Исследованы образцы гранул удобрений, полученных в производственных условиях на предприятиях РФ с применением различных технологических схем по гранулированию и сушке:

- башня приллирования;
- БГС;
- АГ-СБ.

Первый способ – это производство NPK-удобрений методом азотнокислотного разложения фосфатного сырья, где на конечных стадиях происходит смешение азотно-фосфатного плава (NP-плава) низкой влажности с ХК в скоростном смесителе и гранулирование в башне приллирования, блок-схема способа изображена на рисунке 2.28.

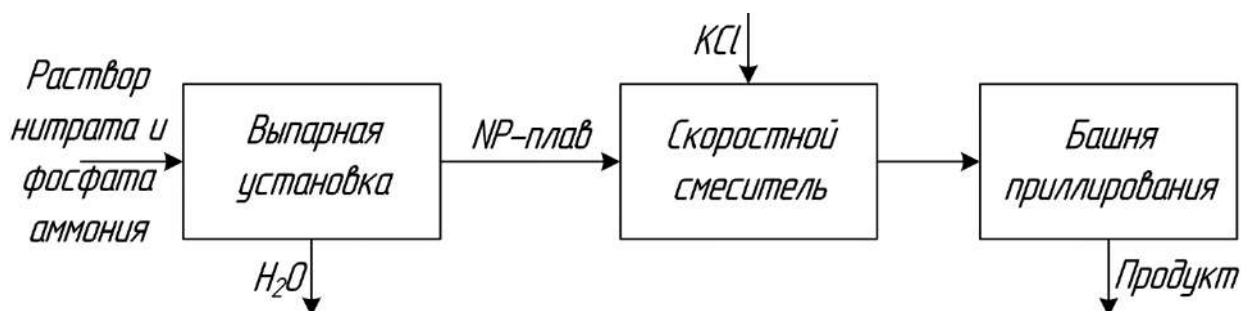


Рисунок 2.28 – Блок-схема получения NPK-удобрений методом приллирования

По второму способу ХК предварительно смешивается с раствором НА в первом емкостном реакторе каскада. Во втором емкостном реакторе каскада происходит нейтрализация СК и ЭФК аммиаком и смешение с суспензией, полученной в первом реакторе. Третий емкостной реактор каскада необходим для увеличения времени пребывания и, соответственно, более полного взаимодействия компонентов. Все емкостные реакторы снабжены перемешивающими устройствами, при этом общее время пребывания пульпы в каскаде составляет более 2 часов. Затем полученная пульпа подается на гранулирование и сушку в БГС, блок-схема способа изображена на рисунке 2.29.



Рисунок 2.29 – Блок-схема получения NPK-удобрений с гранулированием и сушкой в БГС



В третьем способе образование гранул происходит в АГ, в который подаются аммиачно-фосфатная пульпа (NP-пульпа), жидкий аммиак, ХК, СА, гранулированный НА и ретур, при этом достигается  $MO = 1,65-1,70$ . Далее полученная шихта высушивается в СБ, блок-схема способа изображена на рисунке 2.30.

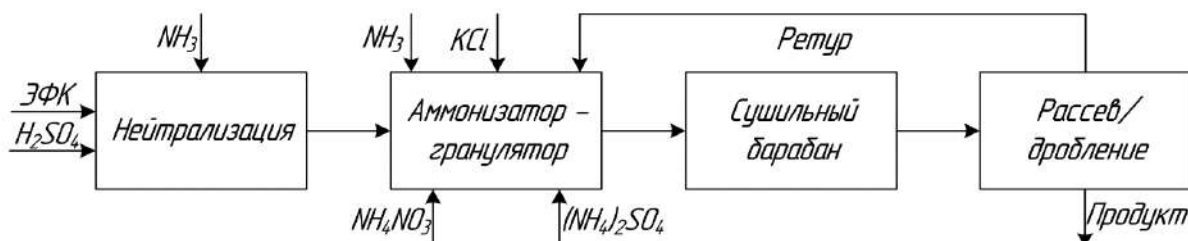


Рисунок 2.30 – Блок-схема получения NPK-удобрений с гранулированием в АГ и сушкой в СБ

После внедрения в 2019 году в эксплуатацию разработанного аппарата преднейтрализатора на участке № 2 ПМУ АО «Апатит» были проведены опытно-промышленные испытания по получению нитратсодержащих NPK-удобрений, упрощенная блок-схема процесса изображена на рисунке 2.31.

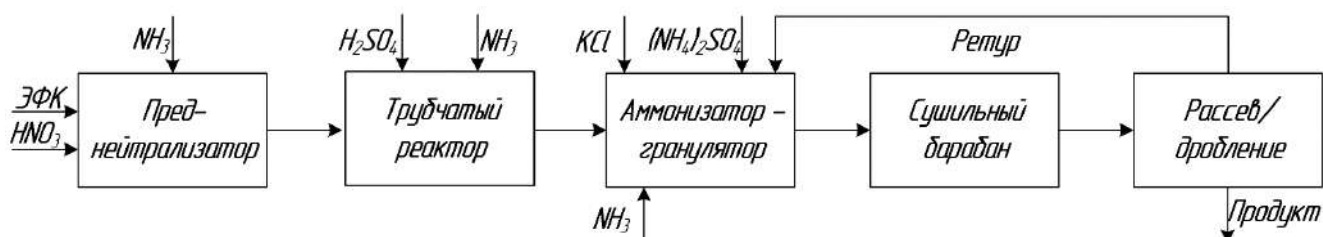


Рисунок 2.31 – Блок-схема получения NPK-удобрений с совместной нейтрализацией АК и ЭФК

Для сравнения также были проведены лабораторные опыты, в которых все сухие компоненты вносились в нейтрализованную азотно-фосфатную пульпу для растворения. При этом происходило практически полное растворение кристаллов СА и ХК. После растворения проводили упаривание и сушку в сушильном шкафу. Высушенную пульпу измельчали до фракции менее 0,5 мм и гранулировали в присутствии влаги на тарельчатом грануляторе, блок-схема способа изображена на рисунке 2.32.

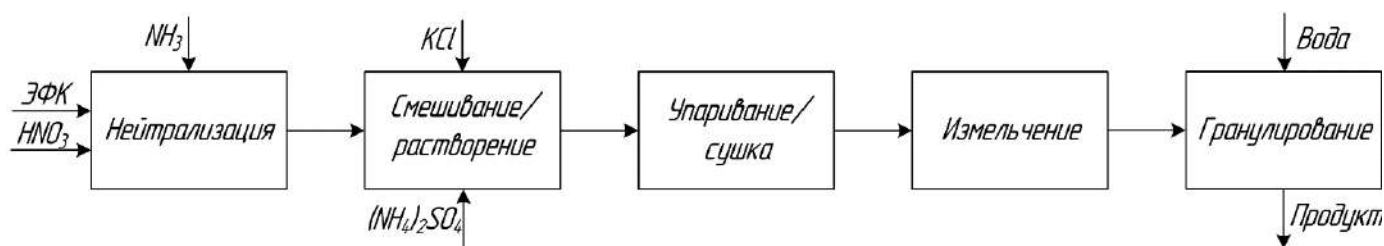


Рисунок 2.32 – Блок-схема получения NPK-удобрений в лабораторных условиях

Для всех исследуемых образцов были определены значения слеживаемости и статической прочности гранул.

На рисунке 2.33 приведены микрофотографии поверхности сколов гранул и распределение по ней элементов для образца NPK-удобрений, полученного по способу №1 с приллированием в башне.

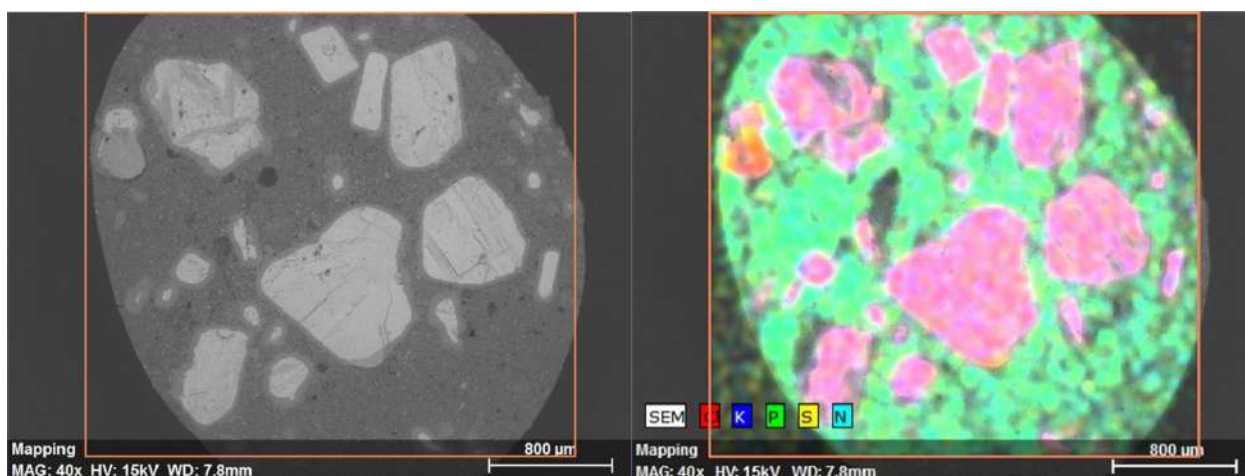


Рисунок 2.33 – Микрофотография поверхности скола гранулы и распределение по ней элементов для образца NPK-удобрения, полученного методом приллирования в башне

В изображенной на рисунке 2.33 прилловой структуре гранулы С<sub>1</sub> четко различимы внутренние полости и большое количество крупных кристаллов ХК, которые практически не взаимодействовали с компонентами плава.

На рисунке 2.34 приведены микрофотографии поверхности скола гранулы и распределение по ней элементов для образца NPK-удобрения, полученного по способу № 2 с гранулированием в БГС. Структура С<sub>4</sub> характеризуется плотно прилегающими концентрическими слоями с равномерным распределением элементов по поверхности скола. На поверхности скола также видно незначительное количество мелких кристаллов нерастворенного ХК, что,

вероятнее всего, свидетельствует о его лучшем растворении и более полном взаимодействии компонентов.

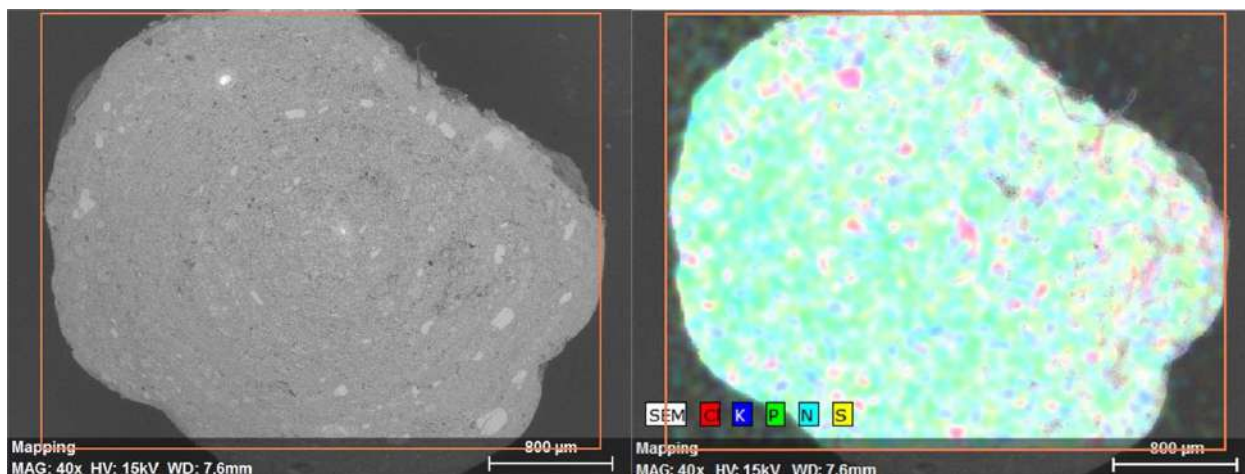


Рисунок 2.34 – Микрофотография поверхности скола гранулы и распределение по ней элементов для образца НРК-удобрения, полученного гранулированием и сушкой в БГС

На рисунке 2.35 приведены микрофотографии поверхности скола гранулы и распределение по ней элементов для образца НРК-удобрения, полученного с использованием схемы АГ-СБ. Плотная зернистая структура гранулы, изображенная на рисунке 2.35, представляет собой структуру  $C_3$ . На поверхности скола также видно некоторое количество кристаллов ХК и СА. При этом количество ХК значительно меньше, чем в гранулах, полученных по первому способу, и несколько больше, чем в гранулах, полученных по второму способу. Кроме того, на поверхности не видно нерастворенных прилл или частиц НА. Таким образом, в процессе получения удобрений, полученных с использованием схемы АГ-СБ, взаимодействие исходных компонентов протекает сравнительно в большей степени, чем по первому способу производства, и в несколько меньшей, чем по второму.

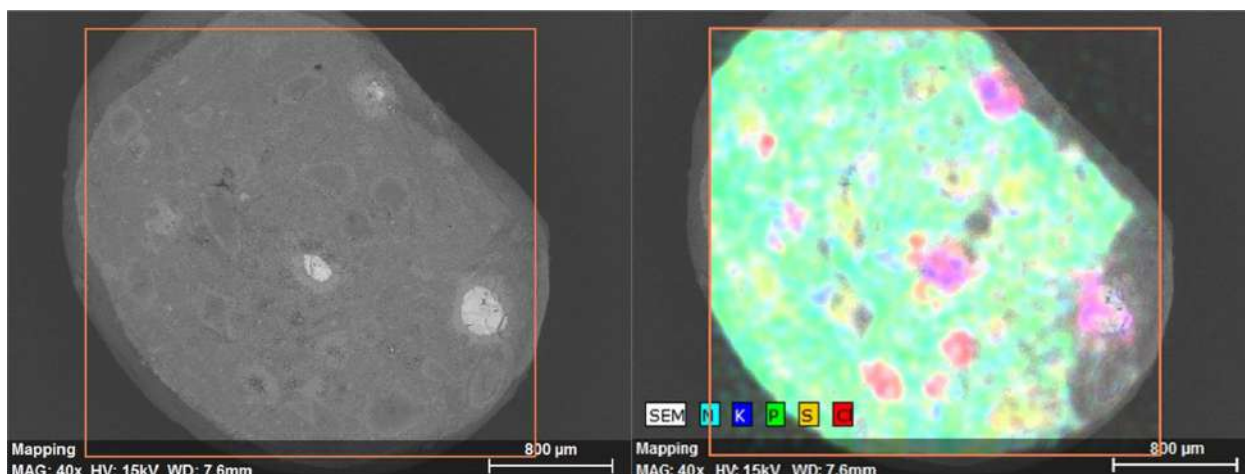


Рисунок 2.35 – Микрофотография поверхности скола гранулы и распределение по ней элементов для образца NPK-удобрения, полученного с использованием схемы АГ-СБ

На рисунке 2.36 приведены микрофотографии поверхности скола гранулы и распределение по ней элементов для образца NPK-удобрения, полученного с использованием схемы АГ-СБ и предложенного в работе преднейтрализатора.

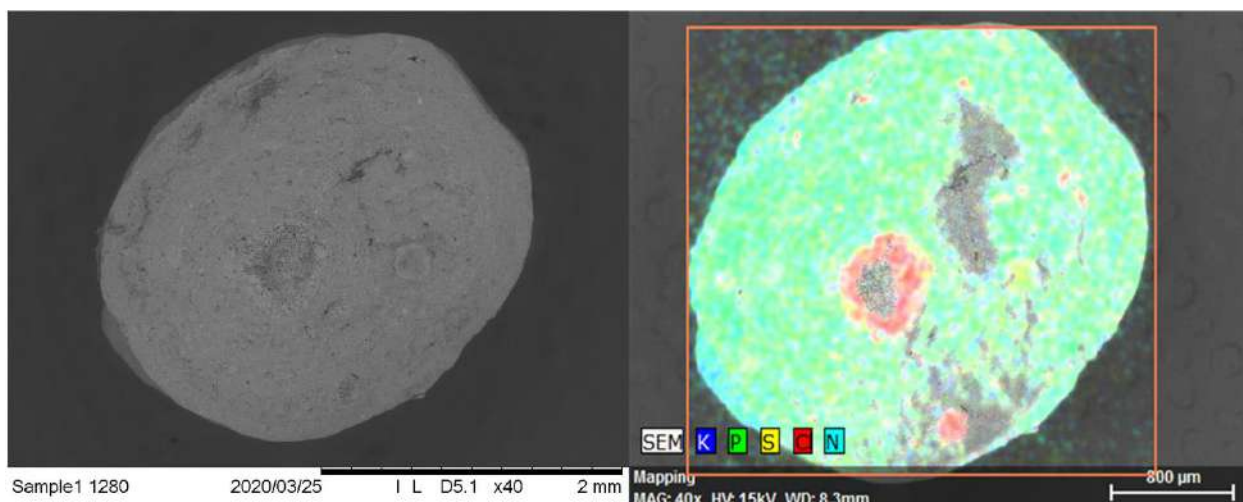


Рисунок 2.36 – Микрофотография поверхности скола гранулы и распределение по ней элементов для образца NPK-удобрения, полученного с использованием схемы АГ-СБ и преднейтрализатора

Дисперсная структура гранулы, изображенная на рисунке 2.36, представляет собой плотную структуру  $C_3$ . Поверхность скола выглядит практически однородной, однако благодаря изображению распределения по ней элементов можно определить наличие остатков кристалла ХК и равномерное распределение

СА. Отсюда следует, что по данному способу взаимодействие исходных компонентов протекает в достаточно высокой степени.

На рисунке 2.37 приведены микрофотографии поверхности скола гранулы и распределение по ней элементов для образца NPK-удобрения, полученного лабораторным путем.

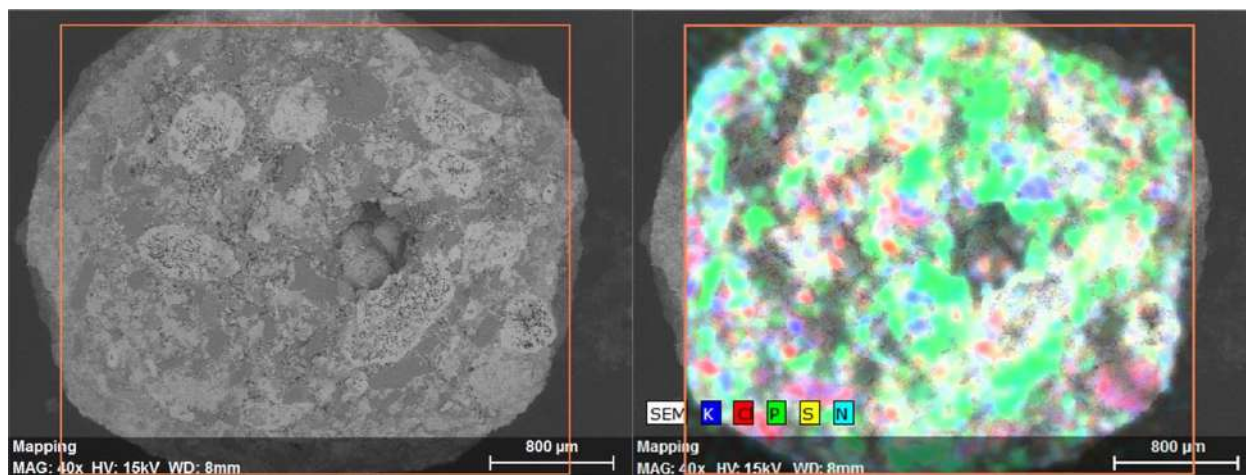


Рисунок 2.37 – Микрофотография поверхности скола гранулы и распределение по ней элементов для образца NPK-удобрения, полученного лабораторным путем

Структура гранулы, изображенная на рисунке 2.37, представляет собой структуру  $S_2$ , которая характеризуется высокой концентрацией крупных пор. При этом также следует обратить внимание на практическое отсутствие нерастворенных частиц ХК и СА, что свидетельствует о их полном растворении. В связи с данным фактом можно утверждать о максимальной степени взаимодействия исходных компонентов, в процессе получения данного удобрения.

По микрофотографиям, представленным на рисунках 2.33-2.37, есть возможность визуально (косвенно, по присутствию веществ) оценить степень протекания конверсионных взаимодействий с ХК. В способах производства NPK-удобрений, когда ХК вносится в ретур и смешивается с плавом или пульпой низкой влажности, обменные реакции происходят только на поверхности кристаллов, это дополнительно показано на рисунке 2.38, на котором изображено распределение интенсивности излучения калия и хлора в объёме гранулы.

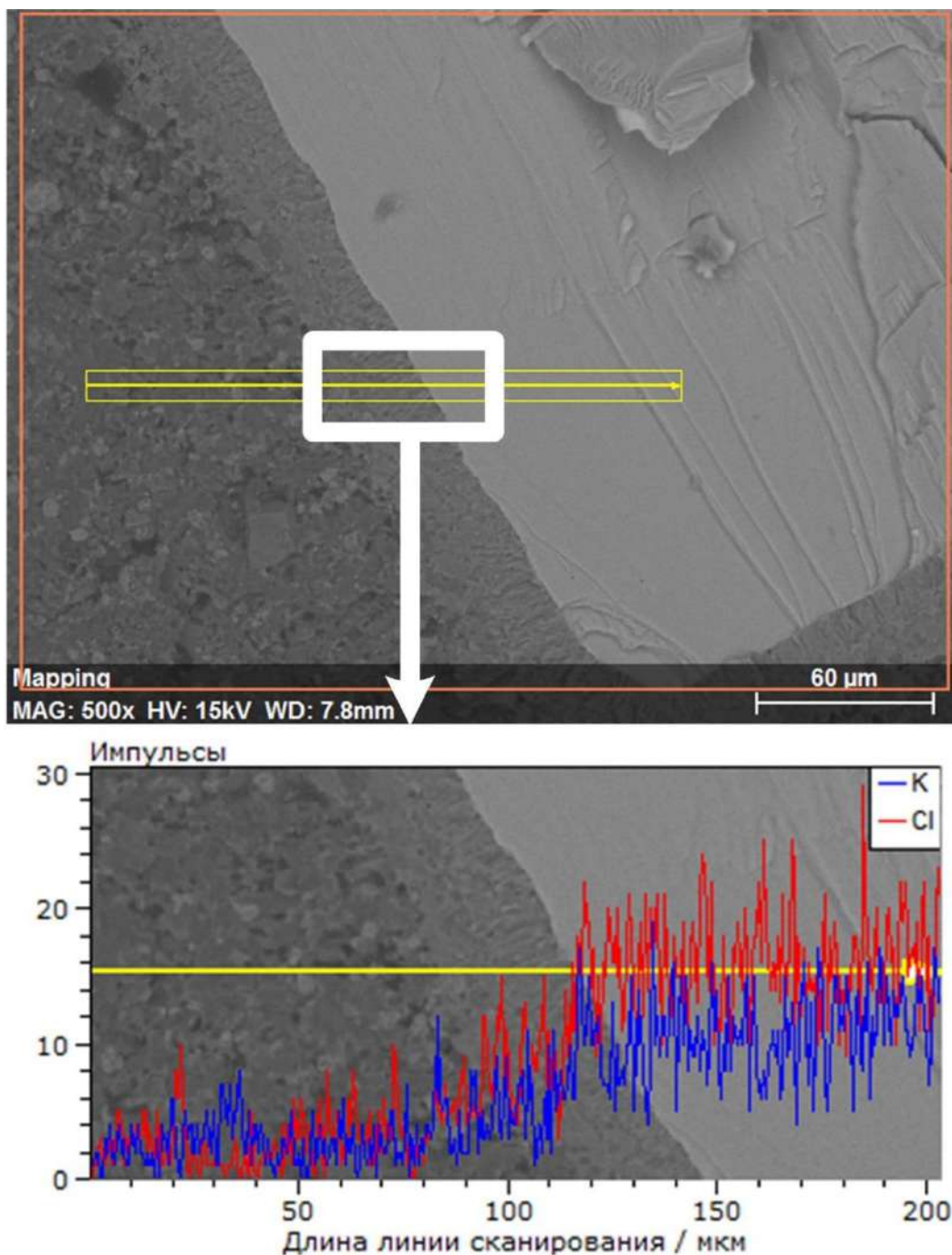


Рисунок 2.38 – Микрофотография скола гранулы образца NPK-удобрения с распределением интенсивности излучения калия и хлора на границе кристалла

В тоже время при смешении в каскаде реакторов с более влажной пульпой происходит растворение значительного количества ХК, приводящее к высокой степени взаимодействия исходных компонентов.

Результаты определения слеживаемости и статической прочности гранул образцов удобрений приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Физико-механические свойства образцов NPK-удобрений

Способ производства	Слеживаемость, $\sigma \cdot 10^{-2}$ , кПа	Статическая прочность гранул, P, МПа
Приллирование	2,25	6,79
БГС	0,99	12,83
АГ-СБ	1,88	7,10
Преднейтрализатор + АГ-СБ	1,81	7,87
Лабораторные условия	0,68	5,43

По результатам, представленным в таблице 2.5, наименьшую тенденцию к слеживаемости имеют образцы, в которых конверсионные взаимодействия протекают практически полностью (образцы, полученные по способу №2 и №5). Образцы гранул, содержащие в своем составе кристаллы ХК, напротив, более склонны к слеживаемости. Данные явления, вероятнее всего, связаны с изменением приповерхностного слоя гранул, происходящего благодаря протеканию реакций VIIIa и/или VIIIb (раздел 2.2) в процессе их производства, а также возможному продолжению незавершенных обменных реакций, что подтверждается литературными данными [31].

Помимо этого, образцы гранул, полученные по технологии с БГС, имеют значительно более высокую статическую по сравнению с другими прочность, что характерно для других продуктов, полученных этим способом.

Значения слеживаемости для удобрений, полученных по схеме АГ-СБ по сравнению с приллированными, несколько ниже, что может быть объяснено более высоким  $MO NH_3:H_3PO_4$  в продукте, и, следовательно, меньшим содержанием НА. Кроме того, известно, что ДАФ не вступает в обменные реакции с ХК [78]. Модернизация данной схемы, выполненная по результатам настоящей работы, позволила получить гранулы с относительно более высокой статической прочностью и несколько меньшей тенденцией к слеживаемости.

С целью изучения возможности улучшения физико-механических свойств нитратсодержащих NPK-удобрений были проведены исследования по внесению добавок, инициирующих управляемое структурообразование системы. Под этим термином следует понимать введение в систему такого агента, который

определенным образом влияет на пористую и дислокационную структуру материала, чем способствует улучшению характеристик продуктов [41].

По литературным данным известно об использовании в качестве структурообразующего агента добавки соединений магния в технологиях различных видов минеральных удобрений [25, 79-82]. Помимо этого, магний является необходимым элементом питания растений [82, 83].

Изучение влияния добавки соединений магния на физико-механические свойства гранулированных продуктов проводилось для образцов нитратсодержащих NPK-удобрений марок 15:15:15 и 16:16:16. Образцы удобрений были получены в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.1, с включением дополнительной стадии по внесению магнийсодержащей добавки, в качестве которой использовался порошок магнезитовый каустический ПМК-83. Добавку вносили в смесь кислот до начала нейтрализации газообразным аммиаком. Полученную смесь выдерживали при перемешивании в течение 30 мин. для обеспечения полноты протекания реакции. Норма внесения магнийсодержащей добавки составляла 4, 6 и 8 кг (MgO)/т готового продукта.

На рисунках 2.39 и 2.40 представлены графические зависимости статической прочности гранул для образцов удобрений марок 15:15:15 и 16:16:16 с различным содержанием MgO от влажности.



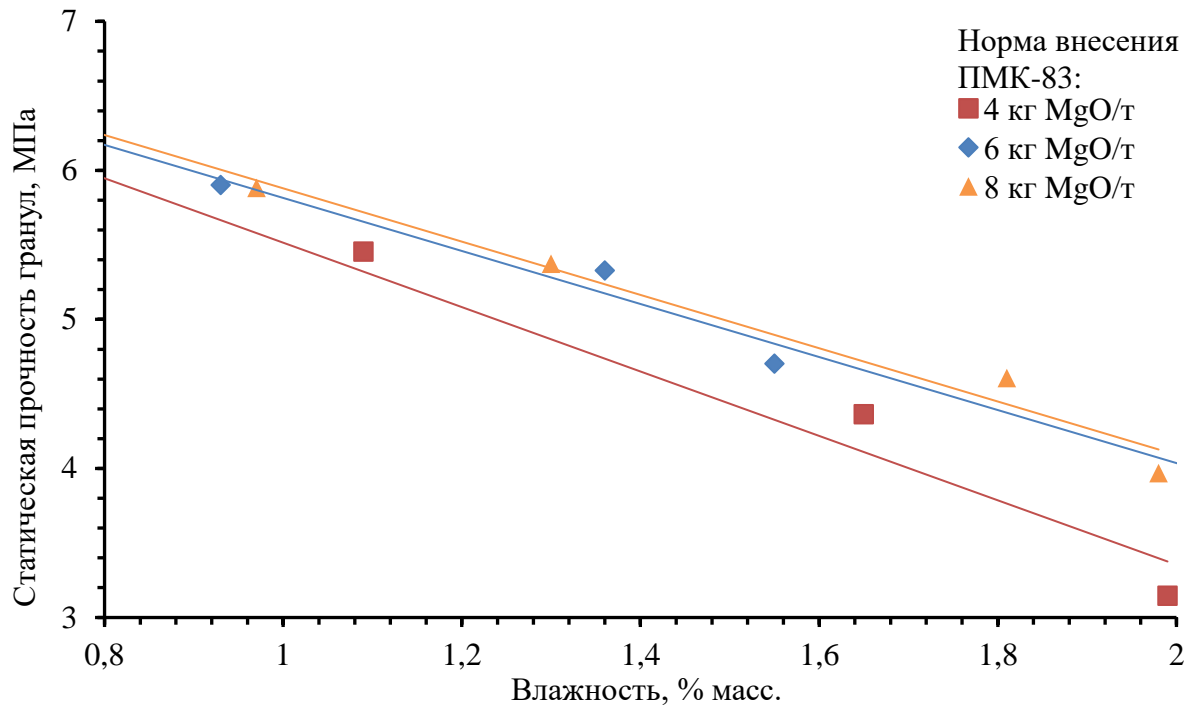


Рисунок 2.39 – Зависимость статической прочности гранул образцов удобрения марки 15:15:15 с различным содержанием MgO от влажности

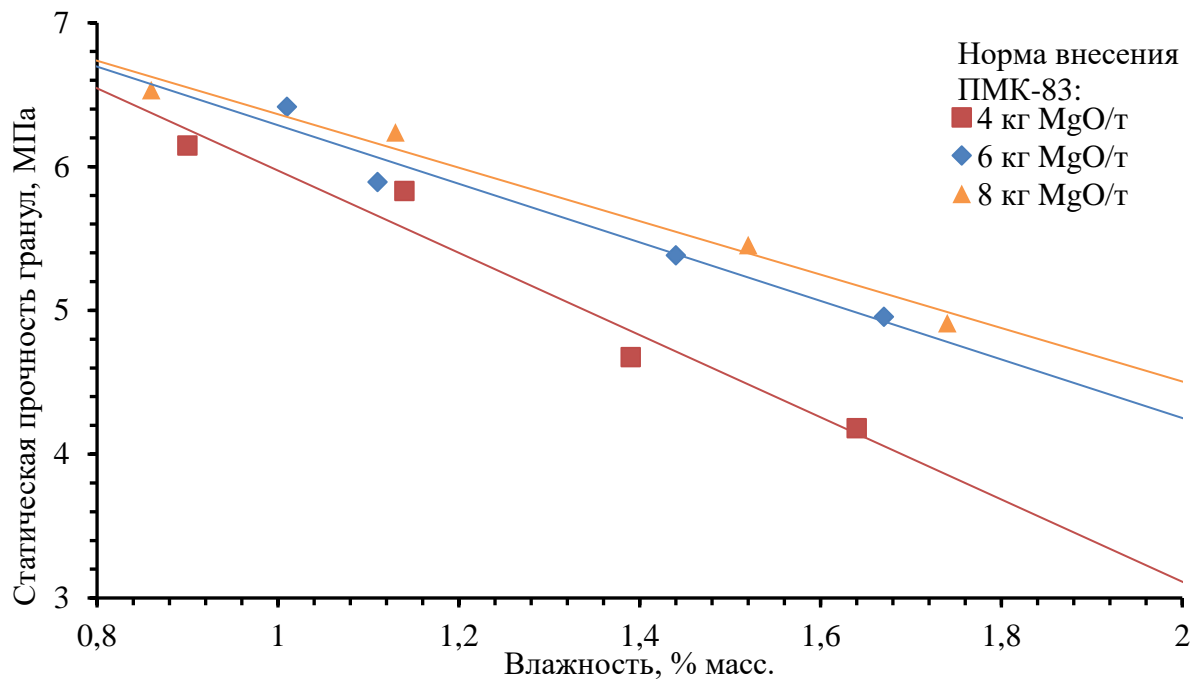


Рисунок 2.40 – Зависимость статической прочности гранул образцов удобрения марки 16:16:16 с различным содержанием MgO от влажности

По данным, представленным на рисунках 2.39 и 2.40, видно, что в обоих случаях с увеличением влажности статическая прочность гранул снижается. При увеличении содержания MgO в удобрениях снижение статической прочности гранул происходит менее интенсивно. На рисунке 2.41 представлены графические

зависимости статической прочности гранул образцов удобрений с влажностью равной 1% масс. от нормы внесения магниевой добавки.

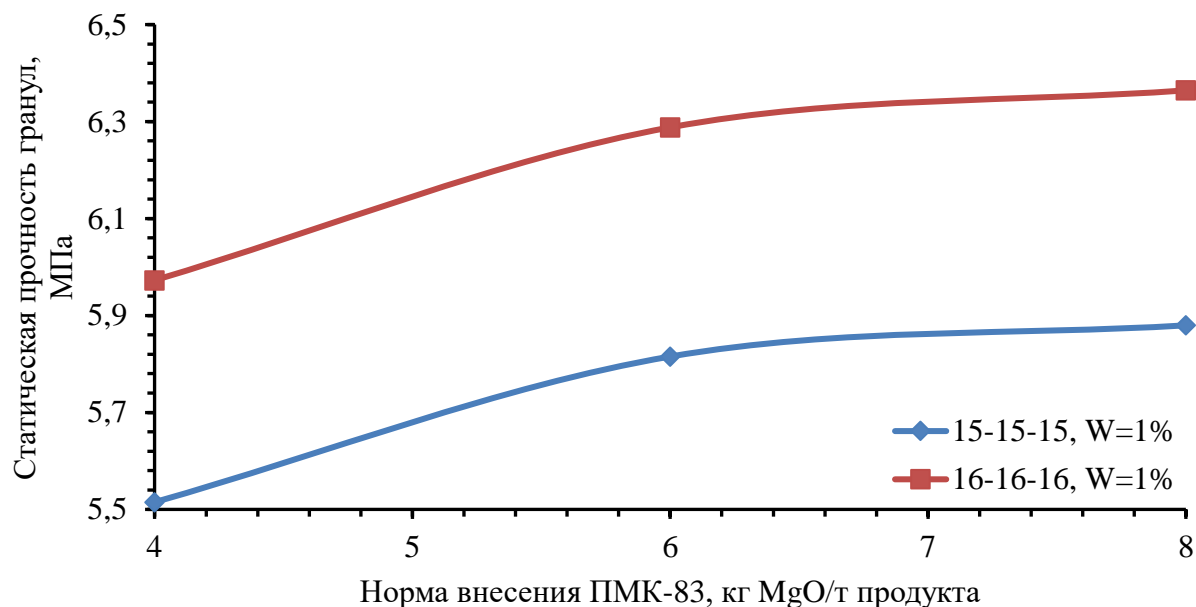


Рисунок 2.41 – Зависимость статической прочности гранул образцов удобрений марок 15:15:15 и 16:16:16 при влажности 1% масс. от нормы внесения магниевой добавки

По данным, представленным на рисунке 2.41, видно, что статическая прочность гранул резко увеличивается до значения нормы внесения ПМК-83, равной 6 кг MgO/т, затем наблюдается значительно менее интенсивное увеличение прочности. В связи с чем принята оптимальная норма внесения магниевой добавки на уровне не менее 6 кг MgO/т готовой продукции.

На рисунках 2.42 и 2.43 представлены графические зависимости слеживаемости гранул от влажности для образцов удобрений марок 15:15:15 и 16:16:16 с различным содержанием MgO.

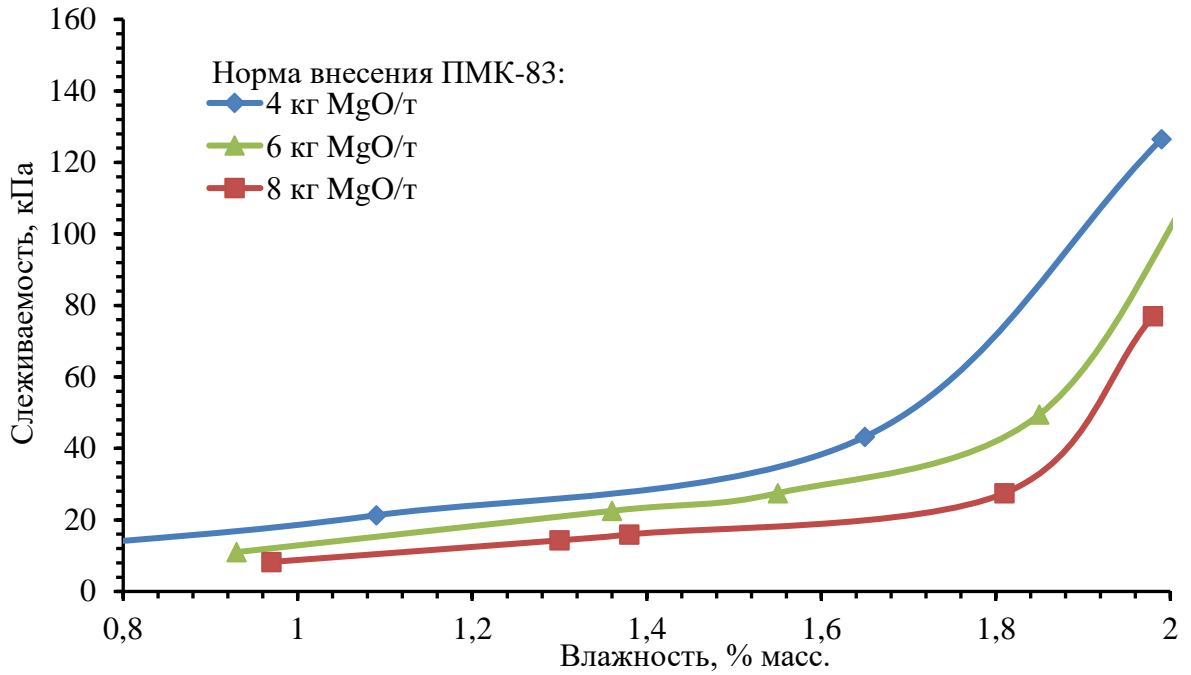


Рисунок 2.42 – Зависимость слеживаемости образцов удобрения марки 15:15:15 с различным содержанием MgO от влажности

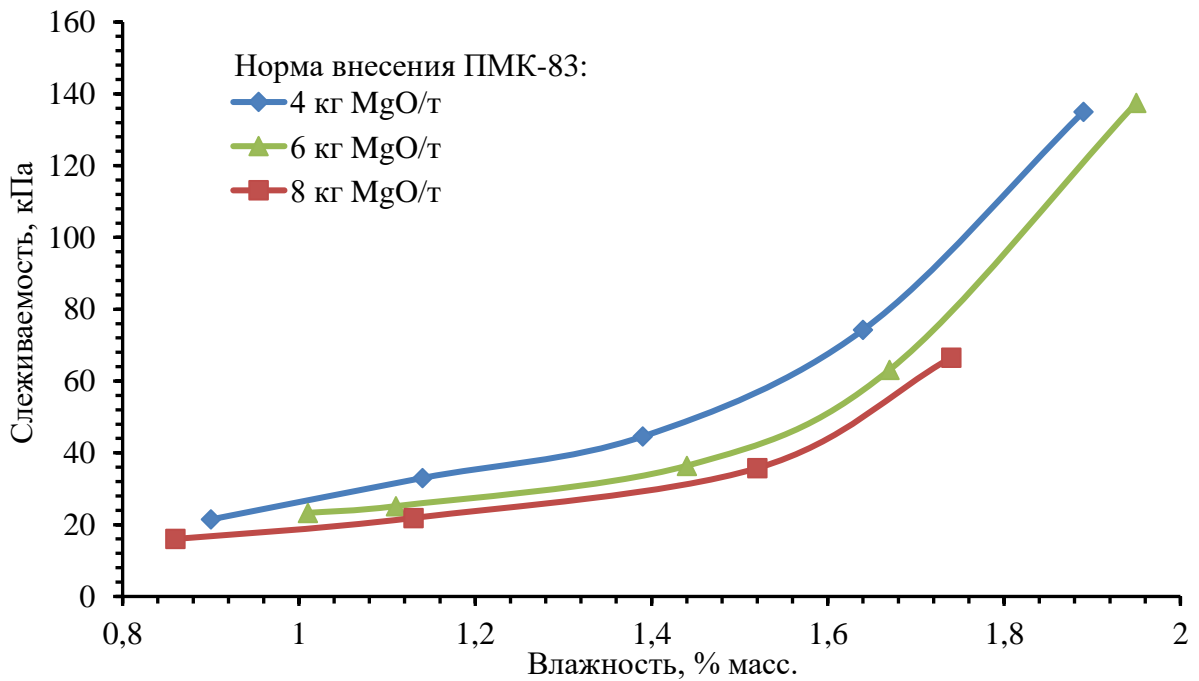


Рисунок 2.43 – Зависимость слеживаемости образцов удобрения марки 16:16:16 с различным содержанием MgO от влажности

По данным, представленным на рисунках 2.42 и 2.43, видно, что в обоих случаях с увеличением влажности увеличивается тенденция к слеживаемости для нитратсодержащих NPK-удобрений. При этом увеличение содержания MgO в удобрениях способствует снижению слеживаемости. На рисунке 2.44

представлены графические зависимости слеживаемости образцов удобрений с влажностью равной 1% масс. от нормы внесения магниевой добавки.

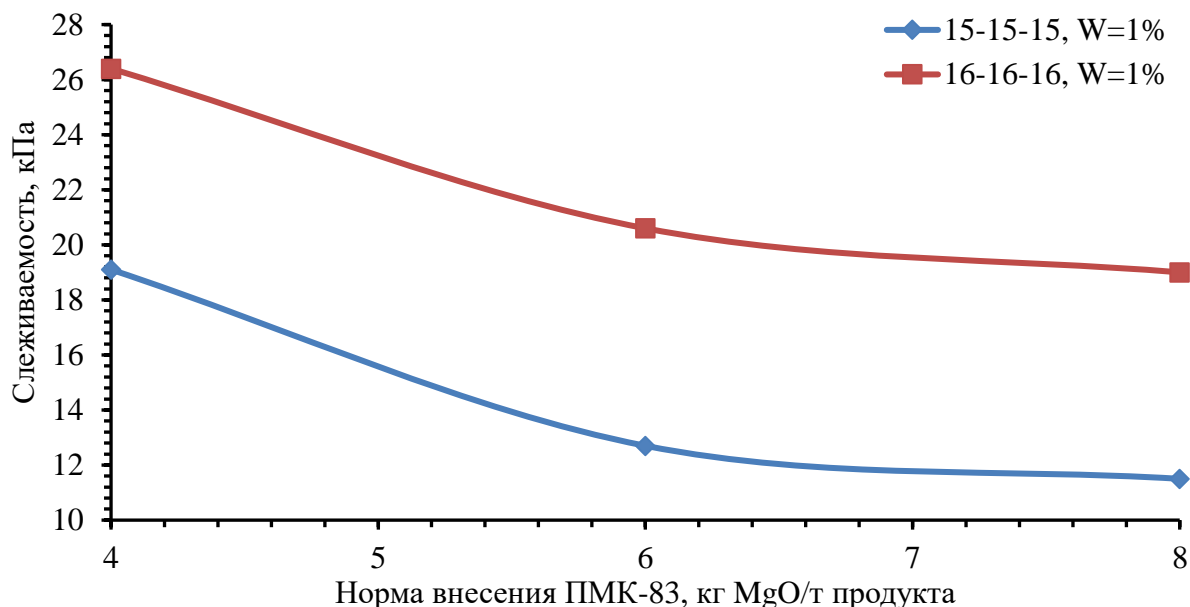


Рисунок 2.44 – Зависимость слеживаемости образцов удобрений марок 15:15:15 и 16:16:16 при влажности 1% масс. от нормы введения магниевой добавки

По данным, представленным на рисунке 2.44, видно, что при достижении нормы внесения магниевой добавки до значения 6 кг MgO/т готовой продукции, зависимость принимает более пологий характер и начинает снижаться менее значительно. Таким образом, для снижения тенденции к слеживаемости нитратсодержащих удобрений марок 15:15:15 и 16:16:16 следует применять внесение магниевой добавки в количестве не менее 6 кг MgO/т готовой продукции.

#### *Выводы по разделу 2.4:*

1. Показано, что свойства сложных гранулированных нитратсодержащих NPK-удобрений (гигроскопичность, слеживаемость, статическая прочность гранул) зависят как от химического состава, так и от структуры гранул исследованных образцов.

2. Изучены зависимости физико-химических и структурно-механических свойств нитратсодержащих NPK-удобрений различных марок от степени нейтрализации фосфорной кислоты, выраженной МО. Установлено, что оптимальными значениями МО в продукте являются 1,3 и 1,6.

3. Проведена косвенная оценка полноты протекания конверсионных реакций в нитратсодержащих НРК-удобрениях, полученных различными способами. В процессе получения удобрений, полученных с использованием схемы АГ-СБ, взаимодействие исходных компонентов протекает сравнительно в большей степени, чем по технологии приллирования, и в несколько меньшей, чем по технологии с БГС.

4. Показано отрицательное влияние неполного конверсионного взаимодействия исходных компонентов на статическую прочность и слеживаемость гранул. Установлено, что предварительное смешение СА, ХК и НА с НР-пульпой, при котором конверсионные взаимодействия полностью завершаются, позволяет получить НРК-удобрения менее склонные к слеживаемости и с более высокой статической прочностью гранул.

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

## 2.5. Исследование термохимических свойств нитратсодержащих NPK- и NP-удобрений

Соединения, входящие в состав комплексных удобрений и участвующие в технологическом процессе, могут оказывать различное влияние на разложение НА. Присутствие фосфатов аммония (МАФ и ДАФ) и СА повышают термическую устойчивость НА [84-86]. В то же время в присутствии СК, АК, соляной кислоты и хлорсодержащих соединений разложение НА значительно ускоряется [87-89]. В зависимости от вида выпускаемого удобрения и соотношения в нём питательных элементов содержание компонентов, способных ускорять или замедлять разложение НА, может быть различным и заранее оценить термические свойства полученного удобрения достаточно сложно.

В то же время вопрос термической устойчивости нитратсодержащих удобрений может быть определяющим при выборе технологического режима производства (в том числе и на стадии нейтрализации кислот).

Одним из возможных и наиболее простых путей повышения термической устойчивости комплексных нитратсодержащих удобрений является снижение содержания нитратного азота за счёт увеличения степени нейтрализации фосфорной кислоты, МО. Повышение МО, т.е. содержания  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , позволяет увеличить долю СА в удобрении, что также способствует росту его термической устойчивости. Таким образом, образцы удобрений готовились по принципу минимального содержания в них нитратной составляющей за счёт максимально возможной (в пределах марки) замены её на аммонийные формы -  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Изучение кинетики термического разложения проводили для образцов нитратсодержащего удобрения марки 22:11:11, полученных со степенью нейтрализации 1,04 и 1,71 моль/моль (образцы № 3 и 4, таблица 2.3). Выбор данной марки обусловлен тем, что для её получения требуется использование значительно большего количества НА по сравнению с другими марками NPK-удобрений. Исследование проводили методом микрокалориметрии (раздел 2.1) с расчётом адиабатического периода индукции, являющегося достаточно простым и

доступным способом оценки возможности теплового взрыва исследуемого продукта. Так как в этой методике нет отвода тепла, адиабатический период индукции не зависит от массы образца и условий теплоотвода, он является характеристикой рассматриваемого вещества или смеси веществ. Из-за слабого влияния ускорения процесса в теории теплового взрыва получено строгое количественное уравнение для расчета адиабатического периода индукции только для реакции нулевого порядка и считается, что изменения скорости реакции на последующих стадиях уже очень мало изменяют адиабатический период индукции [90]:

$$\tau_{\text{ад}} = (c_p/Q_0k_0)(RT_0^2/E)\exp(E/RT_0),$$

где  $c_p$  – теплоёмкость образца ( $\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ),  $Q_0$  – полная теплота процесса ( $\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}_{\text{обр}}$ ),  $k_0$  и  $E$  – предэкспонента ( $\text{с}^{-1}$ ) и энергия активации ( $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) реакции разложения,  $T_0$  – температура разложения (К),  $R = 8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  – универсальная газовая постоянная.

При  $(dQ/dt)_{t=0} = Q_0k_0\exp(-E/RT_0)$  вышеприведенное уравнение принимает вид:

$$\tau_{\text{ад}} = (RT_0^2/E)[c_p/(dQ/dt)_{t=0}].$$

Для определения теплоёмкостей исследуемых образцов использовали данные работы [88], принимая, что теплоёмкости обоих образцов практически равны. Величину теплоёмкости НА приняли в соответствии с данными [24]. Полученные значения величин  $\tau_{\text{ад}}$  представлены на рисунке 2.45 в виде графических зависимостей от температуры.

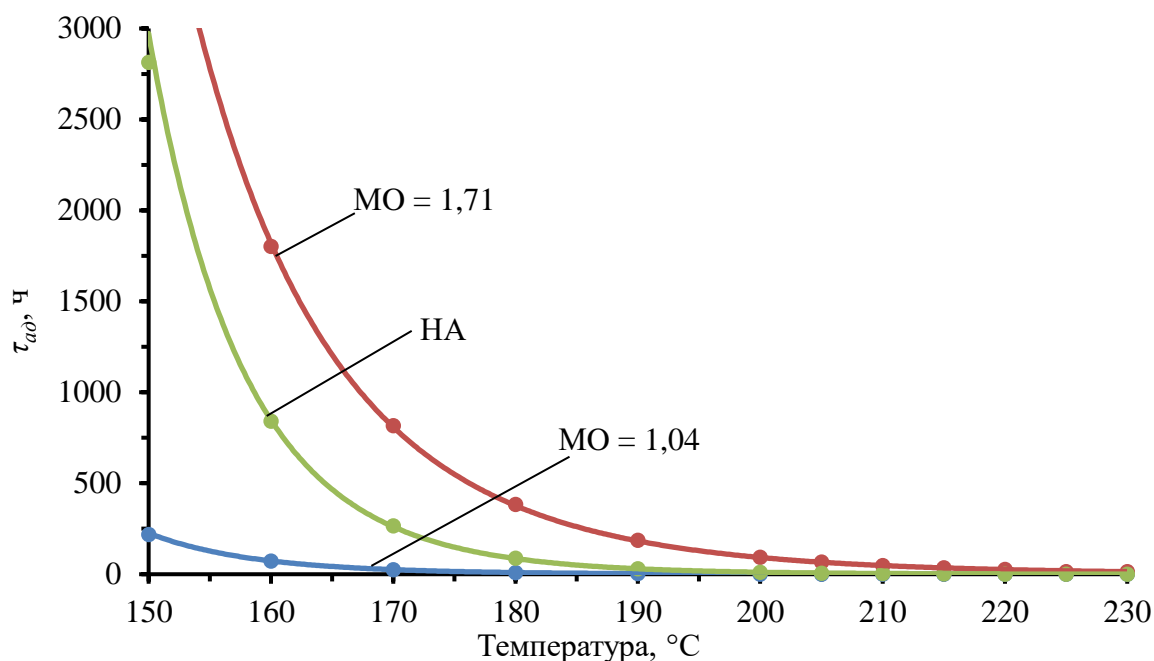


Рисунок 2.45 – Зависимость адиабатического периода индукции теплового взрыва (тад) от температуры для образцов NPK-удобрения марки 22:11:11 с МО=1,04, МО=1,71 и образца НА

По данным, представленным на рисунке 2.45, видно, что значения  $\tau_{ад}$  для образца с МО=1,04 значительно ниже, а образца с МО=1,71 выше, чем для образца НА. Значения  $\tau_{ад}$  при одинаковой начальной температуре можно рассматривать как характеристику относительной взрывоопасности вещества. Полученные данные свидетельствуют о потенциальной опасности теплового самовоспламенения образца удобрения, полученного с низкой степенью нейтрализации, при проведении технологических операций с ним при высоких температурах.

Далее проводили дифференциальный термический анализ образцов нитратсодержащих NPK- и NP-удобрений марок 22:11:11, 26:13:0 (образцы № 3, 4, 11 и 12, таблица 2.3).

На рисунках 2.46 и 2.47 представлены кривые дифференциально-термического (ДТА) и дифференциально-термогравиметрического (ДТГ) анализов образцов 26:13:0 и 22:11:11.



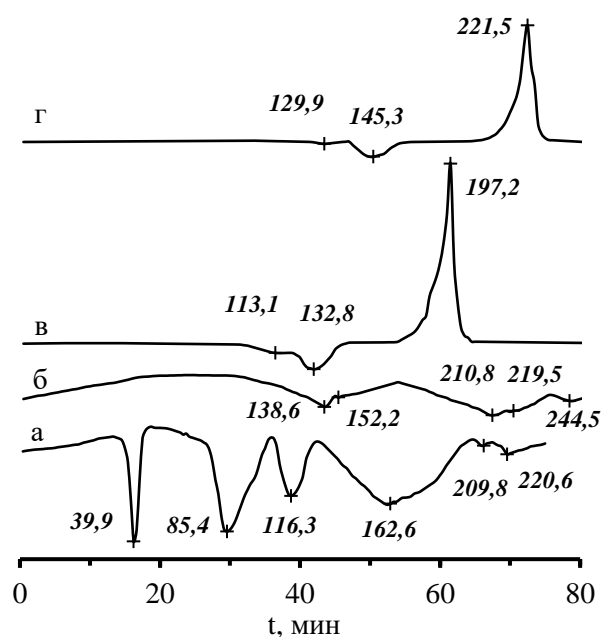


Рисунок. 2.46 – Кривые дифференциально-термического анализа: а – образец 11, б – образец 12, в – образец 3, г – образец 4; t – время

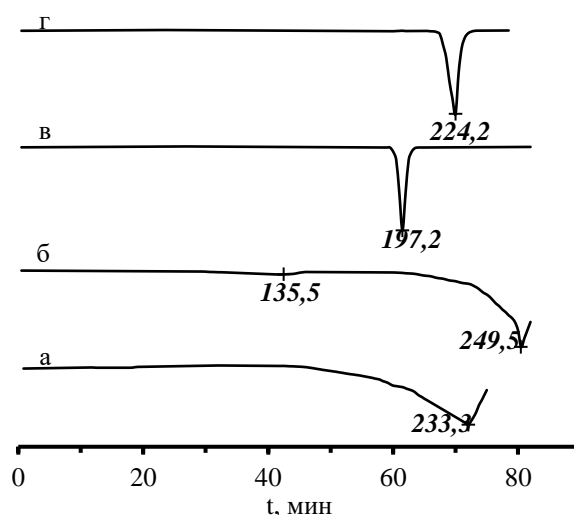


Рисунок 2.47 – Кривые дифференциально-термогравиметрического анализа: а – образец 11, б – образец 12, в – образец 3, г – образец 4; t – время

При нагревании образца 26:13:0 ( $MO=1,06$ ) на кривой ДТА наблюдаются пики, связанные со следующими явлениями: обратимые фазовые переходы модификаций  $NH_4NO_3$ : IV $\rightarrow$ III (39,9 °C); III $\rightarrow$ II (85,4 °C); II $\rightarrow$ I (116,3 °C); плавление образца (162,9 °C); поликонденсация  $NH_4H_2PO_4$  (209,8 °C); разложение  $NH_4NO_3$  (220,6 °C).

На кривой ДТА для образца 26:13:0 ( $MO=1,68$ ) отсутствуют пики, характерные для  $NH_4NO_3$ . Термическое разложение данного образца

характеризуется следующими процессами: разложение  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ( $138,6\text{ }^\circ\text{C}$ ); плавление и частичное разложение  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $152,2\text{ }^\circ\text{C}$ ); поликонденсация  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ( $210,8\text{ }^\circ\text{C}$ ); разложение  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $219,5\text{ }^\circ\text{C}$ ); разложение  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $244,5\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Согласно [91] термическое разложение соединений  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  протекает практически одинаково, поэтому для их установления был использован РФА (раздел 2.3).

Кривые ДТА для образцов 22:11:11 ( $\text{MO}=1,04$ ,  $\text{MO}=1,71$ ) характеризуются следующими пиками: распад твёрдого раствора  $(\text{NH}_4, \text{K})\text{NO}_3$  и частичное образование  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{KNO}_3$  (соответственно  $113,1$  и  $129,9\text{ }^\circ\text{C}$ ); обратимое фазовое превращение  $(\text{NH}_4, \text{K})\text{NO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{KNO}_3$  с образованием твёрдого раствора структуры III формы  $\text{KNO}_3$  ( $132,8$  и  $145,3\text{ }^\circ\text{C}$ ); экзотермическое разложение продукта, включающее разложение  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , поликонденсацию  $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$  ( $197,2\text{ }^\circ\text{C}$ ) и разложение  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  при  $\text{MO}=1,71$  ( $221,5\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Было исследовано также влияние степени нейтрализации фосфорной кислоты на термическую устойчивость азотно-фосфорно-калийного удобрения с соотношением питательных элементов  $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O} = 17:17:17$  с использованием методов термогравиметрии (ТГ), дифференциального термического анализа (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

На рисунке 2.48 представлены кривые ДСК исследуемых образцов с различным  $\text{MO}$ , а на рисунке 2.49 – кривые ДТГ для тех же образцов.

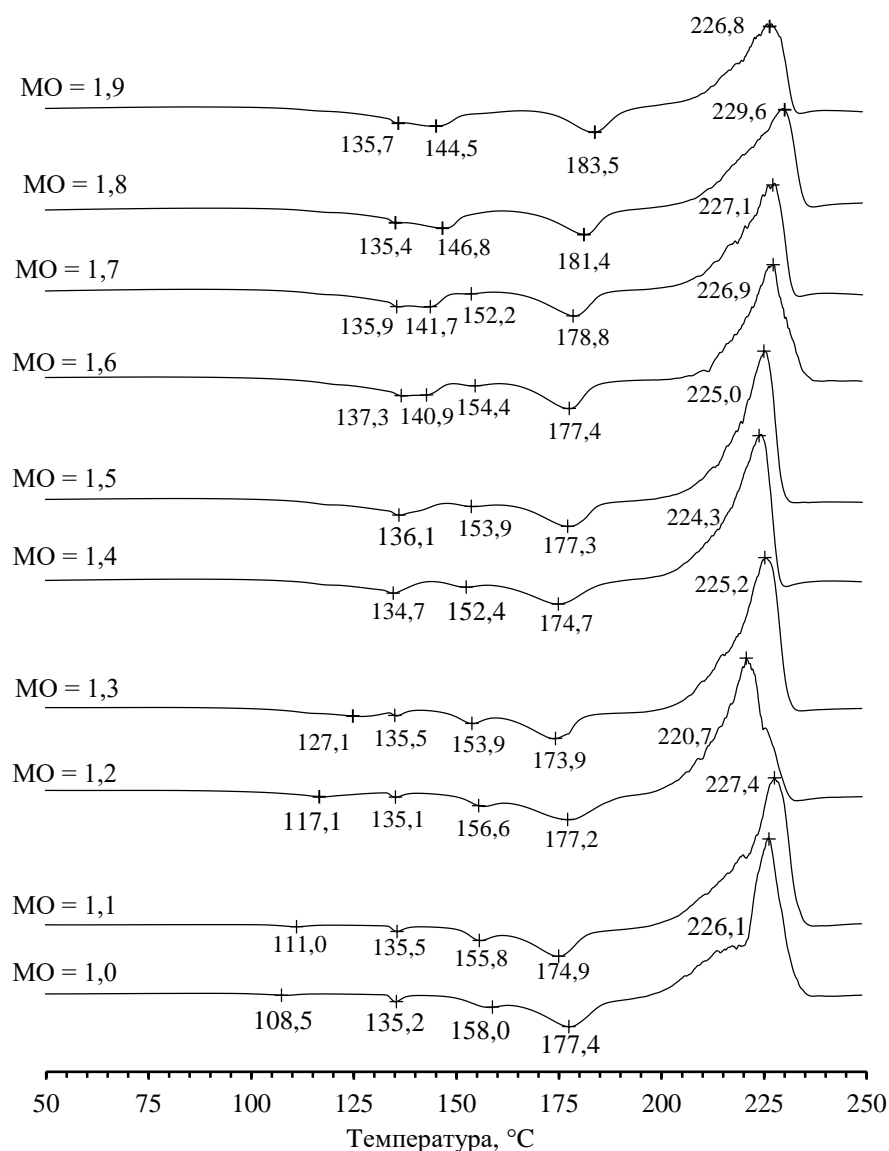


Рисунок 2.48 – Кривые ДСК исследуемых образцов нитратсодержащих НРК-удобрений с различным МО

Для образца при  $MO = 1,0$  первый пик на кривой ДСК наблюдается при  $108,5^{\circ}C$ , который соответствует разложению  $(NH_4)_2HPO_4$  по реакции:



$(NH_4)_2HPO_4$  термически малоустойчив [92], температура начала его разложения этого соединения может находиться в интервале от  $60$  до  $140^{\circ}C$  в зависимости от скорости нагрева. Присутствие  $(NH_4)_2HPO_4$  в образце при  $MO = 1,0$  связано с небольшим превышением заданной степени нейтрализации фосфорной кислоты при его получении. Из-за небольшого содержания  $(NH_4)_2HPO_4$  его разложение не проявляется на кривой ДТГ. Для образцов с более высоким МО, в

которых содержание  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  возрастает с увеличением МО, этот пик смещается в область более высоких температур, однако начало разложения остается практически без изменений.

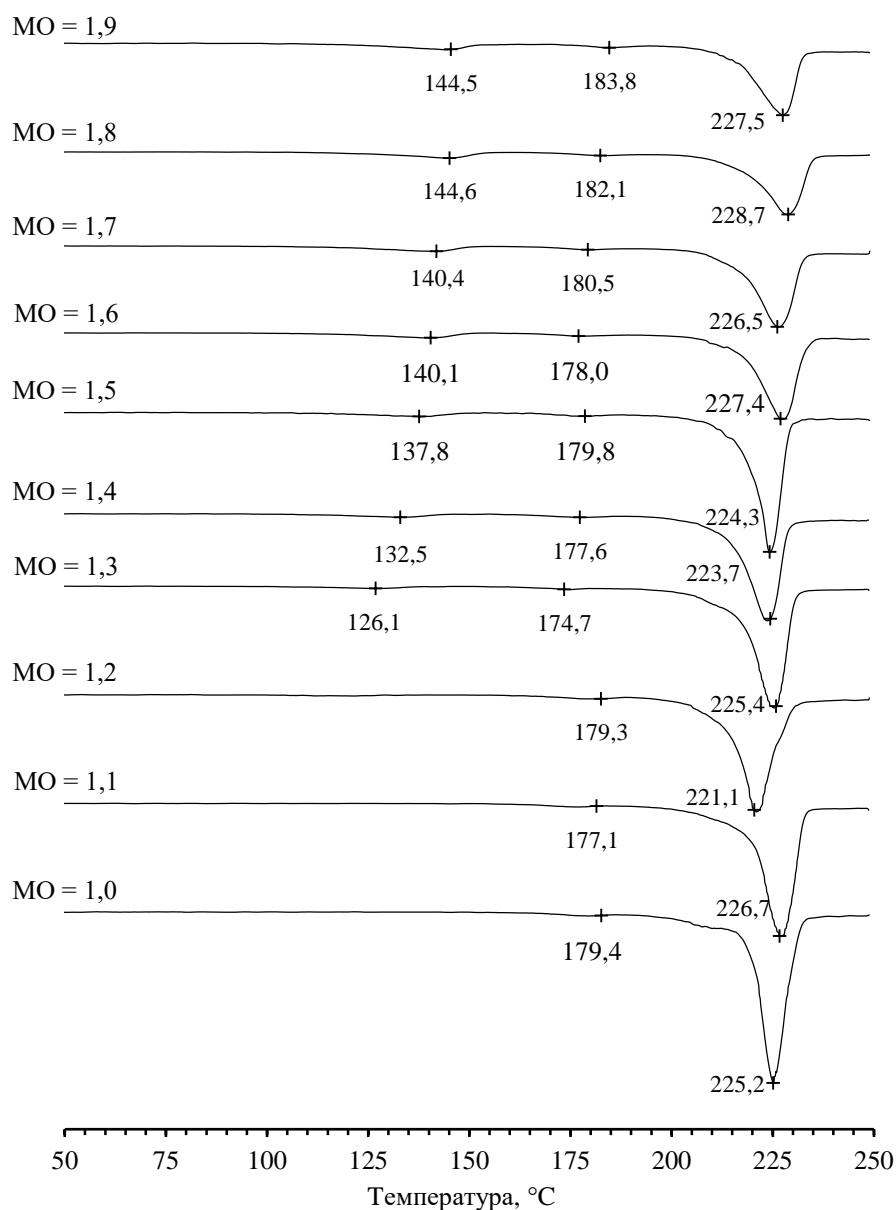


Рисунок 2.49 – Кривые ДТГ исследуемых образцов нитратсодержащих НРК-удобрений с различным МО

При дальнейшем нагревании происходит плавление образца. Для образцов при МО = 1,0, 1,1, 1,2 и 1,3 пик плавления на кривой ДСК составляет около 135 °С. При более высоком МО пик плавления совпадает с пиком разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .

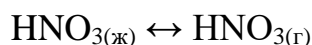
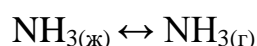
Далее происходит полиморфное превращение твёрдого раствора  $(\text{NH}_4, \text{K})\text{NO}_3$  в  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{KNO}_3$  [67]. Пики, связанные с этим превращением, находятся в

интервале 152,2-158,0 °С и отсутствуют только для образцов при МО = 1,8 и 1,9, что может быть связано с достаточно низким содержанием в их составе  $(\text{NH}_4, \text{K})\text{NO}_3$  для заметного протекания реакции.

Дальнейший нагрев приводит к появлению пика, связанного с поликонденсацией  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  с образованием различных видов полифосфатов, таких как  $\text{NH}_4\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\text{NH}_4\text{H}_4\text{P}_3\text{O}_{10}$  [93]. На представленных кривых ДСК пик поликонденсации  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  находится в интервале температур 173,9-183,5 °С, на кривых ДТГ – 174,7-183,8 °С.

При более высоких температурах происходит экзотермическое разложение НА хлорид-анионами.

Экзотермическому разложению предшествует термическая диссоциация НА на аммиак и АК, которые равновесно распределяются между газовой и конденсированной фазами:



Более подробно механизм разложения НА представлен в работах [94, 95]. Хлорид-анионы ускоряют разложение НА. В присутствии  $\text{Cl}^-$  изменяются реакционные пути образования  $\text{NH}_3\text{NO}_2^+$ , в результате снижается энергия активации процесса разложения. Предложено два механизма влияния  $\text{Cl}^-$  на разложение НА – радикальный (для безводного плава) [96] и ионный (для водного раствора) [97]. Принимая во внимание, что к моменту начала экзотермического разложения реакционная система представляет собой безводный плав наиболее вероятным является разложение по радикальному механизму. При разложении НА, ускоряемом хлорид-анионами, в газовую фазу происходит выделение  $\text{N}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$ . Анион  $\text{Cl}^-$  расходуется с образованием  $\text{HCl}$ , который также переходит в газовую фазу. Может происходить также выделение  $\text{Cl}_2$ , образующегося в результате рекомбинации радикалов хлора. Возможно выделение в газовую фазу и других

хлорсодержащих соединений в результате протекания побочных реакций (например,  $\text{NO}_2\text{Cl}$ ).

На рисунках 2.50 и 2.51 представлены полученные в работе зависимости количества выделяющегося тепла и потери массы в процессе экзотермического разложения НА от величины МО.

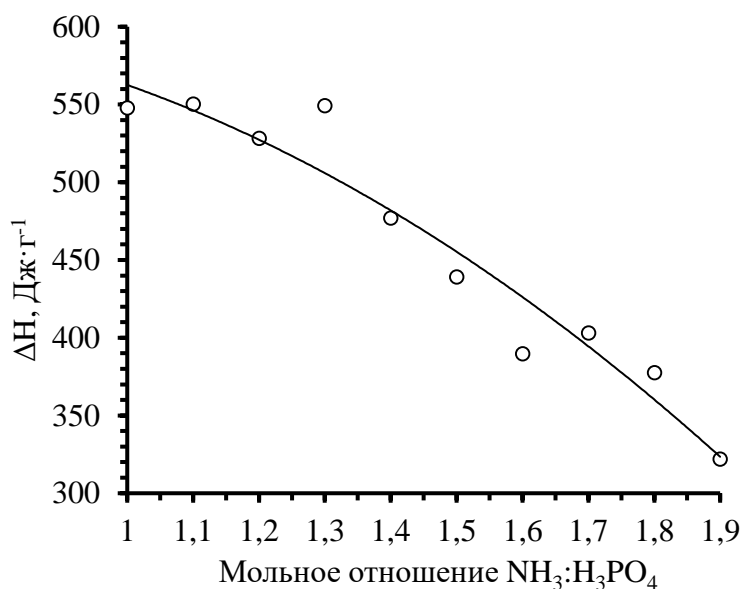


Рисунок 2.50 – Зависимость количества тепла  $\Delta H$ , выделяющегося в процессе экзотермического разложения исследуемых образцов, от МО

По имеющимся данным механизм разложения НА в NPK-удобрениях зависит от содержания и соотношения компонентов в реакционной системе, способных как ускорять, так и замедлять протекание процесса. Для уравновешенных марок удобрений при увеличении МО содержание НА и МАФ снижается, ДАФ и СА возрастает, хлора остается без изменений. К началу экзотермического разложения ДАФ полностью переходит в МАФ, а МАФ подвергается поликонденсации. Таким образом, следует полагать, что основными компонентами, оказывающими влияние, на экзотермическое разложение, являются СА и НА. Содержание СА в удобрении возрастает при увеличении МО, однако часть его взаимодействует с КСl с образованием твердого раствора  $(\text{NH}_4, \text{K})_2\text{SO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

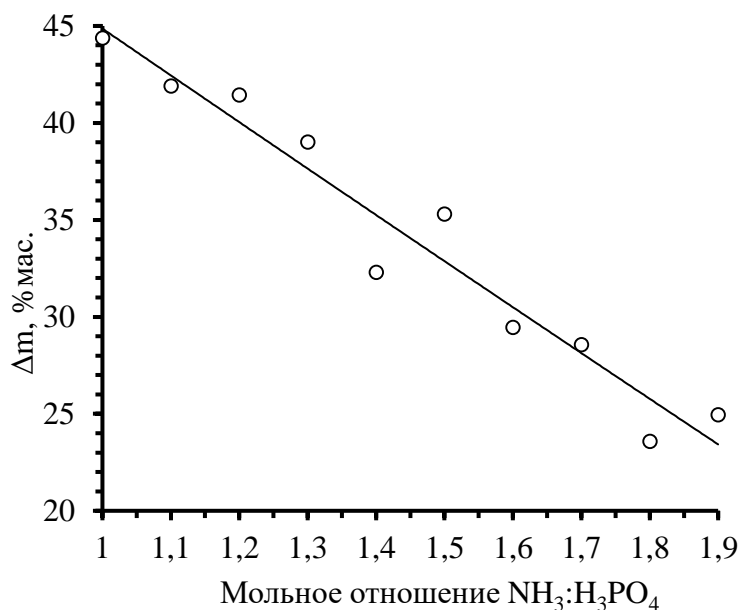


Рисунок 2.51 – Зависимость потери массы  $\Delta m$  в результате экзотермического разложения исследуемых образцов от МО

По данным, представленным на рисунках 2.50 и 2.51, видно, что при увеличении МО количество тепла и потеря массы в результате экзотермического разложения снижаются, при этом при увеличении МО от 1,0 до 1,9 обе величины снижаются примерно в 1,7 раза. Снижение количества выделяющегося тепла уменьшает вероятность возникновения самоподдерживающегося режима разложения удобрения в процессе его получения, хранения и транспортировки. Однако, работа с таким материалом по-прежнему требует строгого соблюдения мер пожаро- и взрывобезопасности. Снижение потери массы также свидетельствует о повышении термической стабильности удобрения и о снижении количества выделяющихся нитрозных и хлорсодержащих газов, характеризующихся токсичным воздействием на элементы биосферы и для которых требуется использование каталитической системы очистки.

*Выводы по разделу 2.5:*

1. С применением дифференциального автоматического калориметра изучена кинетика термического разложения комплексных азотно-фосфорно-калийных удобрений марки 22:11:11, полученных при нейтрализации фосфорной кислоты до МО = 1,04 и МО = 1,71. Установлено, что получение данного продукта

при более высокой степени нейтрализации фосфорной кислоты, то есть замены нитратной формы азота на аммонийную, позволяет значительно повысить его термическую устойчивость. При этом термическая стабильность образца, полученного при низкой степени нейтрализации, значительно ниже чем АС, что свидетельствует о потенциальной опасности теплового самовоспламенения данного образца.

2. С использованием методов ДТА и ДТГ исследован процесс и дано описание основных стадий термического разложения образцов нитратсодержащих NPK- и NP-удобрений марок 22:11:11, 26:13:0 с различной степенью нейтрализации.

3. Методами ТГ, ДТГ и ДСК изучена зависимость термической устойчивости комплексных NPK-удобрений марки 17:17:17 от степени нейтрализации фосфорной кислоты. Показано, что при нагревании образцов удобрений от 20 до 250°C наблюдаются следующие эффекты: разложение  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , плавление образца, превращение  $(\text{NH}_4, \text{K})\text{NO}_3$  в  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{KNO}_3$ , поликонденсация  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и экзотермическое разложение НА в присутствии хлорид-анионов.

4. Установлено, что количество выделяемого тепла и потеря массы в результате экзотермического разложения НА хлорид-анионами снижаются при увеличении МО. Так при росте МО от 1,0 до 1,9 количество выделяемого тепла и потеря массы уменьшаются приблизительно в 1,7 раза. Таким образом, удобрения, полученные при более высокой величине МО, являются термически более устойчивыми.



### **3. РАЗРАБОТКА И РЕАЛИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕКОМЕНДАЦИЙ**

На основании выполненных исследований сформулированы практические рекомендации, разработаны и выданы исходные данные для проектирования технологических мероприятий по производству гранулированных нитратсодержащих NP-, NPK-удобрений мощностью 900 тыс. т ф.м./год на Фосфорном комплексе АО «Апатит». В 2019 году на технологической системе № 3 участка №2 ПМУ АО «Апатит» внедрены аппарат ПН (преднейтрализатор) и новая схема двухстадийной нейтрализации.

#### **3.1. Принципиальная схема производства гранулированных нитратсодержащих NP-, NPK-удобрений**

К разрабатываемой технологической схеме предъявлялись следующие требования:

- высокая единичная мощность;
- универсальность (выпуск удобрений с широким диапазоном соотношений питательных веществ);
- отсутствие узла приготовления плава;
- возможность использования упаренной и неупаренной ЭФК;
- эффективная система очистки газов;
- отсутствие стоков.

Данным требованиям удовлетворяет реализации технологии по схеме с гранулированием в АГ и сушкой в СБ, приведенной в принципиальном представлении на рисунке 3.1.

Полный технологический цикл производства нитратсодержащих удобрений включает следующие стадии:

- нейтрализация аммиаком смеси ЭФК, азотной кислоты и абсорбционной жидкости в ПН;
- дополнительная нейтрализация смеси абсорбционной жидкости и СК аммиаком в трубчатых реакторах;

- доаммонизация и гранулирование шихты в АГ;
- сушка гранул в СБ;
- рассев высушенных гранул и дробление крупной фракции;
- охлаждение готового продукта в аппарате кипящего слоя;
- доохлаждение готового продукта в кондуктивном охладителе;
- кондиционирование и транспортировка продукта на склад.

Предусматривается также введение магнийсодержащей добавки и микроэлементов перед преднейтрализатором.

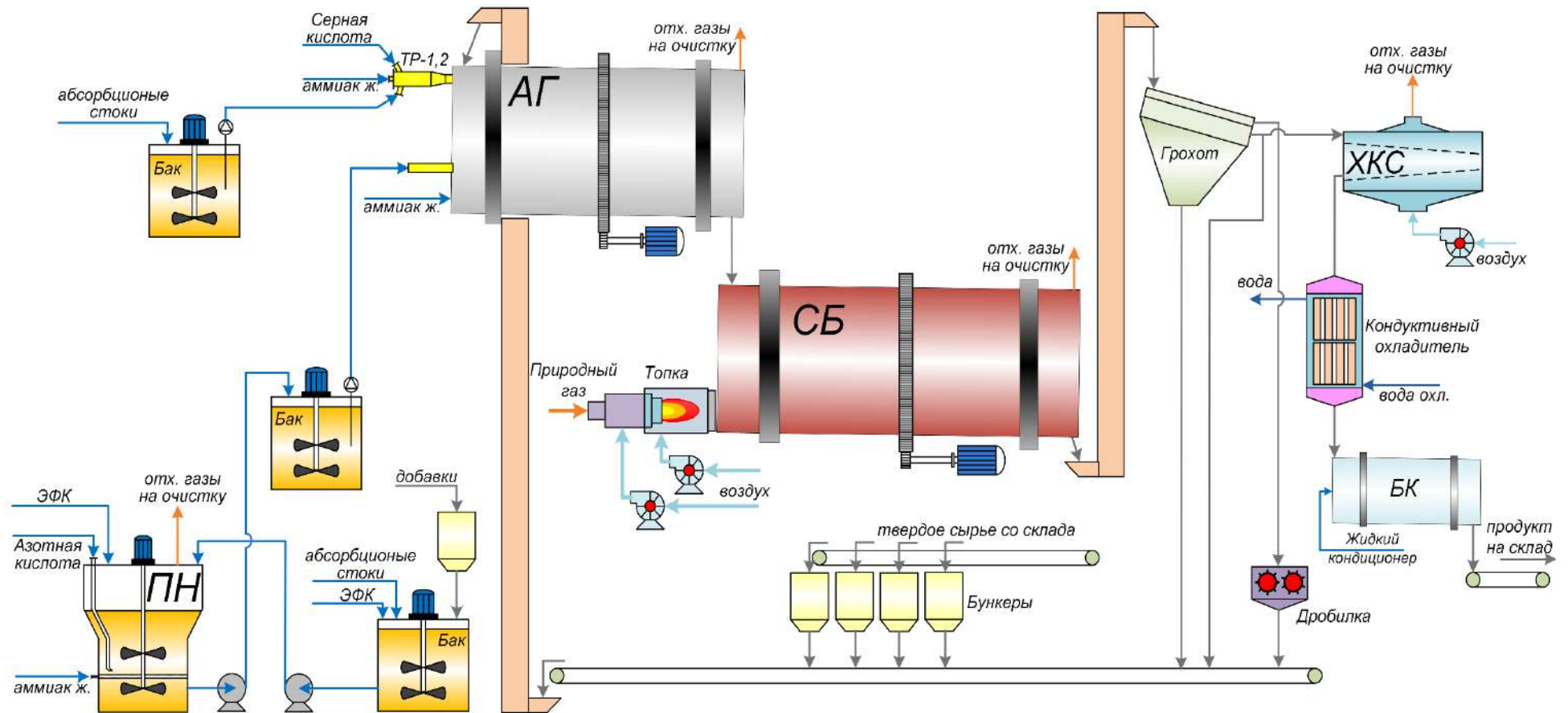


Рисунок 3.1 – Принципиальная технологическая схема производства гранулированных нитратсодержащих NP-, NPK-удобрений: ПН – преднейтрализатор; ТР – трубчатый реактор; АГ – аммонизатор-гранулятор; СБ – сушильный барабан; ХКС – холодильник кипящего слоя; БК – барабан-кондиционер, твердое сырье – ХК и СА.

### 3.2. Материальные и тепловые балансы основных стадий технологии

Завершающей стадией лабораторных исследований явились материальные и тепловые балансовые расчеты разрабатываемого процесса.

Состав ЭФК для расчета принят на основании результатов химического анализа образца ЭФК (раздел 2.1) и литературных данных [8-13]. С целью упрощения расчета материального баланса не учитывалось конверсионное взаимодействие между компонентами. Расчет выполнен с использованием программного обеспечения Microsoft Excel. Материальный баланс производства 1 тонны нитратсодержащего NPK-удобрения марки 16:16:16 с МО = 1,6 в продукте представлен в приложении Б (табл. Б1).

Тепловой баланс любого процесса может быть представлен в виде уравнения, связывающего приход и расход энергии в аппарате. Количество теплоты, поступающей и выходящей из аппарата с материалом, рассчитывают по формуле [98]:

$$Q = G \cdot c \cdot t,$$

где  $G$  – количество вещества,  $c$  – теплоемкость вещества,  $t$  – температура.

Расчеты тепловых эффектов химических реакций выполнялись с использованием уравнения Кирхгофа:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p^0 \cdot (T - 298)$$

где  $\Delta H_T^0$  – тепловой эффект реакции при заданной температуре,  $\Delta H_{298}^0$  – тепловой эффект реакции при стандартных условиях,  $\Delta C_p^0$  – изменение теплоемкости,  $T$  – температура.

Справочные данные тепловых эффектов химических реакций при стандартных условиях, теплоемкости веществ и значения коэффициентов уравнения  $C_p^0 = f(T)$  были взяты из литературных источников [99-102].

При расчете тепловых балансов из практики работы сходных производств принято допущение о количестве тепловых потерь равном 5%.

Тепловой баланс производства 1 тонны нитратсодержащего NPK-удобрения марки 16:16:16 с МО = 1,6 в продукте представлен в приложении Б (табл. Б2).

С использованием данных расчета материальных и тепловых балансов существует возможность определить основные показатели технологического процесса. В таблице 3.1 представлены показатели процесса производства нитратсодержащего NPK-удобрения марки 16:16:16 с МО = 1,6 в продукте.

Таблица 3.1 – Показатели процесса производства нитратсодержащего NPK-удобрения марки 16:16:16 с МО = 1,6 в продукте

Показатель	Значение
Абсорбционная жидкость	
Влажность, % масс.	55-60
Температура, °С	50
Нейтрализованная пульпа из ПН	
Влажность, % масс.	10
Температура, °С	120÷135
МО	1,4
Нейтрализованная пульпа из ТР	
Влажность, % масс.	20÷25
Температура, °С	150÷160
Шихта из АГ	
Влажность, % масс.	1,5÷2,0
Температура, °С	80÷100
Топочные газы в СБ	
Температура на входе, °С	200÷300
Температура на выходе, °С	80÷100
Высушенные гранулы	
Влажность, % масс.	0,6÷0,7
Температура, °С	80÷100
Охлажденные гранулы	
Температура, °С	40÷50
Продукт	
N <sub>общ</sub>	16,10
N <sub>амм</sub>	13,12
N <sub>нитр</sub>	2,98
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sub>общ</sub>	16,10
K <sub>2</sub> O	16,10
S	6,38

С использованием полученных данных была подготовлена Программа опытно-промышленных испытаний (приложение В) по отработке технологических режимов с подачей азотной кислоты в преднейтрализатор при выпуске NPK-

удобрений марок 15:15:15 16:16:16. В результате были произведены опытно-промышленные партии нитратсодержащих NPK-удобрений марки 16:16:16 по временной схеме с подвозом азотной кислоты в танк-контейнерах.

С целью расчета экономического эффекта от реализации нового производства были определены расходные коэффициенты сырья и энергоресурсов на основании данных материальных и тепловых балансов. В таблице 3.2 представлены себестоимости сырья и энергоресурсов, а также их расходные коэффициенты на выпуск 1 т удобрения марки 16:16:16 с  $MO=1,0$  и  $MO=1,6$ .

Таблица 3.2 – Себестоимости и расходные коэффициенты сырья и энергоресурсов

Наименование сырья и ресурсов	Себестоимость		Норма расхода		
			ед. изм.	Значение	
	Значение	изм.		( $MO=1,0$ )	( $MO=1,6$ )
Аммиак, 100% $NH_3$	руб/кг	8,45	кг/т	133,8	153,8
ЭФК, 100% $P_2O_5$	руб/кг	28,54	кг/т	162,7	162,7
Азотная кислота, 100% $HNO_3$	руб/кг	3,50	кг/т	199,9	126,1
Серная кислота, 100% $H_2SO_4$	руб/кг	0,72	кг/т	114,8	168,5
Сульфат аммония	руб/кг	6,58	кг/т	38,7	38,7
Хлористый калий, 62% $K_2O$	руб/кг	10,95	кг/т	262,4	262,4
Магнезит ПМК-83	руб/кг	11,80	кг/т	7,1	7,1
Кондиционирующая смесь	руб/кг	53,79	кг/т	4,5	4,5
Природный газ	руб/ тыс. $m^3/т$	4551,81	тыс. $m^3/т$	0,0113	0,0087
Электроэнергия	руб/ тыс. кВт·ч	3053,92	тыс. кВт·ч/т	0,08	0,08
Вода технологическая	руб/ $m^3$	12,95	$m^3/т$	0,197	0,197
Пар	руб/ Гка	984,00	Гка/т	0,072	—

При организации производства нитратсодержащих NPK-удобрений мощностью 900 тыс. тонн физической массы в год экономический эффект можно определить по следующей формуле:

$$E = (\sum s_i \cdot n_{i(MO=1,6)} - \sum s_i \cdot n_{i(MO=1,0)}) \cdot 900000 = 119733305,8 \text{ руб.},$$

где  $s_i$  и  $n_i$  – соответствующие значения себестоимости и расходных коэффициентов.

Таким образом экономический эффект от реализации производства удобрения марки 16:16:16 с  $MO=1,6$  в продукте составит 119,7 млн. руб. в год по сравнению с организацией аналогичного производства с  $MO=1,0$  в продукте.

Предлагаемая технология имеет следующие ключевые особенности, определяющие ее эффективность и экономическую целесообразность по сравнению с распространенными технологиями:

1. На первой стадии нейтрализации предусматривается совместная аммонизация смеси АК и ЭФК до мольного отношения  $NH_3:H_3PO_4 = 1,4 \div 1,5$  моль/моль и далее доаммонизация в трубчатых реакторах и в АГ до  $\approx 1,6 \div 1,7$  моль/моль. При этом проведение процесса аммонизации смеси АК и ЭФК при повышенных мольных отношениях исключает возможность протекания процесса самоускоряющегося разложения.

2. Исключение прямого смешивания потоков СК и АК предотвращает перегрев пульпы и термическое разложение НА.

3. Эффективное и более полное использование теплоты нейтрализации смеси кислот в аппарате ПН: в результате выделения тепла нейтрализации ЭФК и АК происходит интенсивное испарение необходимого количества воды для получения пульпы с низкой влажностью, сохраняющей при этом требуемую технологическую подвижность перед подачей на стадию гранулирования. С использованием данных расчета материальных и тепловых балансов установлено, что увеличение степени нейтрализации фосфорной кислоты с  $MO 1,0$  до  $1,6$  позволяет уменьшить удельный расход потребляемого природного газа на  $2,61 \text{ м}^3/\text{т}$  продукта при выпуске удобрения марки 16:16:16.

4. Повышение теплоты процесса нейтрализации кислот также способствует созданию более эффективной газоочистной системы благодаря увеличению количества серной кислоты, подаваемой на стадию нейтрализации возрастает кратность циркуляции абсорбционной жидкости и обеспечивается бессточность технологии.

5. Исключение отдельной стадии получения плава НА позволяет уменьшить удельный расход потребляемого пара на  $0,3 \text{ ГДж/тонну}$  продукта, снизить

удельные капитальные затраты на строительство на 254,93 млн. руб. (в соответствии с укрупненной оценкой стоимости организации узла приготовления плава, выполненной в АО «НИУИФ») и способствует созданию экологичного производства.

6. При организации производства удобрения марки 16:16:16 с  $MO = 1,6$  мощностью 900 тыс. т/год экономический эффект составит 119,7 млн. руб./год по сравнению с производством данной марки с  $MO=1,0$ .

7. Технологическая схема является гибкой и позволяет производить в случае необходимости различные марки NP-, NPS-, NPK-удобрений, в том числе без использования НА.

Помимо вышеуказанных технологических и экономических преимуществ выпуск нитратсодержащих NPK-удобрений с повышенным мольным отношением в продукте будет иметь следующие преимущества с точки зрения качественных показателей продукта:

- повышение термической стабильности, пожаро- и взрывобезопасности продуктов, содержащих НА;
- улучшение физико-механических свойств продуктов;
- в составе удобрений присутствует повышенное содержание серы за счет замещения части НА на СА.

Таким образом, разработанная оригинальная технология уравновешенных нитратсодержащих удобрений имеет ряд преимуществ по сравнению с распространенными технологиями с точки зрения безопасности проведения процесса, снижения удельных операционных издержек, снижения капитальных затрат на строительство, экологичности производства, а также обеспечивает получение продукта с улучшенными потребительскими свойствами.



## ВЫВОДЫ

1. Методами аналитической химии и рентгенофазового анализа установлены химический и фазовый составы многокомпонентной системы  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4\text{-KCl}$ . 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 введение НА значительно снижает вязкость аммофосфатных пульп, что можно связать с увеличением растворимости солей в системе. Напротив, введение в пульпы СА и ХК (для марки 16:16:16) приводит к увеличению вязкости за счёт некоторого снижения растворимости фосфатов и возрастания доли твердой фазы в пульпах. Показано снижение вязкости при изменении МО от 1,0 до 1,4, что связано с ростом растворимости смеси фосфатов аммония.

3. С помощью методов сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлено, что предварительное смешение СА, ХК и НА с НР-пульпой, при котором конверсионные взаимодействия полностью завершаются, позволяет снизить слеживаемость НРК-удобрения и повысить статическую прочность гранул.

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

5. С применением дифференциального автоматического калориметра изучена кинетика термического разложения образцов удобрений марки 22:11:11, при различном МО с расчётом адиабатического периода индукции. Установлено, что по сравнению с чистой АС термическая устойчивость образца с МО = 1,71 в ~1,5 раза выше, а образца с МО = 1,04 в 12,8 раз ниже, что свидетельствует о потенциальной опасности термического самовоспламенения данного образца.

6. Методами ДТА и ДТГ исследовано термическое разложения образцов удобрений марок 22:11:11, 26:13:0 с различным МО. Методами ТГ, ДТГ и ДСК изучена зависимость термической устойчивости удобрения марки 17:17:17 от МО. Разработаны практические рекомендации по безопасному ведению процесса и обращению с продуктами различных марок.

7. Разработаны и выданы исходные данные для проектирования нового производства NP-, NPK-удобрений мощностью 900 тыс. т/год. По выполненной экономической оценке, реализация данной технологии позволяет снизить расход природного газа, технологического пара и капитальные затраты по сравнению с существующими производствами. При производстве удобрения марки 16:16:16 мощностью 900 тыс. т/год экономический эффект составит 119,7 млн. руб./год. На АО «Апатит» внедрены аппарат преднейтрализатор и новая схема двухстадийной нейтрализации.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Лапа В.В. Система применения удобрений: учебное пособие для студентов учреждений высшего образования по специальностям «Агрохимия и почвоведение», «Защита растений и карантин» / В.В. Лапа; ГГАУ – Гродно: ГГАУ, 2011. – 418 с. – ISBN 978-985-537-001-8.
2. Минеев В.Г. Комплексные удобрения: справ. пособие / В.Г. Минеев, В.П. Грызлова, Р.И. Синдяшкина [и др.] – Москва: Агропромиздат, 1986. – 252 с. – ISBN (В пер.).
3. Grant Roberts. Ca-Mg-S fertilization to improve nitrogen efficiency // Value Added Fertilizer Summit Asia 2019. – Bangkok, 26–27 Feb 2019 (устный доклад).
4. Минеев В.Г. Агрохимия: учебник / В.Г. Минеев. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: МГУ, Колосс, 2004. – 720 с. – ISBN 5-211-00937-1.
5. Лапушкин В.М. Современное состояние и перспективы развития применения минеральных удобрений в России / В.М. Лапушкин, С.П. Торшин, В.В. Кидин // Современные тенденции в производстве и применении фосфорсодержащих удобрений и неорганических кислот. – Москва: НИУИФ, 2015. С. 61. – ISBN 978-5-988801-055-5.
6. Бабкин В.В. Фосфорные удобрения России / В.В. Бабкин, А.А. Бродский. – Москва: ТОО Агрохим-принт, 1995. – 464 с.
7. Дмитриевский Б.А. Свойства, получение и применение минеральных удобрений: учебное пособие / Б.А. Дмитриевский. – Санкт-Петербург: Проспект Науки, 2017. – 328 с. – ISBN 978-5-903090-84-6.
8. Кононов А.В. Основы технологии комплексных удобрений / А.В. Кононов, В.Н. Стерлин, Л.И. Евдокимова. – Москва: Химия, 1988. – 320 с.
9. Соколовский А.А. Технология минеральных удобрений и кислот: учебник для химико-технологических техникумов / А.А. Соколовский, Е. В. Яшке. – Москва: Химия, 1971. – 456 с.
10. Кармышов В.Ф. Химическая переработка фосфоритов / В.Ф. Кармышов. – Москва: Химия, 1983. – 304 с.

11. Технология минеральных удобрений: учебное пособие / И.А. Петропавловский, Б.А. Дмитриевский, Б.В. Левин, И.А. Почиталкина. – Санкт-Петербург: Проспект Науки, 2018. – 312 с. – ISBN 978-5-905109-63-7.
12. Эвенчик С.Д. Технология фосфорных удобрений / С.Д. Эвенчик, А.А. Бродский. – Москва: Химия, 1987. – 464 с.
13. Кочетков В.Н. Технология комплексных удобрений / В.Н. Кочетков. – Москва: Химия, 1971. – 200 с.
14. Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ: учебное пособие / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Порфирьева, Л.Г. Гайсин [и др.] – Москва: Высш. шк., 2002. – 688с. – ISBN 5-06-004244-8.
15. Технология неорганических веществ и минеральных удобрений: учебник для техникумов / Е.Я. Мельников, В.П. Салтанова, А.М. Наумова, Ж.С. Блинова. – Москва: Химия, 1983. – 432 с.
16. Производственные силы Южного Казахстана / А.Б. Бектуров, Литвиненко В.И., Тихонов В.В, Эсик В.К., Сопилиди В.Н. – т. 3. – Алма-Ата: Наука, 1966. – 174 с.
17. А.с. № 182743 СССР. Способ получения сложного азотнофосфорного удобрения / Ф.М. Мирзаев, А.Б. Кучкаров [и др.] // Бюл. № 12, 1966.
18. Каганский И.М. Получение некоторых видов новых комплексных удобрений / И.М. Каганский, З.К. Федосеева, Г.С. Мухля // Новые способы производства минеральных удобрений – Ленинград: Госхимиздат, 1962 – С. 17.
19. Левин Б. В. Актуальные тенденции и перспективы развития производства комплексных удобрений в мире и особенности их производства в России / Б.В. Левин // Мир серы, N, P и K. – 2007. – № 3. – С. 14.
20. Ильин А.П. Современные проблемы химической технологии неорганических веществ: учеб. пособие / А.П. Ильин. – Иваново: ИГХТУ, 2011. – 133 с. – ISBN 5-9616-0160-9.
21. Гольдинов А.Л. О кинетике разложения апатитового концентрата азотной кислотой в непрерывном режиме / А.Л. Гольдинов, О.Б. Абрамов, А.П. Шишканов // ЖПХ. – 1978, т. 51 – № 7. – С. 1474.

22. Кононов А.В. Разработка и совершенствование процессов производства комплексных удобрений: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.01 / Кононов Александр Вадимович. – Москва, 1980. – 463 с.
23. Кочетков В.Н. Гранулирование минеральных удобрений / В.Н. Кочетков. – Москва: Химия, 1975. – 224 с.
24. Борисов В.М. Физико-химические основы получения фосфорсодержащих удобрений: справ. пособие / В.М. Борисов, Ю.В. Ажикина, А.В. Гальцов. – Москва: Химия, 1983. – 141 с.
25. Лыков М.В. Распылительные сушилки. Основы теории и расчета / М.В. Лыков, Б.И. Леончик. – Москва: Машиностроение, 1966. – 332 с.
26. А.с. № 183190 СССР. Способ грануляции из растворов и сушки различных материалов в кипящем слое / В.Ф. Волков, И.И. Шишко // Бюл. № 13, 1966.
27. А.с. № 361165 СССР. Способ получения сложных удобрений / В.П. Уханев, Р.П. Рило, П.Ф. Турчин // Бюл. № 1, 1973.
28. А.с. № 444407 СССР. Способ получения нитроаммофоса / В.М. Борисов, Е.В. Южная, В.В. Чекин [и др.] // Бюл. № 5, 1975.
29. А.с. № 570577 СССР. Способ получения комплексных удобрений / А.В. Кононов, М.В. Лыков, А.Д. Митрофанов [и др.] // Бюл. № 32, 1977.
30. Пат. № 3231364 США. Fertilizer manufacture with reduced water content / D.H. Booth. – Оpubл. 25.01.1966.
31. Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли: свойства и способы их улучшения / И.М. Кувшинников. – Москва: Химия, 1987. – 256 с.
32. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 2-2015 "Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот". Дата введения 01.07.2016.
33. А.с. № 647299 СССР. Способ получения гранулированной нитроаммофоски / П.В. Классен, А.В. Кононов, И.П. Шомин [и др.] // Бюл. № 6, 1979.

34. А.с. № 833925 СССР. Способ получения нитроаммофоски / П.В. Классен, Г.А. Власов, Л.В. Васильева [и др.] // Бюл. № 20, 1981.
35. Пат. № 964354 Великобритания. Manufacture of granular fertilizers / J.W. Baynham, F.J. Harris. – Оpubл. 22.07.1964.
36. Коган В.Б. Справочник по растворимости. Тройные и многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами / В.Б. Коган, В.Н. Фридман, В.В. Кафаров. – т. III. кн. 1. – Ленинград: Наука, 1969. – 943 с.
37. Соколовский А.А. Применение равновесных диаграмм растворимости в технологии минеральных солей / А.А. Соколовский, Е.Л. Яхонтова. – Москва: Химия, 1982. – 264 с.
38. Соколовский А.А. Краткий справочник по минеральным удобрениям / А.А. Соколовский, Т.П. Унанянц. – Москва: Химия, 1977. – 375 с.
39. Sauchelli V. Chemistry and technology of fertilizers / V. Sauchelli. – New York: Reinhold Pub. Corp., 1963. – 692 p.
40. Сацевич Н.И. Изучение влияния химического и фазового состава нитроаммофосок на их гигроскопичность и слеживаемость: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / Сацевич Нина Ивановна. – Москва, 1980. – 169 с.
41. Комаров М.П. Разработка технологии несслеживающейся нитроаммофоски кондиционированием неорганическими солями: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / Комаров Михаил Прокофьевич. – Москва, 1985. – 196 с.
42. Аммиачная селитра: свойства, производство, применение / А.К. Чернышев, Б.В. Левин, А.В. Туголуков, А.А. Огарков, В.А. Ильин. – Москва, 2009. – 544 с. – ISBN 978-5-98801-019-7.
43. Rory M. Hadden. Small-scale experiments of self-sustaining decomposition of NPK fertilizer and application to events aboard the Ostedijk in 2007 / Rory M. Hadden, Guillermo Rein // Journal of Hazardous Materials. – Vol. 186, Issue 1. – 2011. – P. 731.
44. Amendments to the IMSBC code and supplements, Ammonium Nitrate Based Fertilizer (non-hazardous) // International maritime organization. – CCC 3/5/9. – 6 June 2016.

45. Interim Investigation Report N 198/15 «Cargo hold fire on board the Purple Beach in the deep water anchorage of the German Bight on 25 May 2015» // The Federal Bureau of Maritime Casualty Investigation. – 2016.

46. Casualty Investigation Report No. CA 128 M/V «Cheshire Ammonium nitrate fertiliser cargo decomposition» // Isle of Man Ship Registry. – 57 p.

47. On the “M/V Cheshire Casualty Investigation Report” // The International Association of Dry Cargo Shipowners, Media Release. – 03 September 2018.

48. Генеральная прокуратура Российской Федерации: официальный сайт / В Кировской области направлено в суд уголовное дело о взрыве на заводе минеральных удобрений, в результате которого погиб человек – Москва, 2011 – . – URL: <http://genproc.gov.ru/smi/news/genproc/news-71573/> (дата обращения: 13.02.2019).

49. Таубкин И.С. О взрывоопасности установок для получения аммиачной селитры и удобрений на её основе / И.С. Таубкин, А.Р. Саклантй, Н.Г. Самойленко, И.В. Соловьёв. // Химическая промышленность. –2010. – т. 87, № 3.

50. Иванов М.Е. Производство аммиачной селитры в агрегатах большой единичной мощности / М.Е. Иванов, В.М. Олевский, Н.Н. Поляков [и др.] – Москва: Химия, 1990. – 288 с.

51. Пожароопасные свойства фосфорсодержащих удобрений: обзорная информация // Промышленность по производству минеральных удобрений. Серия «Минеральные удобрения и серная кислота». Москва: НИИТЭХИМ, 1986.

52. МВИ 020-00203683-2000. Методика определения соотношения  $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$  в пульпе фосфата аммония и готовом продукте.

53. ГОСТ 30181.8-94. Удобрения минеральные. Метод определения массовой доли аммонийного азота в сложных удобрениях (хлораминовый метод) : Межгосударственный Стандарт: дата введения 1997-07-01 / Комитет Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации – Изд. официальное. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1996.

54. ГОСТ 30181.3-94. Удобрения минеральные. Метод определения массовой доли азота в удобрениях, содержащих азот в нитратной форме :

Межгосударственный Стандарт: дата введения 1997-07-01 / Комитет Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации – Изд. официальное. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1996.

55. ГОСТ 20851.2-75. Удобрения минеральные. Метод определения фосфатов : Государственный Стандарт Союза ССР: дата введения 1976-01-01 / Комитет стандартов, мер и измерительных приборов при Совмине СССР – Изд. официальное. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1996.

56. ГОСТ 20851.3-93. Удобрения минеральные. Методы определения массовой доли калия : Межгосударственный Стандарт: дата введения 1995-01-01 / Межгосударственный Совет по стандартизации, метрологии и сертификации – Изд. официальное. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1995.

57. ГОСТ 20851.4-75. Удобрения минеральные. Метод определения воды: Государственный Стандарт Союза ССР: дата введения 1976-01-01 / Государственный комитет стандартов Совета Министров СССР – Изд. официальное. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2000.

58. Mccusker L. Rietveld refinement guidelines / L. Mccusker, R. Von Dreele, D. Cox et al. // *Journal of Applied Crystallography*. – 1999. – Vol. 32(1). – P. 36.

59. Основы рентгеноструктурного анализа в материаловедении: учебное пособие / А.А. Клопотов, Ю.А. Абзаев, А.И. Потекаев, О.Г. Волокитин. – Томск: Том. гос. архит.-строит. ун-т. – 2012. – С. 207.

60. Кочетова И.М. Особенности определения фазового состава комплексных минеральных удобрений с применением неразрушающих методов анализа – микротомографии и электронной микроскопии / И.М. Кочетова, В.В. Соколов, А.И. Михайличенко, А.С. Бахвалов, Е.В. Бахвалова. // *Химическая промышленность сегодня*. – 2016. – № 10. – С. 11.

61. ГОСТ 21560.2-82. Удобрения минеральные. Метод определения статической прочности гранул: Государственный Стандарт Союза ССР: дата введения 1983-01-01 / Государственный комитет СССР по стандартам – Изд. официальное. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2003.



62. Андриянова Е.А. Зависимость слеживаемости минеральных удобрений от условий хранения / Е.А. Андриянова, В.В. Соколов, А.Б. Грибков, И.А. Петропавловский. // *Материалы международного научно-практического семинара «Роль аналитических служб в обеспечении качества минеральных удобрений и серной кислоты»*. – Москва: НИУИФ, 2015.

63. Зайцев П.М. Термическая стабильность компонентов минеральных удобрений. Нитраты, хлориды, фториды, кремнефториды, фосфаты аммония, калия, кальция, алюминия и железа / П.М. Зайцев, А.Я. Тавровская, А.В. Подлесская, Н.Л. Портнова. // *Труды НИУИФ*. в. 240. – Москва: НИУИФ, 1982. – С. 154.

64. Зайцев П.М. Термическая стабильность компонентов минеральных удобрений. Сульфаты аммония, калия, кальция, железа и алюминия. Соединения магния / П.М. Зайцев, А.Я. Тавровская, А.В. Подлесская, Н.Л. Портнова. // *Труды НИУИФ*. в. 240. – Москва: НИУИФ, 1982. – С. 168.

65. Тавровская А.Я. Термографические исследования нитроаммофоски / А.Я. Тавровская, Н.Л. Портнова, Т.Ф. Абашкина. // *Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты. Реферативная информация*. – Москва: НИИТЭХИМ, 1976. – в. 7. – С. 10.

66. ГОСТ Р 8.736-2011. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения: национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 2013-01-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – Изд. официальное. – Москва : Стандартинформ, 2019.

67. Карпецкая-Соколова С.И. Рентгенографическое изучение фазового состава диаммонитрофоски / С.И. Карпецкая-Соколова, Б.М. Масленников, В.В. Нечаева // *Труды НИУИФ*, в. 221. – Москва: НИУИФ, 1973.

68. Walker G.M. Caking process in granular NPK fertilizer / G.M. Walker, T.R.A. Magee, C.R. Hollond, M.N. Ahmad, J.N. Fox, N.A. Moffatt, A.G. Kells. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1998. – № 2. – P. 435.

69. Лобачева М.П. Совершенствование технологии комплексных удобрений на основании результатов изучения ряда физико-химических свойств системы  $\text{NH}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-KCl-H}_2\text{O}$ : дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / Лобачева Марина Петровна. – Москва, 1990. – 229 с.

70. Kiiski H., Properties of Ammonium Nitrate based fertilisers: Dissertation for the degree of doctor philosophiae / Harri Kiiski. – Helsinki, 2009. – 256 p.

71. Беглов Б.М. Калийно-аммиачная селитра на основе концентрированных растворов и плава аммиачной селитры и хлорида калия / Б.М. Беглов, Ш.С. Намазов, А.Р. Сейтназаров, А.А. Маматалиев. // Химическая промышленность. – 2013. – № 6. – С. 267.

72. Кувшинников И.М. Структура гранул сложных удобрений и их слёживаемость / И.М. Кувшинников, В.Г. Дубинин, Л.Б. Геладзе, В.Т. Кукушкин, М.П. Комаров. // ЖПХ. – 1987. – № 6. – С. 1384.

73. Tucker G.L. Caking in Ammonium Phosphate Fertilizers / G.L. Tucker, L.F. Roy. // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 1969. – Vol.17, № 6. – P. 1279.

74. Дохолова А.Н. Производство и применение аммофоса / А.Н. Дохолова, В.Ф. Кармышов, Л.В. Сидорина. – Москва: Химия, 1977. – 240 с.

75. Киреев В.А. Краткий курс физической химии / В.А. Киреев. – Москва: Химия, 1978. – 621 с.

76. Эткинс А. Физическая химия / А. Эткинс. – т. 1. – Москва: Мир, 1980. – 584 с.

77. Beghin A. Study of the constitution of ternary fertilizers obtained by the reaction of an ammonium sulphate solution with natural calcium phosphate in the presence of a potassium salt / A. Beghin. // ISMA Technical Conference. – Helsinki, 3–5 September 1963.

78. Shchukin E.D. Surface Modification and Contact Interaction of Particles / E.D. Shchukin, E.A. Amelina // Journal of Dispersion Science and Technology. – 2003. – № 3&4. – P. 377.

79. Gorbovskiy K. Properties of complex ammonium nitrate-based fertilizers depending on the degree of phosphoric acid ammoniation / K. Gorbovskiy, A. Kazakov,

A. Norov, A. Malyavin, A. Mikhaylichenko. // *Int. J. Ind. Chem.* – 2017. – Vol. 8. – P. 315.

80. Иванов М.Е. Технология аммиачной селитры / М.Е. Иванов, В.М. Олевский, Н.Н. Поляков [и др.] – Москва: Химия, 1978. – 312 с.

81. Казакова Е.А. Гранулирование и охлаждение азотсодержащих удобрений / Е.А. Казакова. – Москва: Химия, 1980. – 285 с.

82. Норов А.М. Разработка технологии диаммонийфосфата из неконцентрированной экстракционной фосфорной кислоты с использованием барабанного гранулятора–сушиллки: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / Норов Андрей Михайлович. – Москва, 2014.

83. Магницкий К.П. Магниевые удобрения / К.П. Магницкий. – Москва: Колос, 1967. – 200 с.

84. Рубцов Ю.И. Возможности снижения скорости термического разложения аммиачной селитры / Ю.И. Рубцов, И.И. Стрижевский, А.И. Казаков, Л.П. Андриенко, Е.Б. Мошкович. // *ЖПХ.* – 1989. – № 10. Т. 62. – С. 2169.

85. Рубцов Ю.И. Исследование кинетических закономерностей и механизма разложения бинарных смесей на основе нитрата аммония с экзо- и эндотермическими превращениями компонентов / Ю.И. Рубцов, А.И. Казаков, К.К. Шведов. // *Химическая физика.* – 2007. – № 5, Т. 26. – С. 70.

86. Казаков А.И. Кинетика и механизм термического разложения смесей нитрата и сульфата аммония / А.И. Казаков, О.Г. Иванова, Л.С. Курочкина, Н.А. Плишкин. // *ЖПХ.* – 2011. – № 9, Т. 84. – С. 1465.

87. . Sun J. Catalytic effects of inorganic acids on the decomposition of ammonium nitrate / J. Sun, Z. Sun, Q. Wang, H. Ding, T. Wang, C. Jiang. // *Journal of Hazardous Materials.* – 2005. – № 1–3, Vol. 127. – P. 204.

88. Рубцов Ю.И. Кинетика тепловыделения при термическом распаде технической аммиачной селитры / Ю.И. Рубцов, А.И. Казаков, С.Ю. Морозкин, Л.П. Андриенко. // *ЖПХ.* – 1984. – № 9, Т. 57. – С. 1926.

89. Рубцов Ю.И. Кинетические закономерности влияния  $Cl^-$  на термическое разложение аммиачной селитры / Ю.И. Рубцов, И.И. Стрижевский, А.И. Казаков, Е.Б. Мошкович, Л.П. Андриенко. // ЖПХ. – 1989. – № 11, Т. 62. – С. 2417.

90. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий. – Москва: Наука, 1987. – 502 с.

91. Бабкина Т.С. Кристаллическая структура и физико-химические свойства смешанных солей нитрата и сульфата аммония / Т.С. Бабкина, Н.Б. Головина, А.Г. Богачев, А.В. Оленев, А.В. Шевельников, И.А. Успенская. // Изв. Акад. наук. Серия хим. – 2012. – № 1. – С. 33.

92. Maciejewski M. Correlation between isothermal and rising temperature experiments. Thermal decomposition of diammonium hydrophosphate / M. Maciejewski, R. Rudnicki. // *Thermochimica Acta*. – 1987. – Vol. 113. – P. 305.

93. Жданов Ю.Ф. Кинетика дегидратация моноаммонийфосфата / Ю.Ф. Жданов, Н.Б. Гаврилов. // Химическая промышленность. – 1987. № 8. – С. 29.

94. Rosser W.A. The kinetics of decomposition of liquid ammonium nitrate / W.A. Rosser, S.H. Inamy, H. Wise. // *Journal of Physical Chemistry*. – 1963. – Vol. 67. – P. 1753.

95. Wood B.J. Acid catalysis in the thermal decomposition of ammonium nitrate / B.J. Wood, H. Wise. // *Journal of Chemical Physics*. – 1955. – № 4, Vol. 23. – P. 693.

96. Keenan A.G. Mechanism for the chloride-catalyzed thermal decomposition of ammonium nitrate / A.G. Keenan, B. Dimitriadis. // *Journal of Chemical Physics*. – 1962. – № 8, Vol. 37. – P. 1583.

97. MacNeil J.H. Catalytic decomposition of ammonium nitrate in superheated aqueous solutions / J.H. MacNeil, H.T. Zhang, P. Berseth, W.C. Trogler. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1997. – № 41, Vol. 119. – P. 3738.

98. Туболкин А.Ф. Расчеты химико-технологических процессов / А.Ф. Туболкин, Е.С. Тумаркина. – Ленинград: Химия, 1982. – 248 с.

99. Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин / А.А. Равдель, А.М. Пономарева. – 8-е изд., перераб. – Ленинград: Химия, 1983. – 232 с.

100. Карапетьянц М.Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М.Х. Карапетьянц. – Москва: Химия, 1968. – 470 с.

101. Nriagu J.O. Phosphate Minerals / J.O. Nriagu, P.H. Moore. – Springer–Verlag Berlin Heidelberg, 1984. – 444 p.

102. La Iglesia, A. Estimating the thermodynamic properties of phosphate minerals at high and low temperature from the sum of constituent units / A. La Iglesia. // Estudios geológicos. – 2009. – Vol. 65, № 2. – P. 109.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### ПРИЛОЖЕНИЕ А

Данные по расшифровке основных пиков рентгенограмм образцов  
нитратсодержащих НРК- и НР-удобрений

Таблица А.1 – Расшифровка основных пиков рентгенограммы образца НРК-удобрения марки 16:16:16 с МО = 1,07

16:16:16 МО=1,07		$(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$		$(\text{NH}_4, \text{K})\text{NO}_3$		$(\text{NH}_4, \text{K})_2\text{SO}_4$		KCl		$\text{NH}_4\text{Cl}$		$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{KNO}_3$	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	d, Å	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
5,20	13,65	5,24	90,0	5,19	5,0								
4,27	21,08					4,22	90,0						
3,87	31,02			3,86	75,0					3,87	30,3		
3,79	18,84					3,82	60,0						
3,75	57,70	3,75	100,0										
3,29	16,52											3,30	100,0
3,23	19,37			3,21	95,0								
3,18	10,01			3,19	100,0	3,20	20,0						
3,14	24,72							3,14	99,9				
3,06	59,49	3,05	40,0			3,06	80,0					3,03	37,0
2,98	13,61					2,93	100,0						
2,88	12,08			2,91	30,0								
2,82	8,78			2,80	35,0								
2,74	100,00					2,71	20,0			2,74	99,9		
2,65	21,14	2,65	70,0			2,64	20,0						
2,45	5,71					2,47	70,0						
2,37	10,95	2,37	70,0	2,40	50,0								
2,31	8,24			2,31	20,0								
2,29	7,20					2,28	40,0						
2,24	9,60			2,25	15,0	2,26	50,0			2,23	6,7		
2,22	9,75					2,23	50,0	2,22	59,4				
2,12	6,27					2,12	40,0						
2,10	6,37					2,11	50,0						
2,06	5,72					2,04	30,0						
2,00	24,75	2,00	50,0			1,99	20,0						



Таблица А.3 – Расшифровка основных пиков рентгенограммы образца NPK-удобрения марки 22:11:11 с МО = 1,04

22:11:11 МО=1,04		$(\text{NH}_4,\text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$		$(\text{NH}_4,\text{K})\text{NO}_3$		$(\text{NH}_4,\text{K})_2\text{SO}_4$		KCl		$\text{NH}_4\text{Cl}$		$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{KNO}_3$	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
4,48	13,18			4,48	10,0								
3,87	36,11			3,86	75,0					3,87	30,3		
3,75	56,45	3,75	100,0										
3,52	7,79			3,54	5,0								
3,41	8,09					3,43	30,0						
3,30	15,20											3,30	100,0
3,36	17,55			3,36	85,0								
3,21	22,08			3,21	95,0	3,20	20,0						
3,19	29,45			3,19	100,0								
3,15	28,48							3,14	99,9				
3,07	69,49					3,06	80,0						
3,03	9,49	3,05	40,0									3,03	37,0
2,90	34,52			2,91	30,0	2,93	100,0						
2,80	14,09			2,81	35,0								
2,74	100,00					2,71	20,0			2,74	99,9		
2,65	13,41	2,65	70,0			2,64	20,0						
2,59	17,51	2,62	40,0	2,60	90,0								
2,52	6,04			2,52	5,0								
2,46	9,51					2,47	70,0						
2,40	12,07			2,40	50,0								
2,37	8,56	2,37	70,0	2,37	5,0								
2,30	15,86			2,30	20,0								
2,28	6,02					2,28	40,0						
2,25	5,83			2,25	15,0	2,26	50,0						
2,23	14,65			2,24	20,0	2,23	50,0	2,22	59,4	2,23	6,7		
2,19	5,07			2,19	5,0								
2,12	4,38					2,12	40,0						
2,10	10,70					2,11	50,0						
2,05	4,88					2,04	30,0						
2,00	24,00	2,00	50,0			1,99	20,0						





Таблица А.5 – Расшифровка основных пиков рентгенограммы образца NP-удобрения марки 26:13:0 с MO = 1,06

26:13:0 MO=1,06		NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		3NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ·(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
5,32	50,26	5,30	99,9			5,31	12,3		
5,10	25,62							5,12	8,0
4,97	24,36			4,96	62,8			4,98	8,0
4,80	28,45							4,79	25,0
4,54	31,52							4,57	16,0
4,39	13,59					4,38	49,4		
4,33	13,75					4,33	99,9		
4,13	15,68							4,15	10,0
3,99	20,83							4,00	8,0
3,95	53,90			3,96	83,6				
3,89	16,52					3,88	27,3		
3,77	62,84							3,80	8,0
3,76	62,05	3,74	42,1						
3,29	68,60							3,28	55,0
3,17	72,15					3,13	15,0	3,18	100,0
3,10	20,53					3,11	12,7	3,10	40,0
3,08	100,00	3,06	57,0	3,09	99,9				
2,97	31,28					2,99	17,4	2,98	18,0
2,90	49,41							2,90	50,0
2,88	17,16			2,88	7,0				
2,76	10,71							2,76	6,0
2,72	65,66			2,73	87,4				
2,65	12,69	2,65	7,5			2,65	10,3		
2,62	11,16	2,64	10,7						
2,51	9,32			2,49	10,5	2,51	7,4		
2,48	21,48			2,48	8,8			2,49	30,0
2,38	16,48			2,39	11,5				
2,34	11,14					2,32	7,5	2,34	8,0
2,29	14,30					2,31	11,8		
2,26	30,92			2,26	44,4				
2,24	25,94			2,25	49,1				
2,19	22,59					2,19	5,7	2,20	18,0
2,09	11,55							2,09	10,0
2,01	14,72	2,00	24,9						

Таблица А.6 – Расшифровка основных пиков рентгенограммы образца NP-удобрения марки 26:13:0с МО = 1,68

26:13:0 МО=1,68		$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$		$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		$3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
5,31	52,42			5,30	99,9	5,31	12,3		
5,22	24,96					5,21	24,3		
5,05	39,48	5,07	99,9						
4,97	32,28	4,96	63,6					4,98	8,0
4,76	63,19							4,79	25,0
4,38	28,74					4,38	49,4		
4,33	62,01					4,33	99,9		
4,13	29,32	4,14	39,4					4,15	10,0
3,95	15,45								
3,89	25,75					3,88	27,3		
3,79	19,39	3,78	43,1					3,80	8,0
3,75	28,36			3,74	42,1				
3,43	15,76	3,44	16,2						
3,39	12,44	3,38	17,3						
3,29	13,76							3,28	55,0
3,26	51,55	3,23	40,8						
3,21	28,54	3,22	42,6						
3,17	100,00							3,18	100,0
3,14	37,52	3,15	46,7			3,13	15,0		
3,12	17,57					3,11	12,7		
3,10	23,13							3,10	40,0
3,07	31,78	3,06	43,6	3,06	54,7				
3,05	62,27	3,05	31,0	3,05	57,0	3,04	30,4		
2,99	22,05					2,99	17,4	2,98	18,0
2,89	63,68							2,90	50,0
2,82	14,18	2,82	21,0						
2,80	16,98	2,81	20,5						
2,75	11,06							2,76	6,0
2,72	11,20								
2,66	17,25			2,65	7,5	2,65	10,3		
2,56	8,73	2,55	29,5						
2,54	31,20	2,54	17,6						
2,51	10,48					2,51	7,4		
2,48	18,08	2,48	11,2					2,49	30,0
2,38	11,78								
2,32	13,47					2,32	7,5		
2,30	12,03	2,31	10,2			2,31	11,8		
2,26	9,68								
2,24	9,78								
2,21	7,74							2,20	18,0
2,00	14,38			2,00	24,9				

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Материальный и тепловой балансы производства 1 тонны удобрения  
марки 16-16-16Таблица Б.1 – Теоретический материальный баланс производства 1 тонны  
удобрения марки 16:16:16 с МО = 1,6 в продукте

Разложение магниезильной добавки			
Приход		Расход	
Поток	кол-во, кг/ч	Поток	кол-во, кг/ч
Абсорбционная жидкость, в т.ч.:	504,09	Абсорбционная жидкость, в т.ч.:	510,09
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	60,71	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	46,12
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	72,00	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	72,00
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	13,85	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	13,85
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	29,04	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	29,04
KCl	20,77	KCl	20,77
инерт	0,39	инерт	0,39
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	1,48	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	1,48
AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3,40	AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3,40
FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,37	FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,37
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,95	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,95
CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	0,23	CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	0,23
MgHPO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	2,92	MgHPO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	28,87
SiO <sub>2</sub>	0,19	SiO <sub>2</sub>	0,19
H <sub>2</sub> O	294,79	H <sub>2</sub> O	289,42
Магнийсодержащая добавка, в т.ч.	6,00		
MgO	6,00		
Итого	510,09	Итого	510,09
Нейтрализация смеси азотной и фосфорной кислот в ПН			
Приход		Расход	
Поток	кол-во, кг/ч	Поток	кол-во, кг/ч
ЭФК, в т.ч.:	150,63	Нейтрализованная пульпа из ПН, в т.ч.:	438,38
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	109,98	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	100,16
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,06	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	76,66
H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	1,07	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	174,16
AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3,03	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16,88
FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,11	KCl	6,23
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,99	инерт	0,12
MgHPO <sub>4</sub>	0,49	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	1,76
SiO <sub>2</sub>	0,17	AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	4,05
H <sub>2</sub> O	25,72	FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,83
Азотная кислота, в т.ч.:	234,80	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,57
HNO <sub>3</sub>	133,83	CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	0,07
H <sub>2</sub> O	100,96	MgHPO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	9,38
Абсорбционная жидкость, в т.ч.:	153,03	SiO <sub>2</sub>	0,23
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	13,84	H <sub>2</sub> O	43,29
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	21,60	Парогазовая смесь, в т.ч.:	173,64
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	4,16	NH <sub>3</sub>	3,64
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8,71	H <sub>2</sub> O	170,00

КСI	6,23		
инерт	0,12		
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0,44		
AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,02		
FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,71		
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,58		
CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	0,07		
MgHPO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	8,66		
SiO <sub>2</sub>	0,06		
H <sub>2</sub> O	86,83		
Аммиак жидкий, в т.ч.:	73,56		
NH <sub>3</sub>	73,56		
Итого	612,02	Итого	612,02
Нейтрализация смеси серной кислоты и абсорбционной жидкости в ТР			
Приход		Расход	
Поток	кол-во, кг/ч	Поток	кол-во, кг/ч
Серная кислота, в т.ч.:	125,28	Нейтрализованная пульпа из ТР, в т.ч.:	431,00
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	115,89	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	22,07
H <sub>2</sub> O	9,40	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	76,02
Абсорбционная жидкость, в т.ч.:	357,06	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	9,70
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	32,29	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	176,45
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	50,40	КСI	14,54
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	9,70	инерт	0,28
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20,32	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	1,03
КСI	14,54	AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,38
инерт	0,28	FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,66
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	1,03	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,36
AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,38	CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	0,16
FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,66	MgHPO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	20,21
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,36	SiO <sub>2</sub>	0,14
CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	0,16	H <sub>2</sub> O	104,99
MgHPO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	20,21	Парогазовая смесь, в т.ч.:	108,54
SiO <sub>2</sub>	0,14	NH <sub>3</sub>	1,54
H <sub>2</sub> O	202,60	H <sub>2</sub> O	107,00
Аммиак жидкий, в т.ч.:	57,20		
NH <sub>3</sub>	57,20		
Итого	539,54	Итого	539,54
Донейтрализация и гранулирование в АГ			
Приход		Расход	
Поток	кол-во, кг/ч	Поток	кол-во, кг/ч
Нейтрализованная пульпа из ПН, в т.ч.:	438,38	Шихта, в т.ч.:	4096,57
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	100,16	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	353,56
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	76,66	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	695,86
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	174,16	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	691,34
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16,88	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1057,19
КСI	6,23	КСI	1036,39
инерт	0,12	инерт	19,65
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	1,76	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	10,51

AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	4,05	AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	24,19
FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,83	FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	16,86
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,57	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3,90
CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	0,07	CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	10,08
MgHPO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	9,38	MgHPO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	111,25
SiO <sub>2</sub>	0,23	SiO <sub>2</sub>	1,38
H <sub>2</sub> O	43,29	H <sub>2</sub> O	64,40
Нейтрализованная пульпа из ТР, в т.ч.:	431,00	Пылевоздушная смесь, в т.ч.:	637,34
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	22,07	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	3,57
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	76,02	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	7,03
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	9,70	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	6,98
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	176,45	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,68
KCl	14,54	KCl	10,47
инерт	0,28	инерт	0,20
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	1,03	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0,11
AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,38	AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,24
FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,66	FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,17
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,36	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,04
CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	0,16	CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	0,10
MgHPO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	20,21	MgHPO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	1,12
SiO <sub>2</sub>	0,14	SiO <sub>2</sub>	0,01
H <sub>2</sub> O	104,99	H <sub>2</sub> O	105,22
Аммиак жидкий, в т.ч.:	7,51	NH <sub>3</sub>	1,54
NH <sub>3</sub>	7,51	Воздух	489,85
Ретур, в т.ч.:	3018,12	пар из ТР	107,00
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	285,67		
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	491,94		
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	514,47		
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	786,72		
KCl	771,24		
инерт	14,62		
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	7,82		
AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	18,00		
FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	12,55		
CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	9,95		
MgHPO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	82,79		
SiO <sub>2</sub>	1,03		
H <sub>2</sub> O	21,34		
Хлорид калия, в т.ч.:	259,68		
KCl	254,85		
инерт	4,83		
Сульфат аммония, в т.ч.:	87,82		
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	87,82		
Парогазовая смесь, в т.ч.:	108,54		
NH <sub>3</sub>	1,54		
H <sub>2</sub> O	107,00		
Подсос воздуха	489,85		
Итого	4840,91	Итого	4840,91

Сжигание природного газа			
Приход		Расход	
Поток	кол-во, кг/ч	Поток	кол-во, кг/ч
Газ природный	4,25	Топочные газы	1003,01
воздух	998,76		
Итого	1003,01	Итого	1003,01
Сушка			
Приход		Расход	
Поток	кол-во, кг/ч	Поток	кол-во, кг/ч
Шихта, в т.ч.:	4096,57	Высушенные гранулы в т.ч.:	4015,40
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	353,56	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	372,95
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	695,86	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	662,59
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	691,34	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	684,43
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1057,19	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1046,62
KCl	1036,39	KCl	1026,02
инерт	19,65	инерт	19,45
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	10,51	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	10,41
AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	24,19	AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	23,95
FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	16,86	FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	16,70
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3,90	CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	13,23
CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	10,08	MgHPO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	110,14
MgHPO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	111,25	SiO <sub>2</sub>	1,37
SiO <sub>2</sub>	1,38	H <sub>2</sub> O	27,55
H <sub>2</sub> O	64,40	Пылевоздушная смесь, в т.ч.:	1329,11
Топочные газы	1003,01	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	3,54
Подсос воздуха	244,93	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	6,96
		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	6,91
		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,57
		KCl	10,36
		инерт	0,20
		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0,11
		AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,24
		FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,17
		CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	0,13
		MgHPO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	1,11
		SiO <sub>2</sub>	0,01
		H <sub>2</sub> O	37,46
		NH <sub>3</sub>	3,39
		газ	1247,94
Итого	5344,50	Итого	5344,50
Классификация			
Приход		Расход	
Поток	кол-во, кг/ч	Поток	кол-во, кг/ч
Высушенные гранулы в т.ч.:	4015,40	Регур, в т.ч.:	3018,12
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	372,95	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	285,67
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	662,59	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	491,94
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	684,43	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	514,47
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1046,62	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	786,72
KCl	1026,02	KCl	771,24
инерт	19,45	инерт	14,62

(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	10,41	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	7,82
AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	23,95	AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	18,00
FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	16,70	FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	12,55
CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	13,23	CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	9,95
MgHPO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	110,14	MgHPO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	82,79
SiO <sub>2</sub>	1,37	SiO <sub>2</sub>	1,03
H <sub>2</sub> O	27,55	H <sub>2</sub> O	21,34
		Продукт, в т.ч.:	997,27
		NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	87,28
		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	170,66
		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	169,96
		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	259,90
		KCl	254,78
		инерт	4,83
		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	2,58
		AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	5,95
		FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	4,15
		CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	3,29
		MgHPO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	27,35
		SiO <sub>2</sub>	0,34
		H <sub>2</sub> O	6,22
Итого	4015,40	Итого	4015,40
Охлаждение			
Приход		Расход	
Поток	кол-во, кг/ч	Поток	кол-во, кг/ч
Продукт, в т.ч.:	997,27	Продукт, в т.ч.:	997,27
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	87,28	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	87,28
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	170,66	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	170,66
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	169,96	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	169,96
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	259,90	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	259,90
KCl	254,78	KCl	254,78
инерт	4,83	инерт	4,83
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	2,58	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	2,58
AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	5,95	AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	5,95
FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	4,15	FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	4,15
CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	3,29	CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	3,29
MgHPO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	27,35	MgHPO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	27,35
SiO <sub>2</sub>	0,34	SiO <sub>2</sub>	0,34
H <sub>2</sub> O	6,22	H <sub>2</sub> O	6,22
Воздух на охлаждение	1427,00	Горячий воздух	1427,00
Итого	2424,27	Итого	2424,27
Кондиционирование			
Приход		Расход	
Поток	кол-во, кг/ч	Поток	кол-во, кг/ч
Продукт, в т.ч.:	997,27	Продукт, в т.ч.:	1000,27
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	87,28	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	87,28
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	170,66	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	170,66
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	169,96	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	169,96
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	259,90	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	259,90
KCl	254,78	KCl	254,78



инерт	4,83	инерт	4,83
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	2,58	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	2,58
AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	5,95	AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	5,95
FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	4,15	FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	4,15
CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	3,29	CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	3,29
MgHPO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	27,35	MgHPO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	27,35
SiO <sub>2</sub>	0,34	SiO <sub>2</sub>	0,34
H <sub>2</sub> O	6,22	H <sub>2</sub> O	6,22
Кондиционирующая смесь	3,00	Кондиционирующая смесь	3,00
Итого	1000,27	Итого	1000,27
Очистка газов			
Приход		Расход	
Поток	кол-во, кг/ч	Поток	кол-во, кг/ч
Пылевоздушная смесь, в т.ч.:	637,34	Абсорбционная жидкость, в т.ч.:	504,09
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	3,57	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	60,71
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	7,03	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	72,00
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	6,98	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	13,85
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,68	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	29,04
KCl	10,47	KCl	20,77
инерт	0,20	инерт	0,39
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0,11	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	1,48
AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,24	AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3,40
FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,17	FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,37
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,04	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,95
CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	0,10	CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	0,23
MgHPO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	1,12	MgHPO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	2,92
SiO <sub>2</sub>	0,01	SiO <sub>2</sub>	0,19
H <sub>2</sub> O	105,22	H <sub>2</sub> O	294,79
NH <sub>3</sub>	1,54	Выхлоп, в т.ч.:	1957,2
Воздух	489,85	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,021
Пылевоздушная смесь, в т.ч.:	1329,86	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,042
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	3,54	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0,042
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	6,96	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,064
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	6,91	KCl	0,062
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,57	инерт	0,001
KCl	10,36	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0,001
инерт	0,20	AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,001
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0,11	FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,001
AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,24	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,0001
FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,17	CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	0,001
CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	0,13	MgHPO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	0,007
MgHPO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O	1,11	SiO <sub>2</sub>	0,0001
SiO <sub>2</sub>	0,01	H <sub>2</sub> O	218,87
H <sub>2</sub> O	37,46	NH <sub>3</sub>	0,30
NH <sub>3</sub>	3,39	Воздух	1737,79
газ	1247,94		
ЭФК, в т.ч.:	144,73		
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	105,66		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,83		
H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	1,02		

AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,92		
FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,03		
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,91		
MgHPO <sub>4</sub>	0,48		
SiO <sub>2</sub>	0,17		
H <sub>2</sub> O	24,71		
вода на подпитку, в т.ч.:	176,48		
H <sub>2</sub> O	176,48		
Парогазовая смесь, в т.ч.:	173,64		
NH <sub>3</sub>	3,64		
H <sub>2</sub> O	170,00		
Итого	2462,05	Итого	2462,05

Таблица Б.2 – Теоретический тепловой баланс производства 1 тонны удобрения марки 16:16:16 с МО = 1,6 в продукте

Разложение магниальной добавки			
Приход		Расход	
Поток	кДж/ч	Поток	кДж/ч
С абсорбционной жидкостью	74066,90	С абсорбционной жидкостью	83922,26
С магниесодержащей добавкой	165,08	Потери	4427,05
Теплота разложения (нейтрализации)	14117,32		
Итого	88349,30	Итого	88349,30
Нейтрализация смеси азотной и фосфорной кислот в ПН			
Приход		Расход	
Поток	кДж/ч	Поток	кДж/ч
С ЭФК	14704,66	С пульпой	102059,14
С азотной кислотой	13119,76	С паром	465186,49
С абсорбционной жидкостью	25176,68	С аммиаком	1102,85
С аммиаком	1509,13	На испарение аммиака	90409,87
Теплота нейтрализации	638910,92	Потери	34662,80
Итого	693421,16	Итого	693421,16
Нейтрализация смеси серной кислоты и абсорбционной жидкости в ТР			
Приход		Расход	
Поток	кДж/ч	Поток	кДж/ч
С серной кислотой	4045,33	С пульпой	147161,91
С абсорбционной жидкостью	58745,58	С паром	287288,33
С аммиаком	1173,37	С аммиаком	560,33
Теплота нейтрализации	467933,58	На испарение аммиака	70294,81
		Потери	26592,49
Итого	531897,87	Итого	531897,87

Донейтрализация и гранулирование в АГ			
Приход		Расход	
Поток	кДж/ч	Поток	кДж/ч
С пульпой из ПН	102059,14	С шихтой	569408,67
С пульпой из ТР	147161,91	С паром	263295,17
С аммиаком	154,16	С аммиаком	360,46
Теплота нейтрализации	33195,84	С воздухом	47687,05
С ретуром	353677,89	С пылью	5465,06
С хлоридом калия	3605,22	На испарение аммиака	9235,48
С сульфатом аммония	2471,32	На испарение воды	294,61
С парогазовой смесью из ТР	287848,66	Потери	47144,18
С воздухом	12716,55		
Итого	942890,68	Итого	942890,68
Сушка			
Приход		Расход	
Поток	кДж/ч	Поток	кДж/ч
С шихтой	569408,67	С высушенными гранулами	537703,20
С топочными газами	168647,50	С топочными газами	187827,21
С воздухом	32286,06	С аммиаком	874,86
		С пылью	5318,39
		На испарение воды	104,89
		Потери	38513,68
Итого	770342,24	Итого	770342,24
Охлаждение			
Приход		Расход	
Поток	кДж/ч	Поток	кДж/ч
С высушенными гранулами	133427,15	С охлажденными гранулами	50617,15
С воздухом	55567,38	С горячим воздухом	128918,24
		Потери	9459,14
Итого	188994,53	Итого	188994,53

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

## ПРОГРАММА опытно-промышленных испытаний по отработке технологических режимов с подачей азотной кислоты в преднейтрализатор при выпуске удобрений NPK 15:15:15 и NPK 16:16:16

Цель работы:

1. Отработка технологического режима при подаче азотной кислоты в преднейтрализатор при выпуске NPK 15:15:15 и NPK 16:16:16;
2. Изучение физико-химических свойств выпущенных удобрений.

Период испытаний:

- 30 сентября 2019 г. – перевод преднейтрализатора из «кислого» в «щелочной» режим работы в период выпуска NPK 15:15:15;
- с 01 по 05 октября 2019г. – подача в ПН азотной кислоты и выпуск NPK 15:15:15 и NPK 16:16:16.

В период испытаний выпуск NPK 15:15:15 и NPK 16:16:16 осуществляется в соответствии с утвержденным постоянным технологическим регламентом производства гранулированных минеральных удобрений, инструкцией по пуску и работе преднейтрализатора, а также режимными картами.

Подача азотной кислоты осуществляется в преднейтрализатор при работе системы по схеме ПН-ТР (последовательная схема нейтрализации: преднейтрализатор, промежуточная емкость, три смесителя-нейтрализатора). При подаче аммиака возникнет реакция с фосфорной и азотной кислотой, что приведет к разогреву суспензии в реакторе предварительной нейтрализации. Следить за температурой суспензии можно по показаниям TIRA в системе АСУТП. Температура пульпы в преднейтрализаторе должна составлять порядка 120÷130°С для NPK-удобрений. При необходимости в реактор предварительной нейтрализации можно подавать пар для поддержания достаточной температуры суспензии.

**В случае выпуска марок, с использованием азотной кислоты, необходимо контролировать температуру смеси в ПН, не допуская превышения 135°С!**

**ВАЖНО: ПОДАЧА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В ПРЕДНЕЙТРАЛИЗАТОР ДОЛЖНА БЫТЬ ИСКЛЮЧЕНА.**

**В случае очень высокой температуры более 135°С (сигнализация при 135°/блокировка при 140°) предусмотрено отсечение всех потоков в ПН, оператору следует подать обратную воду в ПН для снижения температуры согласно нормам технологического режима.**

**В ПН необходимо поддерживать щелочную среду.**

**Порядок проведения испытаний:**

1. Перед началом испытаний проводится ревизия оборудования и приборов КИПиА.
2. Испытания проводятся в несколько этапов:

**1 Этап:** Переход преднейтрализатора на «щелочной» режим до  $MO = 1,4$  (с серной кислотой, без подачи азотной кислоты). Подача реагентов согласно режимной карты NPK 15:15:15 (табл. В.2).

**2 Этап:** Постепенный ввод азотной кислоты в преднейтрализатор.

Введение Азотной кислоты в технологический процесс осуществляется со снижением расхода сульфата аммония. Подача реагентов согласно режимной карты NPK 15:15:15 (табл. В.3). На каждом подэтапе осуществляется увеличение расхода азотной кислоты на  $2 \text{ м}^3/\text{ч}$  и отработка режима работы на каждом подэтапе **в течение 1 рабочей смены (табл. В.1).**

Таблица В.1 – Порядок увеличения расхода азотной кислоты

Даты/смены	Часовой расход азотной кислоты, $\text{м}^3/\text{ч}$
<b>01.10.2019</b>	4 $\text{м}^3/\text{ч}$
<b>01/02.10.2019</b>	6 $\text{м}^3/\text{ч}$
<b>02.10.2019</b>	8 $\text{м}^3/\text{ч}$
<b>02/03.10.2019</b>	10 $\text{м}^3/\text{ч}$
<b>03.10.2019</b>	12 $\text{м}^3/\text{ч}$
<b>03/04.10.2019</b>	14 $\text{м}^3/\text{ч}$
<b>04.10.2019</b>	14 $\text{м}^3/\text{ч}$
<b>04/05.10.2019</b>	14 $\text{м}^3/\text{ч}$

Целевой расход азотной кислоты при получении NPK 16:16:16 составляет  $14 \text{ м}^3/\text{ч}$  при производительности 100 т/ч.

**ВНИМАНИЕ:**

- 1) **С началом подачи азотной кислоты подачу серной кислоты в ПРЕДНЕЙТРАЛИЗАТОР – ПРЕКРАТИТЬ!**
- 2) Расход магнизирующей добавки - 6 кг/т.
- 3) Производительность системы поддерживается на уровне:
  - $110 \div 120$  т/ч при выпуске NPK 15:15:15;
  - 100 т/ч при выпуске NPK 16:16:16.
4. По результатам технологичности процесса начальник или заместитель начальника производства (по технологии) принимают решение о приостановке или дальнейшем проведении испытаний с работой преднейтрализатора на рабочих нагрузках.
5. Поверхностную обработку удобрений выпускаемых с азотной кислотой NPK 15:15:15 и NPK 16:16:16) производят в две стадии:

- на первой стадии (в барабане-кондиционере перед складом) – **реагентом Sk Fert Fa-286 с дозировкой 3 кг/т;**
- на второй стадии (при формировании партий) – **9% СК с дозировкой 1 кг/т.**

**НИУИФ обеспечивает:**

- отбор проб и их контроль согласно графика дополнительного аналитического контроля (табл. В.4);
- обработку данных и анализ результатов проведения ОПИ.

**Необходимо обеспечить:**

- закладку на хранение каждого NPK – удобрения с максимальным содержанием нитратного азота - 4 контейнера с удобрением, обработанным в две стадии;
- Оценка физико-химических свойств производится по истечении 1 и 3-6 месяцев хранения.
- при максимальной достигнутой дозировке азотной кислоты производится отбор удобрения в количестве 50 кг (NPK 16:16:16 с нитратным азотом) для рекламных целей и агрохимических испытаний.

Таблица В.2 – Режимная карта по получению НРК 15-15-15

Марка	14,80-	14,90-	15,00-	14,80-	14,90-	15,00-
	14,80-	14,90-	15,00-	14,80-	14,90-	15,00-
Производительность, т/ч	110			120		
расход ретура, т/ч	200					
Аммиак, т/ч				11,7	12,0	12,3
Фосфорная кислота (52% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), м <sup>3</sup> /ч				17,9	18,1	18,2
Фосфорная кислота (36-37% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), м <sup>3</sup> /ч	5,0					
азотная кислота (57%), м <sup>3</sup> /ч				1,0	2,2	3,5
серная кислота (92,5%), м <sup>3</sup> /ч	7,1					
Сульфат аммония, т/ч				37,7	36,1	34,5
Сильвин (62% K <sub>2</sub> O), т/ч				28,7	28,8	29,0
Магниева добавка (83% MgO), т/ч	0,72					
<b>Сборник 1</b>						
плотность, т/м <sup>3</sup>	1,46÷1,48					
расход серной кислоты, м <sup>3</sup> /ч	1,0					
Фосфорная кислота (52% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), м <sup>3</sup> /ч	1,8					
Магниева добавка (83% MgO), т/ч	0,72					
<b>Сборник 2</b>						
плотность, т/м <sup>3</sup>	1,42÷1,44					
МО, моль/моль	0,45÷0,55					
Фосфорная кислота (52% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), м <sup>3</sup> /ч	1,3					
<b>Сборник 3</b>						
плотность, т/м <sup>3</sup>	1,39÷1,42					
МО, моль/моль	0,45÷0,55					
Фосфорная кислота (52% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), м <sup>3</sup> /ч				14,8	15,0	15,1
Фосфорная кислота (36-37% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), м <sup>3</sup> /ч	2,5					
Серная кислота, м <sup>3</sup> /ч	1,0					
<b>Бак воды на подпитку</b>						
плотность, т/м <sup>3</sup>	1,05÷1,15					
вода на подпитку, м <sup>3</sup> /ч	12,0					
<b>Вода в газоход</b>						
расход ОПС, м <sup>3</sup> /ч				4,7	4,6	4,3
<b>Преднейтрализатор</b>						
плотность, т/м <sup>3</sup>	1,53÷1,56					
(влажность) пульпы, %	17,0÷18,0					
МО, моль/моль	1,30÷1,40					
Температура, °С	120÷135					
разрежение, мм вод.ст.	50÷150					

расход из сб. 1, м <sup>3</sup> /ч				<b>33,3</b>	<b>33,4</b>	<b>33,5</b>
расход азотной кислоты, м <sup>3</sup> /ч				<b>1,0</b>	<b>2,2</b>	<b>3,5</b>
расход аммиака, т/ч				<b>4,5</b>	<b>4,8</b>	<b>5,1</b>
Фосфорная кислота (36-37% Р <sub>2</sub> О <sub>5</sub> ), м <sup>3</sup> /ч	2,5					
расход пеногасителя, кг/ч	2÷10 (при необходимости)					
расход воды, м <sup>3</sup> /ч	0÷20 (при необходимости)					
уровень, % (м)	50÷65 (4÷5)					
<b>Смесители-нейтрализаторы</b>						
пульпа из бака, м <sup>3</sup> /ч				<b>10,4</b>	<b>10,8</b>	<b>11,1</b>
Аммиак, т/ч	1,85÷1,90					
Серная кислота, м <sup>3</sup> /ч	1,70					
<b>Аммонизатор-гранулятор</b>						
МО шихты	1,65					
влажность шихты, %	<b>1,2÷1,6</b>					
аммиак, т/ч	1,0÷1,5					
<b>Сушильный барабан</b>						
расход природного газа, нм <sup>3</sup> /ч	300÷450					
температура на входе, °С	200÷300					
температура на выходе, °С	80÷100					
влажность шихты, %	0,9÷1,1					



Таблица В.3 – Режимная карта по получению НРК 16-16-16

Марка	15,20-	15,40-	15,60-	15,80-	16,00-	16,10-
	15,20-	15,40-	15,60-	15,80-	16,00-	16,10-
15,20-	15,20-	15,40-	15,60-	15,80-	16,00-	16,10-
Производительность, т/ч	100					
расход ретура, т/ч	200					
Аммиак, т/ч	<b>11,4</b>	<b>12,0</b>	<b>12,5</b>	<b>13,0</b>	<b>13,5</b>	<b>13,8</b>
Фосфорная кислота (52% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), м <sup>3</sup> /ч	14,9	15,1	15,3	15,6	15,8	15,9
Фосфорная кислота (36-37% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), м <sup>3</sup> /ч	5,0					
азотная кислота (57%), м <sup>3</sup> /ч	<b>5,8</b>	<b>7,8</b>	<b>9,9</b>	<b>12,0</b>	<b>14,1</b>	<b>15,1</b>
серная кислота (92,5%), м <sup>3</sup> /ч	7,1					
Сульфат аммония, т/ч	<b>22,7</b>	<b>19,9</b>	<b>17,1</b>	<b>14,4</b>	<b>11,6</b>	<b>10,3</b>
Сильвин (62% K <sub>2</sub> O), т/ч	24,5	24,8	25,2	25,5	25,8	26,0
Магниева добавка (83% MgO), т/ч	0,60					
<b>Сборник 1</b>						
плотность, т/м <sup>3</sup>	1,46÷1,50					
расход серной кислоты, м <sup>3</sup> /ч	1,0					
Фосфорная кислота (52% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), м <sup>3</sup> /ч	0,0			0,6	0,9	1,1
Магниева добавка (83% MgO), т/ч	0,60					
<b>Сборник 2</b>						
плотность, т/м <sup>3</sup>	1,41÷1,45					
МО, моль/моль	0,45÷0,55					
Фосфорная кислота (52% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), м <sup>3</sup> /ч	1,1	1,5	1,7	1,3		
<b>Сборник 3</b>						
плотность, т/м <sup>3</sup>	1,38÷1,40					
МО, моль/моль	0,45÷0,55					
Фосфорная кислота (52% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), м <sup>3</sup> /ч	13,8	13,6	13,6	13,7	13,6	13,5
Фосфорная кислота (36-37% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), м <sup>3</sup> /ч	2,5					
Серная кислота, м <sup>3</sup> /ч	1,0					
<b>Бак воды на подпитку</b>						
плотность, т/м <sup>3</sup>	1,05÷1,15					
вода на подпитку, м <sup>3</sup> /ч	12,0					
<b>Вода в газоход</b>						
расход ОПС, м <sup>3</sup> /ч	<b>3,3</b>	<b>2,9</b>	<b>2,5</b>	<b>2,1</b>	<b>1,7</b>	<b>1,5</b>
<b>Преднейтрализатор</b>						
плотность, т/м <sup>3</sup>	1,54÷1,56					
(влажность) пульпы, %	16÷18					
МО, моль/моль	1,30÷1,40					
Температура, °С	120÷135					
разрежение, мм вод.ст.	50÷150					

расход из сб. 1, м <sup>3</sup> /ч	<b>29,0</b>	<b>28,8</b>	<b>28,6</b>	<b>28,4</b>	<b>28,2</b>	<b>28,2</b>
расход азотной кислоты, м <sup>3</sup> /ч	<b>5,8</b>	<b>7,8</b>	<b>9,9</b>	<b>12,0</b>	<b>14,1</b>	<b>15,1</b>
расход аммиака, т/ч	<b>4,8</b>	<b>5,3</b>	<b>5,8</b>	<b>6,3</b>	<b>6,8</b>	<b>7,1</b>
Фосфорная кислота (36-37% Р <sub>2</sub> О <sub>5</sub> ), м <sup>3</sup> /ч	2,5					
расход пеногасителя, кг/ч	2÷10 (при необходимости)					
расход воды, м <sup>3</sup> /ч	0÷20 (при необходимости)					
уровень, % (м)	50÷65 (4÷5)					
<b>Смесители-нейтрализаторы</b>						
пульпа из бака, м <sup>3</sup> /ч	<b>10,5</b>	<b>11,0</b>	<b>11,5</b>	<b>12,0</b>	<b>12,5</b>	<b>12,8</b>
Аммиак, т/ч	1,70÷1,75					
Серная кислота, м <sup>3</sup> /ч	1,70					
<b>Аммонизатор-гранулятор</b>						
МО шихты	1,60					
влажность шихты, %	1,2÷1,6					
аммиак, т/ч	1,0÷1,5					
<b>Сушильный барабан</b>						
расход природного газа, нм <sup>3</sup> /ч	300÷450					
температура на входе, °С	200÷300					
температура на выходе, °С	80÷100					
влажность шихты, %	0,8÷1,0					

Таблица В.4 – Дополнительный аналитический контроль при производстве NPK15:15:15 и NPK 16:16:16 с использованием азотной кислоты

Позиция	Частота отбора проб	Контролируемые параметры и частота выполнения анализов	
1. Пульпа из ПН	В переходный период – 1 раз в 30 минут, далее – 1 раз в 1 час/2 часа Замер температуры и плотности при каждом отборе	Мольное отношение  м.д. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %  м.д. S сульф., % м.д. H <sub>2</sub> O, %	При каждом отборе  1 раз в 4 часа  Выборочно
2. Шихта из АГ	В переходный период – 1 раз в 30 минут Далее 1 раз в 2/4 часа или по требованию Замер температуры при каждом отборе	Мольное отношение  м.д. H <sub>2</sub> O, %	При каждом отборе  в дневную смену – 2÷3 раза; в ночную смену – по требованию
3. Шихта из СБ	В дневную смену- 2÷3 раза В ночную смену по требованию	Температура, °С Грансостав, %	При каждом отборе
4. Частично-аммонизированные растворы ЭФК из сборников 1, 2, 3	Отбор 1 раз в 2/4 часа или по требованию Замер температуры и плотности при каждом отборе	Мольное отношение  м.д. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	При каждом отборе и при отборе газовых проб  1 раз в 4 часа и при отборе газовых проб
5. Готовый продукт необработанный СК		Пылимость, г/т Истираемость, г/т*мин Слеживаемость, кПа	Выборочно
6. Готовый продукт обработанный СК		м.д. N нитр, % Мольное отношение  насыпной вес, т/м <sup>3</sup>	По основному графику  1÷2 раза по каждому продукту или по требованию
		Пылимость, г/т Истираемость, г/т*мин Статическая прочность гранул, МПа Слеживаемость, кПа	1÷2 раза за смену или по требованию

		м.д. MgO, % м.д. Σорг.в-в, % м.д. S сульф., %	Выборочно
7. Состав отходящих газов		Аммиак, мг/нм <sup>3</sup> Фтор, мг/нм <sup>3</sup>	По требованию
8. Абсорбционная жидкость	При отборе газовых проб	Температура, °С Плотность, г/см <sup>3</sup> м.д. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % Мольное отношение рН	При газовых отборах