**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТЕПЕНИ АММОНИЗАЦИИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ**

 **К.Г. Горбовский1[[1]](#footnote-1), А.И. Казаков2, А.М. Норов1, А.С. Малявин1, А.И. Михайличенко3**

1 Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени профессора Я.В. Самойлова, 162622, Череповец, Вологодская область, Россия

2 Институт проблем химической физики Российской академии наук, 142432, Черноголовка, Московская область, Россия

3 Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Россия

Комплексные NP и NPK удобрения на основе нитрата аммония являются многокомпонентными солевыми системами, склонными к высокой гигроскопичности, слеживаемости и интенсивному термическому разложению со взрывом. Пульпы, используемые в производстве данных видов удобрений, также могут проявлять низкую термическую устойчивость. Немаловажным вопросом для таких пульп является вязкость, определяющая энергетические затраты на их транспортировку и переработку в конечный продукт. Увеличение степени аммонизации фосфорной кислоты способствует снижению содержания нитрата аммония в составе продукта, однако остается открытым вопрос о свойствах таких удобрений. Данная статья посвящена изучению свойств комплексных NP и NPK удобрений на основе нитрата аммония и их полупродуктов при увеличении степени аммонизации фосфорной кислоты.

**Введение**

Нитрат аммония является одним из наиболее распространенных азотных удобрений, выпускаемых промышленностью, содержание азота в котором составляет до 35 %мас. Основным агрохимическим преимуществом нитрата аммония по сравнению с другими простыми азотными удобрениями является присутствие азота одновременно в аммиачной и нитратной формах, а высокое содержание этого компонента позволяет смешивать его с другими видами удобрений и получать комплексные удобрения с высоким содержанием основных питательных элементов – фосфором, серой и калием. Главными недостатками таких видов удобрений являются их высокая гигроскопичность и слеживаемость **[1]** и повышенные требования к пожаро- и взрывобезопасности **[2]**. Все из перечисленных показателей и в особенности последний являются основными недостатками, ограничивающими выпуск комплексных удобрений на основе нитрата аммония.

Случаи взрывов нитрата аммония и комплексных удобрений на его основе достаточно хорошо известны: в 1921 г. на складе завода в г. Оппау (Германия), в 1947 г. на складе в бухте в г. Техас-сити (США), в 2001 г. на складе завода в г. Тулуза (Франция), в 2013 г. на складе в г. Уэст (США). Наиболее крупные взрывы технологических установок были зафиксированы в 1952 г. в г. Нагоя (Япония), в 1978 г. – в г. Чирчик (Узбекистан), в 1981 г. – в г. Череповец (Россия), в 1994 г. – в г. Порт Нил (США), в 2009 г. – в г. Кирово-Чепецк (Россия).

При получении комплексных NPK-удобрений помимо нитрата аммония используются также фосфаты аммония – NH4H2PO4 и (NH4)2HPO4, сульфат аммония и хлорид калия, при этом протекают следующие реакции:

|  |  |
| --- | --- |
| NH4H2PO4 + KCl ⇄ KH2PO4 + NH4Cl, | (1) |
| NH4NO3 + KCl ⇄ KNO3 + NH4Cl, | (2) |
| (NH4)2SO4 + 2KCl ⇄ K2SO4 + 2NH4Cl. | (3) |

 KH2PO4, KNO3 и K2SO4 образуют с непрореагировавшими NH4H2PO4, NH4NO3 и (NH4)2SO4 соответственно твёрдые растворы – соединения изоморфно-замещённого типа.

Состав твёрдых растворов определяется глубиной протекания реакций (1-3). (NH4)2HPO4 в реакцию конверсии с KCl не вступает. Помимо этого, нитрат аммония может образовывать различные двойные соли: NH4NO3·2KNO3, (NH4)2SO4·2NH4NO3, (NH4)2SO4·3NH4NO3. Образование NH4NO3·2KNO3 зависит от глубины протекания реакции (2) **[3]**. Двойные соли (NH4)2SO4·2NH4NO3 и (NH4)2SO4·3NH4NO3 в присутствии KCl могут распадаться с образованием твёрдых растворов **[4]**.

Таким образом, комплексные удобрения на основе нитрата аммония представляют собой сложные солевые системы, состав которых определяется соотношением исходных компонентов.

 Наличие всех указанных выше соединений может различным образом влиять на разложение комплексных удобрений на основе нитрата аммония и на их способность к детонации. Присутствие NH4H2PO4, (NH4)2HPO4 и (NH4)2SO4 снижает скорость разложения нитрата аммония **[5,6]**, хлорид-анионы Cl⁻, напротив, выступают в качестве катализаторов разложения нитрата аммония **[7-9]**.

Однако, не смотря на это, возрастающие потребности агрохимического сектора приводят к необходимости разработки новых удобрений, получение которых возможно лишь при использовании концентрированных азотных удобрений, в частности, нитрата аммония и карбамида. Однако при использовании карбамида возникают значительные трудности, которые заключаются в высокой гигроскопичности и слеживаемости, снижении доли амидного азота в продукте из-за разложения карбамида при относительно низких температурах в процессе гранулирования и сушки и сложности ведения технологического процесса из-за сильного залипания оборудования **[10,11]**.

Одним из способов улучшения качества комплексных удобрений на основе нитрата аммония и снижения риска взрыва является увеличение степени аммонизации экстракционной фосфорной кислоты, что позволяет снизить долю нитрата аммония в составе продукта.

Таким образом, цель данной работы – исследование свойств комплексных удобрений на основе нитрата аммония и полупродуктов при их получении в зависимости от степени аммонизации фосфорной кислоты.

**Экспериментальная часть**

***Получение образцов.*** Для получения комплексных удобрений использовали упаренную экстракционную фосфорную кислоту, полученную сернокислотным разложением хибинского апатитового концентрата полугидратным способом, состава, %мас.: Р2О5 51.72, CaO 0.67, MgO 0.23, F 1.33, SO3 4.53, Fe2O3 0.55, Al2O3 0.90, SiO2 0.43, азотную кислоту, сульфат аммония и хлористый калий (концентрат минеральный «Сильвин»). Экстракционную фосфорную и азотную кислоты смешивали в определенном соотношении и аммонизировали в реакторе, снабженным перемешивающим устройством, обратным холодильником и водяной рубашкой, что позволяло проводить аммонизацию в условиях близких к изотермическим при температуре 70±2○С.

Степень аммонизации фосфорной кислоты  (М) определяли по значению рН 1%-го водного раствора полученной пульпы с использованием справочных данных **[12]**.

В полученную пульпу вводили сульфат аммония и хлористый калий в количестве необходимом для получения заданной марки, тщательно перемешивали и высушивали при 65○С. Далее шихту измельчали и гранулировали на тарельчатом грануляторе диаметром 300 мм и длиной 150 мм. Гранулы размером 2÷4 мм досушивали при 65○С до необходимой влажности. Полученный продукт анализировали на содержание основных элементов.

***Рентгенографический анализ.*** Рентгенографический анализ исследуемых образцов проводили на порошковом дифрактометре «STADI-MP» (STOE, Германия), с изогнутым Ge (111) монохроматором CuK𝛼1-излучение (𝜆=1.54056 Å). Сбор данных проходил в режиме поэтапного перекрывания областей сканирования с помощью позиционно-чувствительного линейного детектора, угол захвата которого составлял 5○ по 2θ с шириной канала 0.02о. Надежность и достоверность соединений на полученных рентгенограммах устанавливали с помощью базы данных 2013 International Centre for Diffraction Date.

***Дериватографический анализ.*** Дериватографический анализ проводили на дериватографе «Паулик-Эрдей» (MOM, Венгрия) марки Q-1500 при нагревании на воздухе при атмосферном давлении в открытых кварцевых тиглях со скоростью нагрева 2.5○/мин. В качестве эталона применяли Al2O3, предварительно прокаленный при 1000○С. Навески образцов составляли 0.2 г. Термопара - Pt/Pt-Pd. Расшифровку полученных зависимостей осуществляли в соответствии с литературными данными **[13-16]**.

***Гигроскопичность.*** Гигроскопичность К полученных образцов определяли с помощью климатической камеры с внутренней циркуляцией BINDER KBF 115 (BINDER, Германия). Величину К определяли путем выдерживания образца гранул диаметром 3÷4 мм массой 3.500±0.006 г в камере при 25○С и относительной влажности воздуха (ϕ) 80% в течение 1 ч. Гранулы равномерно распределяли в чашке диаметром 50 мм и высотой 10 мм в один слой. Величину К определяли как количество воды, поглощенное единицей массы образца за 1 ч.

***Слеживаемость.*** Определение слеживаемости σ осуществляли с использованием климатической камеры с внутренней циркуляцией BINDER KBF 115 (BINDER, Германия) при температуре 45○С, ϕ=40% и специальных прессов, снабженных тарированной пружиной. Нагрузка пружины на один образец составляла 340 кПа. Продолжительность пребывания образцов в камере – 6 ч. Слеживаемость определяли как среднее максимальное усилие, необходимое для разрушения сформировавшегося цилиндрического брикета, отнесенное к площади его сечения (размер брикета: диаметр 33 мм, высота 40 мм).

***Статическая прочность.*** Определение статической прочности Р осуществляли на приборе ИПГ-1М (УНИХИМсОЗ, Россия) по формуле:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (4) |

где N – количество измеренных гранул;

F – сила, необходимая для разрушения одной гранулы;

dср – средний диаметр одной гранулы, равный 3,5 см.

 ***Микрокалориметрия.*** Микрокалориметрические исследования кинетики термического разложения проводили путем измерения скорости выделения тепла в изучаемых образцах с помощью дифференциального автоматического калориметра ДАК-1-2 **[17]**. Эксперименты выполняли в запаянных стеклянных ампулах с внутренним объёмом около 2 см3 при навесках исследуемых смесей 1 г. Свободный внутренний объем после введения исследуемой навески и запаивания ампулы находился в пределах 0.7÷1.2 см3 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.

 ***Гравиметрическое исследование термического разложения.*** Исследования потери массы при термическом разложении проводили путем выдерживания гранулированных образцов массой 20.00±0.05 г в электрическом шкафу без принудительной конвекции при заданной температуре в течение определенного периода времени. В продуктах термического разложения определяли содержание аммиачного и нитратного азота, хлора, фтора и серы. Количество указанных элементов, перешедших в газовую фазу, определяли по формуле:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (5) |

где ХА – количество А (А = Nамм, Nнитр, Cl, F), выделяющегося в газовую фазу, отнесенное к единице массы исходного образца;

ω0(А) – массовое содержание А в исходном образце;

m0 – масса исходного образца;

ωt(А) – массовое содержание А в образце после разложения за время t;

mt – масса образца после разложения за время t.

***Динамическая вязкость.*** Динамическую вязкость пульп определяли при помощи ротационного вискозиметра HAAKE VT 74 Plus (Thermo Scientific, США). Для этого полученную пульпу помещали в цилиндрический сосуд, снабженный термостатирующей рубашкой и подключенный к циркуляционному термостату, в контуре которого циркулировало полисиликоновое масло. После измерения вязкости определяли влажность пульпы.

Обработку полученных экспериментальных данных и определение доверительных интервалов для 95%-ной доверительной вероятности осуществляли методами математической статистики с использованием компьютерной программы Origin.

**Результаты и обсуждение**

 ***Состав образцов удобрений и рентгенографический анализ.*** В *таблице 1* представлены результаты анализов полученных образцов удобрений.

**Таблица 1. Состав образцов удобрений**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **№ образца** | **Марка** | **N амм.** | **N нитр.** | **P2O5** | **S** | **K2O** | **M** | **H2O** |
| 1 | 26:13:0 | 18.5 | 7.8 | 13.8 | 8.4 | – | 1.68 | 0.55 |
| 2 | 15.8 | 10.1 | 13.3 | 4.2 | – | 1.06 | 0.42 |
| 3 | 22:11:11 | 14.9 | 7.6 | 11.4 | 5.6 | 11.4 | 1.71 | 0.59 |
| 4 | 13.6 | 10.8 | 11.7 | 4.0 | 11.4 | 1.04 | 0.55 |
| 5 | 16:16:16 | 13.8 | 2.2 | 15.9 | 8.2 | 16.5 | 1.65 | 0.52 |
| 6 | 12.3 | 4.0 | 16.5 | 4.0 | 16.4 | 1.07 | 0.48 |
| 7 | 20:10:10 | 16.0 | 3.9 | 9.9 | 11.0 | 10.3 | 1.70 | 0.53 |
| 8 | 14.9 | 5.2 | 10.5 | 10.1 | 10.5 | 1.03 | 0.52 |
| 9 | 19:9:19 | 12.6 | 6.6 | 9.3 | 8.0 | 20.0 | 1.67 | 0.44 |
| 10 | 11.6 | 8.2 | 9.3 | 2.8 | 20.3 | 1.03 | 0.51 |
| 11 | 27:6:6 | 16.4 | 10.9 | 6.4 | 2.6 | 6.5 | 1.66 | 0.49 |
| 12 | 15.8 | 11.9 | 6.3 | 2.6 | 6.4 | 1.06 | 0.50 |

 На *рисунке 1* представлены рентгенограммы для образцов 1 и 2 (марка 26:13:0), 3 и 4 (марка 22:11:11), 5 и 6 (марка 16:16:16).

**Рисунок 1. Рентгенограммы образцов удобрений.**

**a – 1, b – 2, с – 3, d – 4, e – 5, f – 6; 1 – (NH4)2HPO4, 2 – NH4H2PO4, 3 – NH4NO3, 4 – (NH4)2SO4, 5 – 2NH4NO3·(NH4)2SO4, 6 – 3NH4NO3·(NH4)2SO4, 7 – (NH4,K)H2PO4, 8 – (NH4,K)NO3, 9 – (NH4,K)2SO4, 10 – KCl, 11 – NH4Cl;**

**2θ – угол Брэгга (о)**

На рентгенограммах для образцов марок 16:16:16 и 22:11:11 показано присутствие твердых растворов (NH4,K)NO3, (NH4,K)H2PO4 и (NH4,K)2SO4, а также NH4Cl и KCl. Для образцов 3 и 5 установлено присутствие (NH4)2HPO4.

На рентгенограммах для образца 1 марки 26:13:0 показано присутствие (NH4)2HPO4, NH4H2PO4, (NH4)2SO4, 2NH4NO3·(NH4)2SO4 и 3NH4NO3·(NH4)2SO4. Для образца 2 – NH4NO3, NH4H2PO4, 2NH4NO3·(NH4)2SO4 и 3NH4NO3·(NH4)2SO4.

 ***Дериватографический анализ.*** На *рисунке 2* представлены результаты дериватографического анализа для образцов 1, 2, 3 и 4. Анализ дифференциально-термических (ДТА) и дифференциально-термогравиметрических (ДТГ) кривых подтверждают данные рентгенографического анализа.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  |  |

**Рисунок 2. Кривые дифференциально-термического (ДТА) и дифференциально-термогравиметрического анализа (ДТГ) образцов удобрений.**

**a – 1, b – 2, с – 3, d – 4; t – время, мин**

Кривые ДТА для образцов 22:11:11 характеризуются следующими пиками: распад твёрдого раствора (NH4,K)NO3 и частичное образование NH4NO3·2KNO3 (соответственно 113.1 и 129.9°С); обратимое фазовое превращение (NH4,K)NO3 и NH4NO3·2KNO3 с образованием твёрдого раствора структуры III формы KNO3 (132.8 и 145.3°С); экзотермическое разложение продукта, включающее разложение NH4NO3, поликонденсацию (NH4,K)H2PO4 и разложение (NH4)2HPO4 для образца 3 и 4 (197.2 и 221.5°С).

Сравнивая полученные кривые ДТА и ДТГ можно сделать вывод, что образец 3 обладает большей термической устойчивостью по сравнению с образцом 4, что может быть связано с более низким содержанием нитрата аммония и более высоким содержанием (NH4)2HPO4. Стоит также отметить, что на кривых ДТА и ДТГ образца 3 отсутствует пик, характерный для разложения (NH4)2HPO4, находящийся в интервале 120÷200°С. Можно предположить, что его отсутствие связано с взаимодействием (NH4)2HPO4 и HNO3, образующейся в результате частичной диссоциации NH4NO3, по реакции:

|  |  |
| --- | --- |
| (NH4)2HPO4 + HNO3 → NH4H2PO4 + NH4NO3. | (6) |

 За счёт протекания реакции (6), по всей видимости, разложение (NH4)2HPO4 происходит при более высоких температурах. В случае образца 3 этот процесс происходит при интенсивном экзотермическом разложении продукта.

При нагревании образца 2 на кривой ДТА наблюдаются пики, связанные со следующими явлениями: обратимый фазовый переход NH4NO3 IV→III (39.9°С); обратимый фазовый переход NH4NO3 III→II (85.4°С); обратимый фазовый переход NH4NO3 II→I (116.3°С); плавление образца (162.9°С); поликонденсация NH4H2PO4 (209.8°С); разложение NH4NO3 (220.6°С).

На кривой ДТА для образца 1 отсутствуют пики, характерные для NH4NO3. Термическое разложение данного образца характеризуется следующими процессами: разложение (NH4)2HPO4 (138.6°С); плавление и частичное разложение аддуктов 2NH4NO3·(NH4)2SO4 и 3NH4NO3·(NH4)2SO4 (152.2°С); поликонденсация NH4H2PO4 (210.8°С); разложение NH4NO3 (219.5°С); разложение (NH4)2SO4 (244.5°С).

***Гигроскопичность, слеживаемость и статическая прочность.*** В *таблице 2* представлены результаты изучения гигроскопичности, слеживаемости и статической прочности полученных образцов удобрений.

**Таблица 2. Гигроскопичность, слеживаемость и статическая прочность гранулированных образцов удобрений**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **№ образца** | **Марка** | **К,****ммоль·г-1·ч-1** | **σ·10-2, кПа** | **Р, МПа** |
| 1 | 26:13:0 | 3.21±0.13 | 3.00±0.13 | 2.44±0.14 |
| 2 | 5.30±0.20 | 4.47±0.18 | 3.70±0.20 |
| 3 | 22:11:11 | 4.04±0.19 | 3.54±0.19 | 3.16±0.19 |
| 4 | 5.00±0.20 | 4,10±0.30 | 4.40±0.30 |
| 5 | 16:16:16 | 3.04±0.12 | 1.76±0.16 | 5.00±0.30 |
| 6 | 3.51±0.17 | 3.10±0.30 | 5.10±0.30 |
| 7 | 20:10:10 | 3.74±0.17 | 2.97±0.15 | 2.39±0.15 |
| 8 | 4.06±0.15 | 3.90±0.20 | 3.80±0.20 |
| 9 | 19:9:19 | 3.22±0.15 | 2.59±0.10 | 3.28±0.19 |
| 10 | 3.96±0.11 | 3.36±0.16 | 4.40±0.20 |
| 11 | 27:6:6 | 5.00±0.10 | 3.90±0.30 | 3.90±0,20 |
| 12 | 5.16±0.12 | 4.40±0.30 | 4.90±0.30 |

Из представленных данных видно, что для одной и той же марки удобрения увеличение М способствует снижению гигроскопичности и слеживаемости, однако также наблюдается и снижение статической прочности гранул. Снижение гигроскопичности можно связать со снижением содержания нитрата аммония, обладающего высокой гигроскопичностью. Снижение слеживаемости можно также связать и со снижением содержания хлорида аммония при увеличении М, что видно по интенсивности пиков NH4Cl на представленных рентгенограммах **[1,18]**. Понижение статической прочности гранул может являться результатом снижения прочности фазовых контактов между гранулами с увеличением М в процессе гранулирования **[19]**.

Наибольшая разница в гигроскопичности и слеживаемости проявляется для марки 26:13:0, что может быть обусловлено присутствием в составе образца 2 нитрата аммония, тогда как в образце 1 он связан в двойные соли (NH4)2SO4·2NH4NO3 и (NH4)2SO4·3NH4NO3. Наименьшая разница в гигроскопичности и слеживаемости наблюдается для марки 27:6:6, что можно объяснить высоким содержанием нитратного азота в обоих образцах и небольшой разницей по его содержанию между ними.

***Микрокалориметрия***. На *рисунке 3* представлены кривые зависимости скорости тепловыделения от времени при термическом разложении образцов 3 и 4 в интервале температур 183.5÷245.9°С.

Содержащиеся в исследованных образцах хлорид-анионы Cl⁻, как указывалось ранее, являются катализаторами разложения нитрата аммония и их каталитическое влияние увеличивается с ростом содержания азотной кислоты в системе и практически не проявляется при её низком содержании. Ускоряющее действие Cl⁻ на разложение нитрата аммония связано с накоплением в системе нитрилхлорида NO2Cl, нитрозилхлорида NOCl и хлора Cl2, являющихся более эффективными окислителями катиона аммония NH4⁺ и аммиака по сравнению с азотной кислотой. Присутствие NH4H2PO4, (NH4)2HPO4 и (NH4)2SO4 совместно с Cl⁻ способствует снижению каталитического влияния Cl⁻ на разложение нитрата аммония.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

**Рисунок 3. Зависимость скорости тепловыделения**  **(мВт·г-1) от времени t (мин) при термическом разложении образцов 3 (a) и 4 (b)**

Исследование скорости тепловыделения образца 4 показало его низкую термическую стабильность. При распаде образца 4 ускоряющее действие Cl⁻ превалирует над замедлением скорости разложения нитрата аммония под влиянием анионов H2PO4⁻, HPO42⁻ и SO42⁻, и поэтому разложение данного образца протекает с самоускорением.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

**Рисунок 4. Зависимость скорости тепловыделения**  **(мВт·г-1) от времени t (мин) при термическом разложении образцов 3a (a) и 3b (b)**

Образец 3 имеет более низкое содержание нитрата аммония по сравнению с образцом 4 и при этом в его составе большая часть H2PO4⁻ замещена на HPO42⁻. Анион HPO42⁻ способен в большей степени снижать концентрацию недиссоциированной азотной кислоты, а значит увеличивать термическую стабильность образца 3. Помимо этого, содержание (NH4)2SO4 в образце 3 также больше по сравнению с образцом 4. Всё это способствует тому, что ускоряющее действие Cl⁻ не проявляется, разложение протекает без самоускорения. Таким образом, образец 3 имеет значительно более высокую термическую стабильность по сравнению с образцом 4.

Помимо образцов удобрений также была измерена скорость тепловыделения как функция времени при термическом разложении нитратно-фосфатно-аммиачных пульп при получении образца 3 с М = 1.0 (образец 3а) и М = 1.4 (образец 3b) с влажностью около 8 %мас. в диапазоне температур 243.5÷277.0°С (*рисунок 4*).

Исследование скорости тепловыделения этих образцов показало их высокую термическую стабильность, при этом образец 3b оказался более термически устойчив по сравнению с образцом 3a, что можно объяснить более высоким содержанием (NH4)2HPO4 в нём.

На *рисунке 5* представлены температурные зависимости начальных скоростей тепловыделения  при термическом разложении образцов 3, 4, 3а и 3b в аррениусовых координатах. Для сравнения на *рисунке 5* приведена также температурная зависимость начальных скоростей тепловыделения при термическом разложении изученного ранее нитрата аммония **[20]**.

**Рисунок 5. Зависимость от**  **(К-1) для образцов 3 (1), 4 (2),**

**3a (3), 3b (4) и нитрата аммония (5)**

Полученные уравнения зависимости  (Вт·г-1) от температуры имеют следующий вид:

для образца 3

|  |  |
| --- | --- |
| , | (7) |

для образца 4

|  |  |
| --- | --- |
| , | (8) |

для образца 3a

|  |  |
| --- | --- |
| , | (9) |

для образца 3b

|  |  |
| --- | --- |
| . | (10) |

Из представленных на *рисунках 3, 4 и 5* зависимостей видно, что начальная скорость тепловыделения образца 4 по сравнению с образцом 3 в среднем на 1÷2 порядка выше. При этом начальная скорость тепловыделения образца 4 значительно превосходит начальную скорость тепловыделения нитрата аммония, в то время как для образца 3 наблюдается обратное. Образцы 3a и 3b обладают ещё большей термической устойчивостью по сравнению с образцом 3, что можно объяснить отсутствием в их составе Cl⁻ и высоким содержанием воды.

В любых реальных условиях проведения рассматриваемой реакции тепловой взрыв возможен только тогда, когда внешние параметры проведения процесса превышают значения, критические для теплового взрыва, но расчет критических условий для реального сложного производственного процесса является очень трудоемкой задачей, а адиабатический период индукции теплового взрыва τad рассчитывается просто. Если величина τad оказывается много больше, чем реальное время технологического процесса при соответствующей температуре, тепловой взрыв не произойдет, а в любых условиях реального процесса период индукции может быть только больше, чем в адиабатических условиях. Однако, если величина τad и реальное время процесса достаточно близки или даже τad меньше, необходимо рассчитывать критические условия теплового взрыва (критическая температура для реального размера аппарата и условий теплоотдачи от него). Только такой расчет может позволить окончательно решить вопрос о возможности теплового взрыва в рассматриваемом процессе.

Расчет адиабатического периода индукции является самым простым и доступным способом оценки возможности теплового взрыва для какого-либо конкретного состава. При полном отсутствии отвода тепла (адиабатические условия) и при достаточно высокой теплоте процесса тепловой взрыв будет происходить всегда, причем степень превращения в рассматриваемой реакции за время индукционного периода будет очень небольшая, все тепло идет на нагрев вещества. Так как 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 **[21]**:

|  |  |
| --- | --- |
| ,  | (11) |

где сp – теплоёмкость образца;

Q0 – полная теплота процесса;

k0 и Ec – предэкспонента и энергия активации константы скорости реакции разложения;

T0 – абсолютная температура разложения;

R = 8.314 Дж·моль-1·К-1 – универсальная газовая постоянная.

 При  уравнение (11) принимает вид:

|  |  |
| --- | --- |
| . | (12) |

Для определения теплоёмкостей исследуемых образцов использовали данные работы **[12]**, принимая, что в первом приближении теплоёмкости образцов 3 и 4 и 3a и 3b попарно равны. Величину теплоёмкости нитрата аммония приняли в соответствии с данными **[2]**. Полученные значения величин τad приведены в *таблице 3*. Значения τad при одинаковой начальной температуре можно рассматривать как характеристику относительной взрывоопасности вещества. Адиабатические периоды индукции теплового взрыва образцов 3, 3a и 3b больше соответствующих величин для нитрата аммония, а для образца 4 примерно на порядок меньше, что свидетельствует о потенциальной опасности теплового самовоспламенения данного образца при проведении технологических операций с ним при высоких температурах.

**Таблица 3. Адиабатические периоды индукции взрыва τad** **образов 3, 4, 3a и 3b и нитрата аммония от температуры *T***

|  |  |
| --- | --- |
| ***T*, °С** | **τad, ч** |
| **Образец 3** | **Образец 4** | **Образец 3a** | **Образец 3b** | **Нитрат аммония** |
| 200 | 94.64 | 1.50 | 226.83 | 232.00 | 11.38 |
| 205 | 68.04 | 0.97 | 146.60 | 180.92 | 7.00 |
| 210 | 49.29 | 0.63 | 95.69 | 142.00 | 4.35 |
| 215 | 35.97 | 0.42 | 63.05 | 112.02 | 2.73 |
| 220 | 26.45 | 0.28 | 41.94 | 88.90 | 1.73 |
| 225 | 15.58 | 0.19 | 28.14 | 70.94 | 1.11 |
| 230 | 14.59 | 0.13 | 19.05 | 56.90 | 0.72 |
| 235 | 10.94 | 0.09 | 13.01 | 45.88 | 0.47 |

***Гравиметрическое исследование термического разложения.*** Исследование потери массы при термическом разложении проводили на примере образцов 3 и 4 при температурах 170, 180, 190 и 200°С. Помимо исследования потери массы, оценивали также переход в газовую фазу аммиачного азота, нитратного азота, хлора и фтора. Результаты исследований представлены на *рисунках 6, 7 и 8*.

**Рисунок 6. Зависимость степени термического разложения (%) от времени t (мин) для образцов 3 и 4 при постоянной температуре.**

**Образец 3: 1 – 170°С, 2 – 180°С, 3 – 190°С, 4 – 200°С; образец 4: 5 – 180°С**

Интенсивность разложения образца 4 намного выше образца 3. Выделение в газовую фазу хлора, фтора, аммиачного и нитратного азота для образца 4 также осуществляется значительно интенсивнее по сравнению с образцом 3. Аммиачный азот на начальной стадии разложения в образце 3 выделяется в большем количестве по сравнению с образцом 4. Это связано с более высоким содержанием (NH4)2HPO4, который при низких температурах начинает разлагаться на NH3 и NH4H2PO4.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| **Рисунок 7. Выделение хлора ХCl, аммиачного XNam и нитратного азота XNnit (г·кг-1) при термическом разложении образцов 3 и 4 при температуре 180°С в зависимости от времени t (мин).****Образец 3: кривая 1 – Cl, 2 – Nam, 3 – Nnit;****образец 4: кривая 4 – Cl, 5 – Nam, 6 – Nnit** | **Рисунок 8. Выделение фтора в газовую фазу XF (г·кг-1) при термическом разложении образцов 3 (кривая 1) и 4 (кривая 2) при температуре 180°С в зависимости от времени t (мин)** |

Стоит также отметить, что максимальное количество фтора, выделяющегося в газовую фазу, приблизительно равно для обоих образцов. Это связано с тем, что фтор в обоих образцах согласно **[22]** присутствует в виде соединений (NH4)2SiF6, NH4F, NH4NO3·(NH4)2SiF6, KNO3·K2SiF6, (NH4)2SiF6·NH4F и других, разложение которых зависит только от температуры процесса. Более высокая интенсивность выделения фтора для образца 4 связана с более интенсивным экзотермическим разложением данного образца.

Для хлора выделение в газовую фазу зависит от содержания нитрата аммония и поэтому для образца 4 в газовую фазу выделяется значительно большее количество хлора, чем для образца 3.

Выделение в газовую фазу соединений хлора, фтора, нитрозных газов и аммиака способствует значительному осложнению и удорожанию очистки отходящих газов от них, а также более интенсивной коррозии оборудования.

***Динамическая вязкость.*** Исследование динамической вязкости проводили на примере нитратно-фосфатно-аммиачных пульп, получаемых при выпуске марки 22:11:11 при М = 1.7. Для получения таких пульп фосфорную и азотную кислоты смешивали в соотношении P2O5:HNO3 = 0.36:1 (мас.) и аммонизировали до заданного значения M.

 На *рисунке 9* представлена зависимость динамической вязкости такой пульпы от М при различных значениях влажности при 110°С. Видно, что вязкость пульпы достигает минимального значения при М = 1,45 при всех значениях влажности.

**Рисунок 9. Зависимость динамической вязкости η (мПа·с) нитратно-фосфатно-аммиачной пульпы от М при температуре 110°С и различных значениях влажности.**

**1 – 5%мас., 2 – 6%мас., 3 – 7%мас., 4 – 8%мас., 5 – 10%мас.**

Стоит отметить, что такое же поведение вязкости отмечалось для фосфатно-аммиачных пульп, полученных из различных видов фосфатного сырья **[3,23]**. Наличие минимума на кривой вязкости вероятно связано с высокой растворимостью фосфатов аммония при М=1.4÷1.5. Наличие в пульпе примесей соединений железа, алюминия, магния, фтора, кремния и других приводит к увеличению вязкости из-за образования малорастворимых соединений **[3,24,25]**.

На *рисунке 10* представлены зависимости динамической вязкости пульп при М = 1.05 и М = 1.45 от влажности при различных температурах. Из рисунка видно, что вязкость пульпы возрастает при уменьшении её влажности. Причем для пульп при М = 1.05 наблюдается более быстрый рост вязкости по мере уменьшения влажности.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

**Рисунок 10. Зависимость динамической вязкости η (мПа·с) нитратно-фосфатно-аммиачной пульпы при М = 1,05 (а) и М = 1,45 (b) от влажности (%мас.) при различных значениях температуры.**

**1 – 100°С, 2 – 105°С, 3 – 110°С, 4 – 115°С, 5 – 120°С**

 Влияние температуры на динамическую вязкость пульп подчиняется уравнению Аррениуса-Андраде **[26]**:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (13) |

где A – предэкспонента;

Еv – энергия активации вязкого течения.

В *таблице 4* представлены уравнения зависимости динамической вязкости от температуры при различной влажности для исследуемых пульп. Как видно из представленных уравнений, энергия активации вязкого течения, значения предэкспоненты и величина динамической вязкости для пульпы при М = 1.45 значительно меньше, чем для М = 1.05.

**Таблица 4. Уравнения зависимости динамической вязкости (мПа·с) для нитратно-фосфатно-аммиачных пульп при М=1.05 и М=1.45 при различных значениях влажности**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **W, %мас.** | **М=1.05** | **М=1.45** |
| 5 |  |  |
| 10 |  |  |
| 15 |  |  |
| 20 |  |  |
| 25 |  |  |

 Использование пульп, обладающих более высокой подвижностью и текучестью, при их переработке в гранулированный продукт позволяет значительно сократить энергетические затраты на удаление влаги из гранул и снизить количество рециркулируемого продукта, получаемого по ретурному способу.

**Выводы**

В результате изучения свойств комплексных NP и NPK удобрений на основе нитрата аммония установлено, что аммонизация фосфорной кислоты с М = 1.0÷1.1 до М = 1.6÷1.7 способствует снижению гигроскопичности и слеживаемости для марок 26:13:0, 22:11:11, 16:16:16, 20:10:10, 19:9:19 и 27:6:6.

Исследование термического разложения на примере марки 22:11:11 показало, что повышение степени аммонизации до указанных значений способствует повышению термической устойчивости и уменьшению интенсивности выделения в газовую фазу соединений хлора, фтора и нитрозных газов.

Исследование термических и реологических свойств нитратно-фосфатно-аммиачных пульп позволило установить их высокую термическую устойчивость, которая возрастает с увеличением степени аммонизации фосфорной кислоты. Вязкость пульп изменяется экстремально с минимумом при М = 1.4÷1.5 и максимальным значением при М = 1.0. Вязкость пульп возрастает с уменьшением их влажности и снижается с ростом температуры по закону Аррениуса-Андраде.

**Литература**

**[1]** *И.М. Кувшинников.* Минеральные удобрения и соли: свойства и способы их улучшения. М., Химия, 1987. 256 с.

**[2]** Технология аммиачной селитры. Под ред. *В.М. Олевского*. М., Химия, 1978. 312 с.

**[3]** *А.В. Кононов, В.Н. Стерлин, Л.И. Евдокимова*. Основы технологии комплексных удобрений. М.: Химия, 1988. 320 с.

**[4]** *Е.К. Шмульян, Н.Л. Портнова, Т.В. Дорошина, Т.Ф. Абашкина, М.М. Винник*. Определение состава нитроаммофоски и промежуточных продуктов в процессе азотно-сернокислотного разложения фосфоритов Каратау. Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты. Реферативная информация НИИТЭХИМ. Выпуск 8, 1975. С. 18-23.

**[5]** *Ю.И. Рубцов, И.И. Стрижевский, А.И. Казаков, Л.П. Андриенко, Е.Б. Мошкович.* Возможности снижения скорости термического разложения аммиачной селитры. Журнал прикладной химии, 1989, №10. С. 2169-2174.

**[6]** *A.I. Kazakov, O.G. Ivanova, L.S. Kurochkina, N.A. Plishkin.* Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition of Ammonium Nitrate and Sulfate Mixtures. Russian Journal of Applied Chemistry. 2011, №9. P. 1516-1523.

**[7]** *A.G. Keenan, B. Dimitriades.* Mechanism for the Chloride-catalyzed Thermal Decomposition of Ammonium Nitrate. Journal of Chemical Physics, 1962, №8. Р. 1583-1586.

**[8]** *Ю.И. Рубцов, И.И. Стрижевский, А.И. Казаков, Е.Б. Мошкович, Л.П. Андриенко.* Кинетические закономерности влияния Cl⁻ на термическое разложение аммиачной селитры. Журнал прикладной химии, 1989, №11. С. 2417-2422.

**[9]** *Y.I. Rubtsov, A.I. Kazakov, V.V. Nedelko, Al.V. Shastin, T.S. Larikova, T.V. Sorokina, B.L. Korsounskii.* Thermolysis of ammonium nitrate/potential donor of active chlorine compositions. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008, №1. P. 301-309.

**[10]** *S.K. Chatterjee.* Experience with Production of Urea-Based High-grade NPK Fertilizers. Urea-based NPK plant design and operating alternative: workshop proceedings, International Development Centre, Muscle Shoals, Alabama, USA, September 17-28, 1990. P. 14-20.

**[11]** *S. Ranadurai.* Operation Experiences with NP-NPK Granulation of Coromandel Fertilizers. Urea-based NPK plant design and operating alternative: workshop proceedings, International Development Centre, Muscle Shoals, Alabama, USA, September 17-28, 1990. P. 21-26.

**[12]** *В.М. Борисов, Ю.В. Ажикина, А.В. Гальцов.* Физико-химические основы получения фосфорсодержащих удобрений. Справочное пособие. М.: Химия, 1983. 144 с.

**[13]** *П.М. Зайцев, А.Я. Тавровская, А.В. Подлесская, Н.Л. Портнова*. Термическая стабильность компонентов минеральных удобрений. Сообщение 1. Нитраты, хлориды, фториды, кремнефториды, фосфаты аммония, калия, кальция, алюминия и железа. Труды НИУИФ. Выпуск 240. М., НИУИФ, 1982 С. 154-167.

**[14]** *П.М. Зайцев, А.Я. Тавровская, А.В. Подлесская, Н.Л. Портнова*. Термическая стабильность компонентов минеральных удобрений. Сообщение 2. Сульфаты аммония, калия, кальция, железа и алюминия. Соединения магния. Труды НИУИФ. Выпуск 240. М., НИУИФ, 1982. С. 168-185.

**[15]** *А.Я. Тавровская, Н.Л. Портнова, Т.Ф. Абашкина*. Термографические исследования нитроаммофоски. Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты. Реферативная информация НИИТЭХИМ. Выпуск 7, 1976. С. 10-14.

**[16]** *T.S. Babkina, N.B. Golovina, A.G. Bogachev, A.V. Olenev, A.V. Shevelkov, I.A. Uspenskaya.* Crystal Structures and Physicochemical Properties of Mixed Salts of Ammonium Nitrate and Sulfate. Russian Chemical Bulletin. 2012, №1. P. 33-39.

**[17]** *Л.Н. Гальперин, Ю.Р. Колесов, Л.Б. Машкинов, Ю.Э. Тернер.* Дифференциальные автоматические калориметры (ДАК) различного назначения. Сборник докладов VI Всесоюзной конференции по калориметрии. Тбилиси: Институт неорганической химии и электрохимии АН ГрузССР, 1973. С. 539-543.

**[18]** *G.M. Walker, T.R.A. Magee, C.R. Holland, M.N. Ahmad, J.N. Fox, N.A. Moffatt, A.G. Kells*. Caking Process in Granular NPK Fertilizer. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1998, №2. P. 435-438.

**[19]** *E.D. Shchukin, E.A. Amelina.* Surface Modification and Contact Interaction of Particles. Journal of Dispersion Science and Technology, 2003, №3&4. P. 377-395.

**[20]** *Ю.И. Рубцов, А.И. Казаков, С.Ю. Морозкин, Л.П. Андриенко*. Кинетика тепловыделения при термическом распаде технической аммиачной селитры. Журнал прикладной химии, 1984, №9. С. 1926-1929.

**[21]** *D.A. Frank-Kamenetskii*. Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics. Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1955. 370 p.

**[22]** *А.Я. Тавровская, Н.Л. Портнова, Т.Ф. Абашкина, П.М. Зайцев*. Термографические исследования кремнефтористых соединений, содержащихся в нитроаммофоске. Труды НИУИФ. Выпуск 231. М., НИУИФ, 1977. С. 184-194.

**[23]** *T. Akiyama, J. Ando.* Constituents and Properties of Ammoniated Slurry from Wet-process Phosphoric Acid. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1972, №9. P. 2915-2920.

**[24]** *B. Zhong, J. Li, Y. Xiang Zhang, B. Liang*. Principle and Technology of Ammonium Phosphate Production from Middle-Quality Phosphate Ore by a Slurry Concentration Process. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1999, №11. P. 4504-4506.

**[25]** *G.R. Campbell, Y.K. Leong, C.C. Berndt, J.L. Liow.* [Ammonium phosphate slurry rheology and particle properties – the influence of Fe(III) and Al(III) impurities, solid concentration and degree of neutralization](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250906003125). Chemical Engineering Science, 2006, Is. 17. P. 5856-5866.

**[26]** *H.A. Barnes.* Handbook of Elementary Rheology. University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Aberystwyth, 2000. 201 p.

1. Автор для переписки. *E-mail***:** sulfur32@bk.ru [↑](#footnote-ref-1)