

На правах рукописи

Горбовский Константин Геннадиевич

**Получение и свойства
карбамидсодержащих NPK-удобрений
из различных видов фосфатного сырья**

05.17.01 – технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва –2014

Работа выполнена на кафедре Технологии неорганических веществ Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева и в лаборатории технологии удобрений ОАО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени профессора Я.В. Самойлова».

Научный руководитель: Доктор химических наук, профессор
Михайличенко Анатолий Игнатьевич,
заведующий кафедрой ТНВ РХТУ им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Классен Петр Владимирович,
директор по техническому развитию ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» (г. Воскресенск)

кандидат химических наук, профессор
Беренгартен Михаил Георгиевич,
заведующий кафедрой ЮНЕСКО «Техника экологически чистых производств» Московского государственного машиностроительного университета «МАМИ»

Ведущая организация: ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт горно-химического сырья» (г. Москва)

Защита диссертации состоится «__»_____ г. в __ часов на заседании диссертационного совета ДМ 212.204.05 при РХТУ им. Д.И. Менделеева(125047 Москва, Миусская пл., 9) в_____.

С диссертационной работой можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат разослан _____

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 212.204.05,

кандидат химических наук, доцент

О.В. Яровая.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последние годы на мировом рынке минеральных удобрений наблюдается высокий спрос на различные виды комплексных NPK-удобрений. Подобное положение вызвано, в первую очередь, их высокой агрохимической ценностью, так как такие удобрения позволяют вносить в почву одновременно все три наиболее ценных питательных элемента – азот, фосфор и калий.

Наибольший интерес с потребительской точки зрения представляют концентрированные NPK-удобрения, получение которых возможно лишь при использовании компонентов, концентрированных по содержанию азота. В качестве таких компонентов используются нитрат аммония и карбамид, содержание азота в которых составляет соответственно 35,0% мас. и 46,7% мас. В первом случае продукт называется нитроаммофоской, во втором – карбоаммофоской.

Производство нитроаммофоски получило довольно широкое распространение как в России, так и во всём мире. Основной недостаток этого производства – это повышенные требования по пожаро- и взрывобезопасности при работе с нитратом аммония и его плавом.

Ситуация с карбоаммофоской совершенно обратная. Связано это в первую очередь с неудовлетворительными физико-химическими свойствами карбоаммофоски, которые проявляются в высокой гигроскопичности и слёживаемости продукта. Помимо этого производство такого продукта сопряжено с рядом трудностей при ведении технологического процесса, вызванные залипанием насадок барабанного оборудования, течек и замазыванием сит грохотов.

Однако, несмотря на такие недостатки, карбоаммофоска имеет ряд преимуществ перед нитроаммофоской. Во-первых, работа с карбамидом пожаро- и взрывобезопасна. Во-вторых, присутствие амидного азота в удобрении повышает его агрохимическую ценность. Амидный азот карбамида легко усваивается растениями, в меньшей степени подвержен вымыванию из почвы, чем нитрат аммония. Помимо этого высокое содержание азота в карбамиде позволяет получать более концентрированные минеральные удобрения, чем при использовании нитрата аммония.

В настоящее время практически отсутствуют технологии, которые позволяли бы получать гранулированные карбамидсодержащие NPK-удобрения в промышлен-

ных условиях. Для создания такой технологии, в первую очередь, требуется знание расходных коэффициентов исходных компонентов в зависимости от требуемой марки, позволяющие получать продукт с наилучшими физическими свойствами. При использовании фосфатного сырья, например, фосфоритов Каратау, переработка которых сопряжена с рядом трудностей из-за наличия большого количества примесей, необходимы знания реологических свойств используемых пульп и растворов, которые позволили бы вести процесс наиболее оптимально.

Из вышеизложенного следует, что разработка технологии карбамидсодержащих NPK-удобрений из различных видов фосфатного сырья с получением продукта с улучшенными свойствами (гигроскопичностью, слёживаемостью и статической прочностью) весьма актуальна.

Цель работы – исследование свойств и разработка технологии уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений на основе экстракционной фосфорной кислоты из различных видов фосфатного сырья.

Объект и предмет исследования. Объектами исследования являются экстракционная фосфорная кислота (ЭФК) из хибинского апатитового концентрата (АК) и фосфоритов Каратау, карбамид, сульфат аммония, хлорид калия, фосфатно-аммиачная пульпа, гранулированные и порошкообразные NPK-удобрения с различным соотношением $N:P_2O_5:K_2O$. Предметом исследования является технология производства уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений из различных видов фосфатного сырья.

Научная новизна работы. Впервые получен комплекс экспериментальных данных по влиянию содержания карбамида и значения мольного отношения $[NH_3]:[H_3PO_4]$ фосфатно-аммиачной пульпы (МО) на гигроскопичность NPK-удобрений. Показано, что увеличение содержания карбамида приводит к увеличению гигроскопичности. При изменении МО гигроскопичность достигает максимального значения при $МО = 1,7$.

Установлены особенности изменения свойств (гигроскопичности, слёживаемости, статической прочности) уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений, полученных с использованием ЭФК из различных видов фосфатного сы-

рья, в зависимости от МО. Показано, что наилучшими свойствами обладают продукты, полученные при соотношении компонентов, соответствующему $МО = 1,7$.

Установлены особенности влияния кондиционирующих добавок магния и бора на свойства (гигроскопичность, слёживаемость, статическая прочность) уравновешенных марок карбамидсодержащих НРК-удобрений в зависимости от МО.

Практическая значимость работы. На основании проведённых исследований разработана технология получения уравновешенных марок карбамидсодержащих НРК-удобрений с использованием ЭФК из АК и фосфоритов Каратау, позволяющая получать продукт с хорошими потребительскими свойствами. Рекомендовано использование магнийсодержащих добавок, способствующих снижению гигроскопичности и слёживаемости до 2,3 раз, и применение борсодержащих добавок, способствующих снижению слёживаемости до 2,6 раз и увеличению статической прочности гранул до 1,3 раз.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на IV Международной конференции Российского химического общества имени Д.И. Менделеева, посвященная 80-летию со дня рождения П.Д. Саркисова (Москва 2012) и на XXVI Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2012» (Москва 2012).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликованы 7 научных статей, в том числе 3 статьи, рекомендованных ВАК, представлены 2 заявки на патент.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа изложена на 182 страницах и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, описания технологии, выводов, списка используемой литературы из 95 источников. Работа содержит 71 рисунок и 29 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель и основные задачи исследования.

В **первой главе** представлен обзор литературных данных, описывающих физико-химические и структурно-механические свойства карбамидсодержащих NPK-удобрений, а также способы их получения. Представлен обзор современных представлений о гигроскопичности и слёживаемости минеральных солей и удобрений. На основании анализа литературных данных сформулированы цель и задачи исследования.

Во **второй главе** представлены результаты экспериментальных данных изучения физико-химических и структурно-механических свойств карбамидсодержащих NPK-удобрений.

Для изучения влияния содержания карбамида и значения МО на гигроскопические свойства NPK-удобрений были приготовлены образцы с содержанием карбамида от 5,0 до 30,0 % мас. и значением МО от 1,0 до 1,6.

Изучение гигроскопических свойств осуществляли с применением климатической камеры BINDERKBF 115. Для получения исследуемых образцов использовали ЭФК из АК, которую аммонизировали до заданного МО. В полученную фосфатно-аммиачную пульпу вводили хлорид калия, в количестве, обеспечивающем соотношение $P_2O_5:K_2O = 1:1$ (мол.) и карбамид.

Проведённые исследования показали, что увеличение содержания карбамида приводит к увеличению гигроскопичности. Влияние МО на гигроскопичность NPK-удобрений при постоянном содержании карбамида имеет максимальное значение при $МО = 1,4$. Наличие максимального значения можно объяснить высокой растворимостью солей, входящих в состав образцов, что подтверждается литературными данными.

Рентгенофазовый анализ показал, что в образцах с содержанием карбамида 5% мас. присутствуют соединения $CO(NH_2)_2 \cdot NH_4Cl$, $(NH_4, K)H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$ и KCl . В образцах с содержанием карбамида 30% мас. помимо указанных выше соединений установлено присутствие непрореагировавшего $CO(NH_2)_2$. Из этого следует, что со-

вместное присутствие $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ приводит к увеличению гигроскопичности.

Изучение свойств (гигроскопичность, слёживаемость, статическая прочность) уравновешенных NPK-удобрений, полученных на основе ЭФК из АК, осуществляли на примере марок 16:16:16 и 17:17:17 с различным значением МО. При этом использовались хлористый калий (галургический с содержанием K_2O 62,0% мас.), сульфат аммония (квалификация «х.ч.») и карбамид (марка А).

Слёживаемость изучали при помощи специальных прессов, снабжённых тарированной пружиной и экстензометра МПС-3.

Статическую прочность гранул измеряли на экстензометре ИПГ-1М.

На рис.1 представлены зависимости гигроскопичности порошкообразных и гранулированных образцов, слёживаемость и статическая прочность NPK-удобрений 16:16:16 и 17:17:17 от МО. Из рисунка видно, что значения гигроскопичности для указанных марок при увеличении МО вначале снижается, достигая минимального значения при $\text{МО} = 1,1$, затем возрастает, достигая максимального при $\text{МО} = 1,4$, затем монотонно снижается. Наличие минимального значения при $\text{МО} = 1,1$ можно объяснить действием двух конкурирующих факторов – уменьшением содержания карбамида и увеличением содержания $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Слёживаемость повторяет характер зависимости гигроскопичности от МО. Статическая прочность гранул от МО имеет прямолинейный характер и возрастает с увеличением МО.

Фазовый состав NPK-удобрений 16:16:16 и 17:17:17 изучали методами рентгенофазового и термического анализа, которые свидетельствуют о присутствии в системах соединений $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4, \text{K})\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4, \text{K})_2\text{SO}_4$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, KCl .

Полученные результаты по изучению свойств карбамидсодержащих NPK-удобрений с использованием ЭФК из АК позволили сделать вывод, что оптимальным соотношением компонентов с точки зрения качества продукта является такое, которое соответствует $\text{МО} = 1,7$. При этом полученный продукт обладает минимальным значением слёживаемости и гигроскопичности и максимальной статической прочностью гранул.

Следующим этапом стало изучение реологических свойств кислых пульп и физико-химических и структурно-механических свойств (гигроскопичность, слёживаемость)

мость, статическая прочность) уравновешенных НРК-удобрений, полученных на основе ЭФК из фосфоритов Каратау (месторождение Коксу), на примере марок 15:15:15 и 16:16:16 с различным значением МО. Переработка ЭФК из фосфоритов Каратау в минеральные удобрения сопряжена с получением вязких пульп, что значительно осложняет ведение технологического процесса, поэтому из всех известных способов наиболее эффективным является переработка кислых пульп. Работа при МО = 0,5 является более предпочтительной, так как выделение фтористых соединений минимально, а увеличение вязкости за счёт выделения $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в твёрдую фазу незначительно.

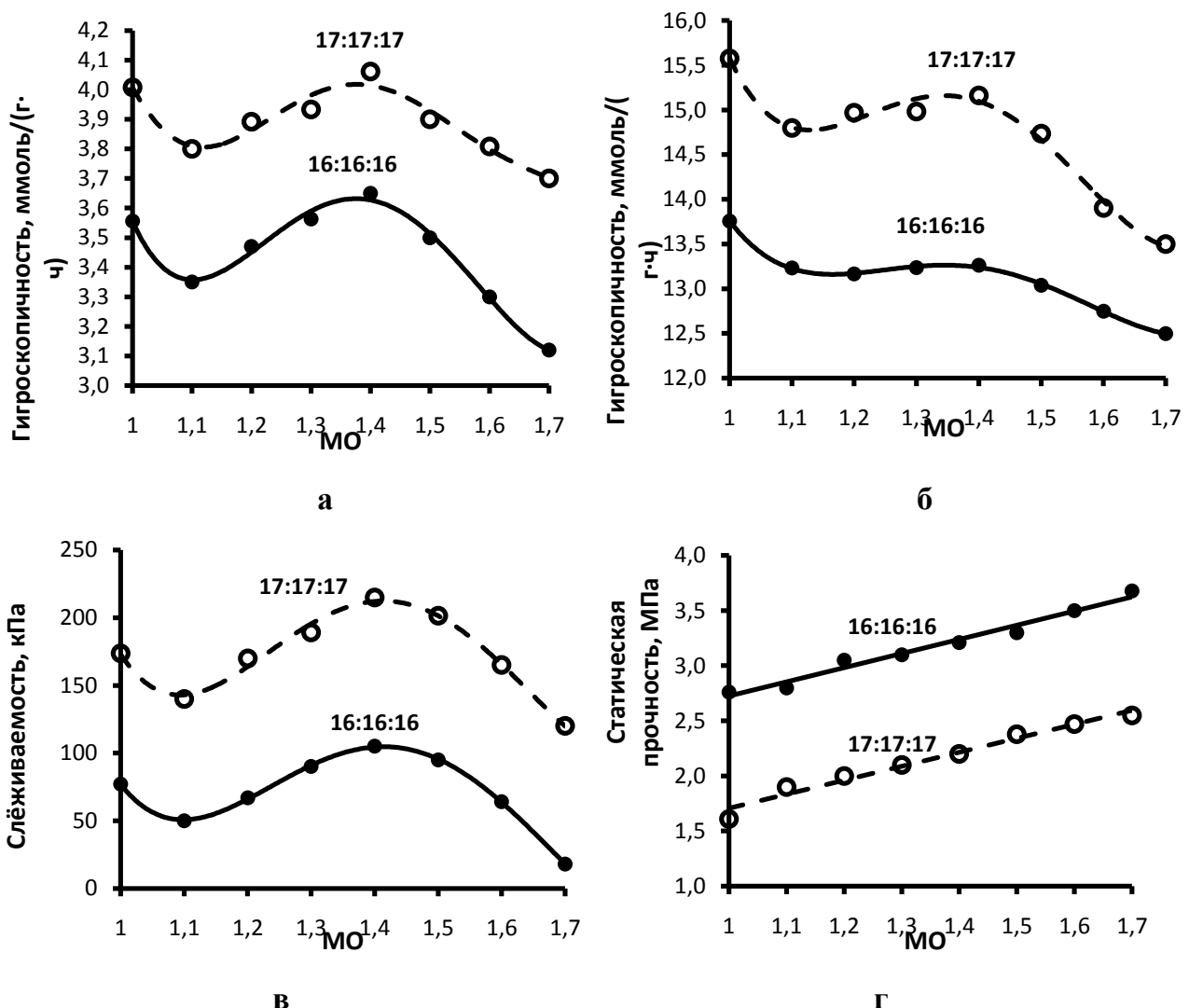


Рис. 1. Зависимость свойств образцов марок 16:16:16 и 17:17:17 от МО:

а – гигроскопичность гранул, б – гигроскопичность порошков, в – слёживаемость гранул, г – статическая прочность гранул

Плотность кислой фосфатно-аммиачной пульпы определяли пикнометрическим методом. Вязкость – при помощи ротационного вискозиметра Thermo HAAKE VT 7LPlus. Из номограммы, представленной на рис. 2, видно, что наиболее целесообразно упаривание кислой пульпы с $MO = 0,5$ проводить до влажности 20-21%, что соответствует вязкости 30-35 сПз.

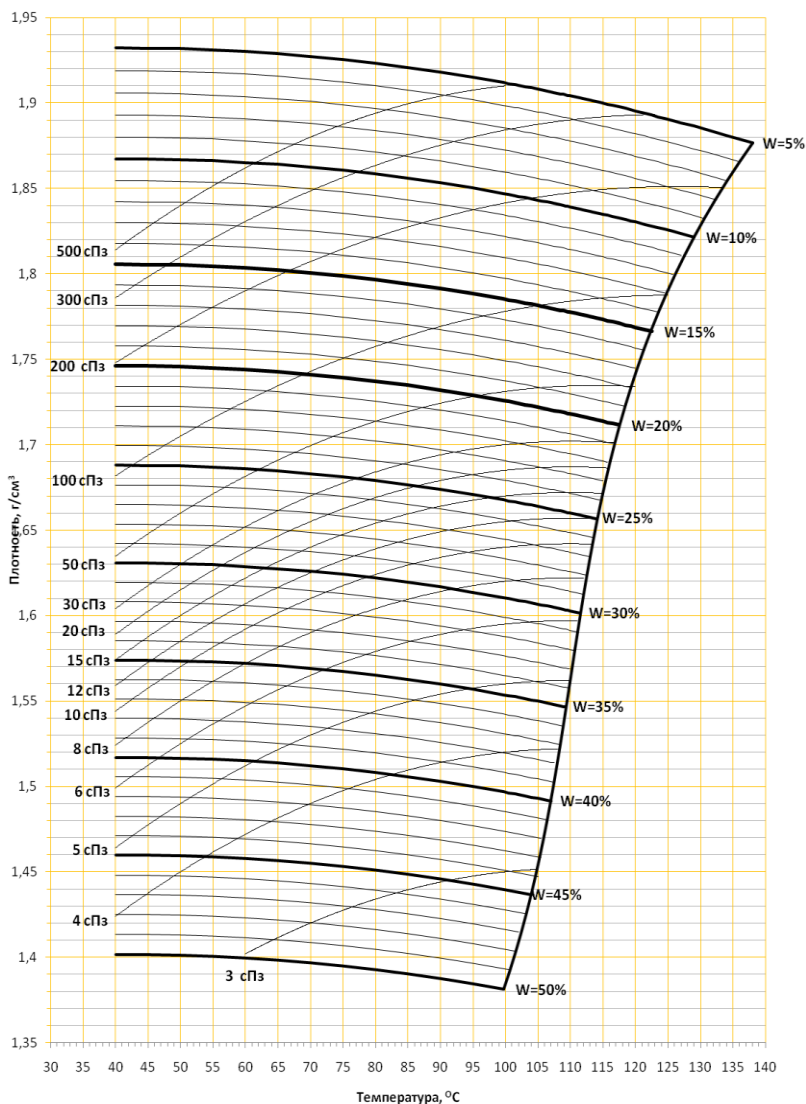


Рис. 2. Номограмма для определения плотности и вязкости фосфатно-аммиачных пульп, полученных на основе ЭФК из фосфоритов Каратау при $MO = 0,5$ в зависимости от влажности и температуры

ЭФК из фосфоритов Каратау позволили сделать вывод, что наиболее оптимальным соотношением компонентов с точки зрения качества продукта является такое, кото-

На рис.3 представлены зависимости гигроскопичности порошкообразных и гранулированных продуктов, слёживаемости и статической прочности от MO для марок 15:15:15 и 16:16:16. Из представленного рисунка видно, что зависимости гигроскопичности и слёживаемости образцов 15:15:15 и 16:16:16 от MO на основе ЭФК из фосфоритов Каратау, также как и образцы 16:16:16 и 17:17:17, приготовленных на основе ЭФК из АК, имеют полиэкстремальный характер. Статическая прочность также носит прямолинейный характер.

Полученные результаты изучения свойств карбамидсодержащих NPK-удобрений с использованием

рому соответствует $MO = 1,7$. При этом полученный продукт обладает минимальным значением слеживаемости и гигроскопичности и максимальной статической прочностью гранул. Однако, в случае использования ЭФК из фосфоритов Каратау, возникает унос большого количества аммиака с отходящими газами, что в свою очередь приводит к необходимости подачи всей ЭФК через стадию абсорбции, что в свою очередь приводит к увеличению энергозатрат на рециркуляцию аммиака.

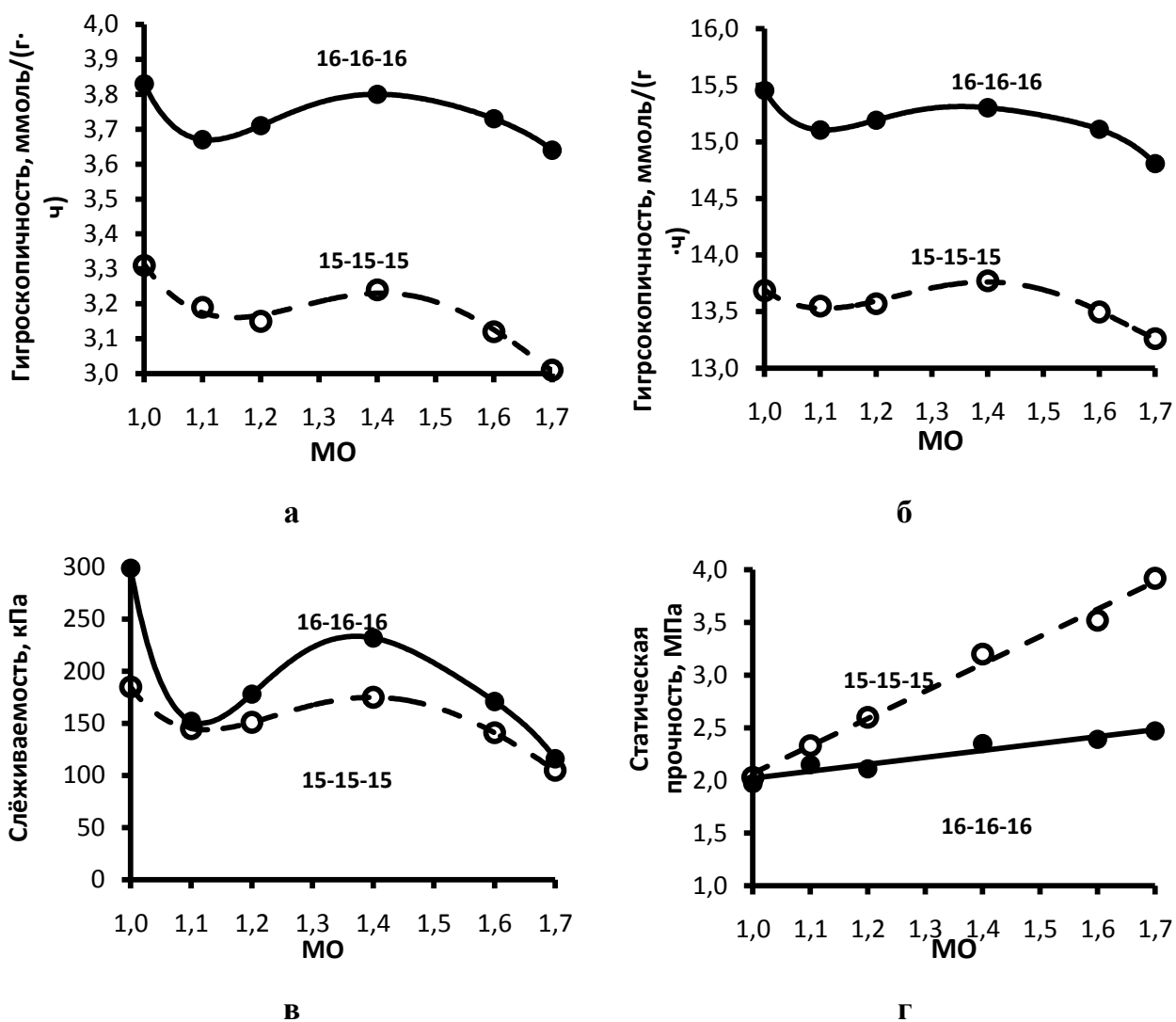


Рис. 3. Зависимость свойств образцов марок 15:15:15 и 16:16:16 на основе ЭФК из фосфоритов Каратау от MO: а – гигроскопичность гранул, б – гигроскопичность порошков, в – слеживаемость гранул, г – статическая прочность гранул

Альтернативным вариантом такого процесса является работа при $MO = 1,1$. В таком случае наблюдается небольшое снижение качества продукта, однако при этом сокращаются энергозатраты на рециркуляцию аммиака.

Изучение влияния кондиционирующих добавок магния и бора на физико-химические и структурно-механические свойства (гигроскопичность, слёживаемость, статическая прочность) карбамидсодержащих НРК-удобрений проводили на примере марки 16:16:16, полученной с использованием ЭФК из АК, с различными значениями МО.

В качестве магниевой добавки использовали каустический магнезит, который вводили в ЭФК перед нейтрализацией аммиаком в количестве, соответствующем содержанию 1,0% мас. MgO в готовом продукте.

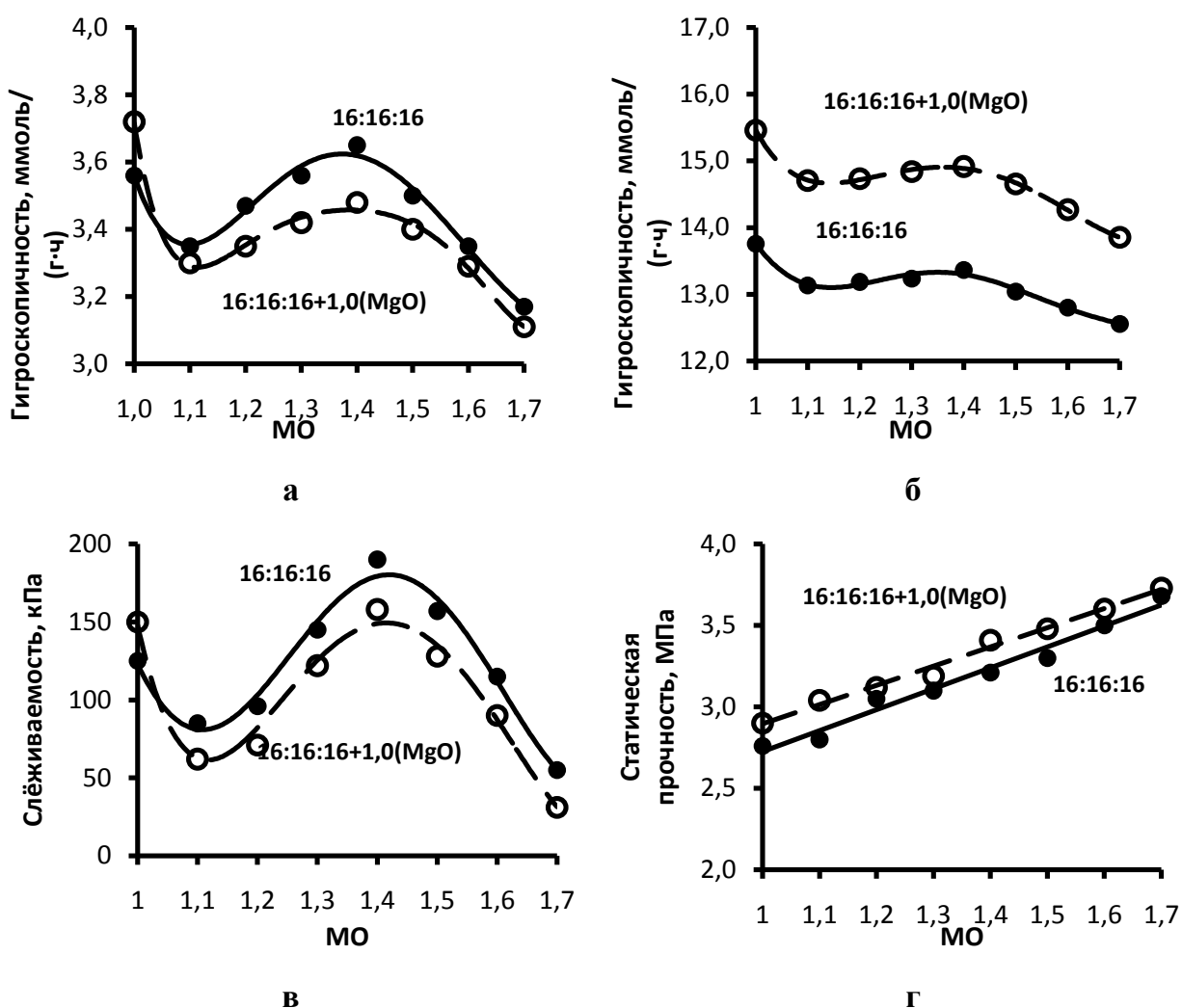


Рис. 4. Зависимость свойств образцов марок 16:16:16+1,0(MgO) и 16:16:16 от МО: а – гигроскопичность гранул, б – гигроскопичность порошков, в – слёживаемость гранул, г – статическая прочность гранул

На рис.4 представлены результаты изучения гигроскопичности, слеживаемости и статической прочности гранул от МО для марки 16:16:16+1,0(MgO) и 16:16:16, изображенной для сравнения. Из рисунков видно, что присутствие добавки магния приводит к увеличению гигроскопичности порошкообразных образцов при всех МО и снижению гигроскопичности и слеживаемости для гранулированных образцов при всех МО, кроме МО = 1,0. Статическая прочность гранул в присутствии добавки магния возрастает при всех МО. Проведённый рентгенофазовый анализ образца NPK-удобрения марки 16:16:16+1,0(MgO) показал, что магний присутствует в виде соединений $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ и $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$.

В качестве добавки бора использовали борную кислоту (квалификация «х.ч.»). Борную кислоту вводили в ЭФК перед нейтрализацией аммиаком в количестве соответствующим содержанию 0,25% мас. В в готовом продукте.

На рис.5 представлены результаты изучения гигроскопичности, слеживаемости и статической прочности гранул от МО для марки 16:16:16+0,25(B) и 16:16:16, изображенной для сравнения. Из рисунка видно, что присутствие добавки бора приводит к увеличению гигроскопичности как для порошкообразных, так и для гранулированных образцов при всех МО. Слеживаемость, напротив, снижаются при всех МО, статическая прочность – возрастает.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что бор в образцах марки 16:16:16+0,25(B) присутствует в виде H_3BO_3 . Можно предположить, что снижение слеживаемости на фоне увеличения гигроскопичности происходит, по всей видимости, за счёт увеличения статической прочности гранул, что приводит к снижению площади контактов между гранулами.

В **третьей главе** представлены технологические способы получения карбамидсодержащих NPK-удобрений уравновешенных марок с использованием ЭФК из АК и кондиционированием неорганическими добавками и фосфоритов Каратау, а также результаты опытно-промышленных испытаний. На рис. 3 представлена технологическая схема получения карбамидсодержащих NPK-удобрений.

Проведённые опытно-промышленные испытания показали возможность получения карбамидсодержащих NPK-удобрений по схеме с аммонизатором-гранулятором и сушильным барабаном.

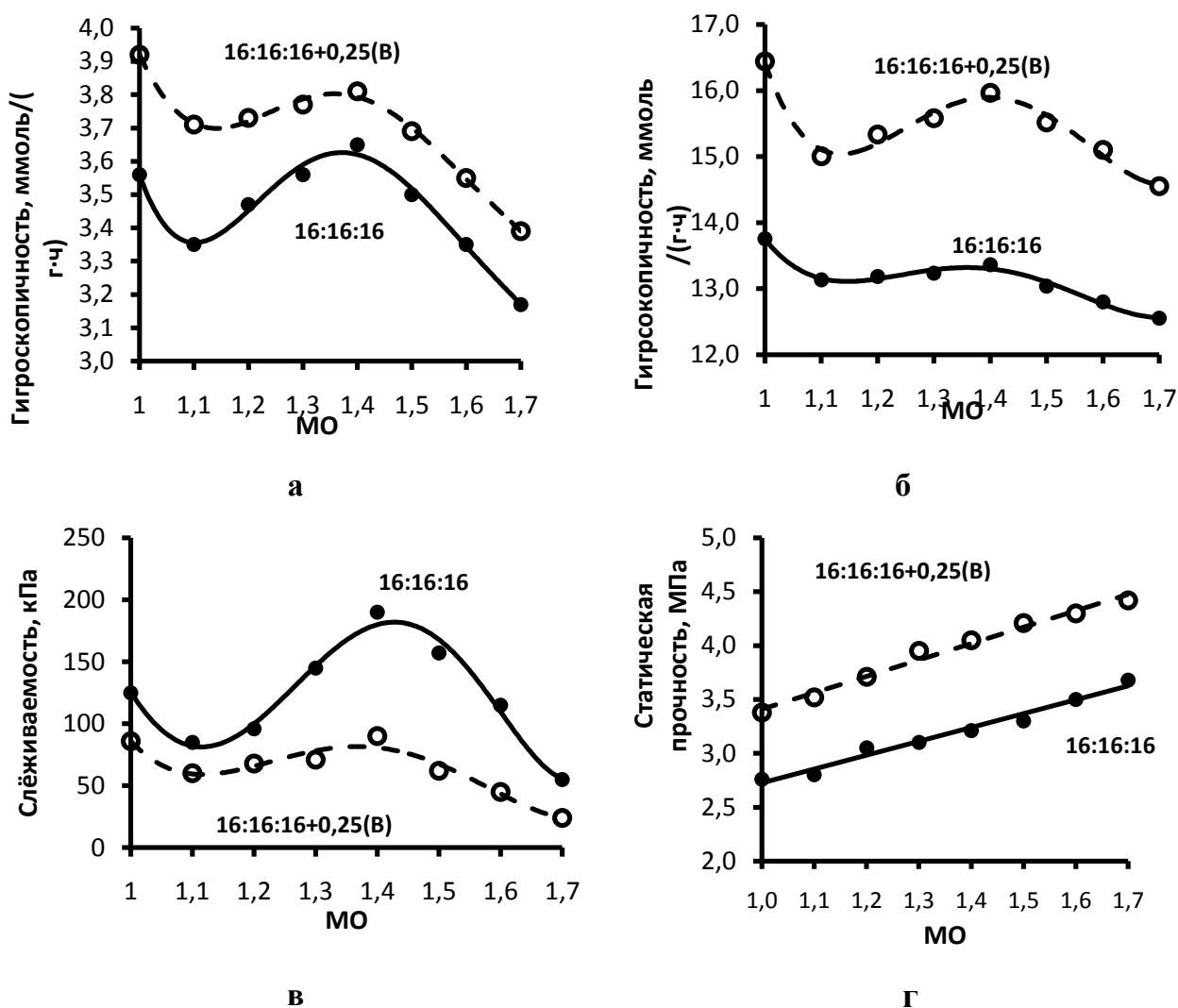


Рис. 5. Зависимость свойств образцов марок 16:16:16+0,25(B) и 16:16:16 от MO:
 а – гигроскопичность гранул, б – гигроскопичность порошков, в – слѐживаемость гранул, г – статическая прочность гранул

Таким образом, в результате проведѐнных исследований была разработана технология уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений с использованием ЭФК из АК и фосфоритов Каратау.

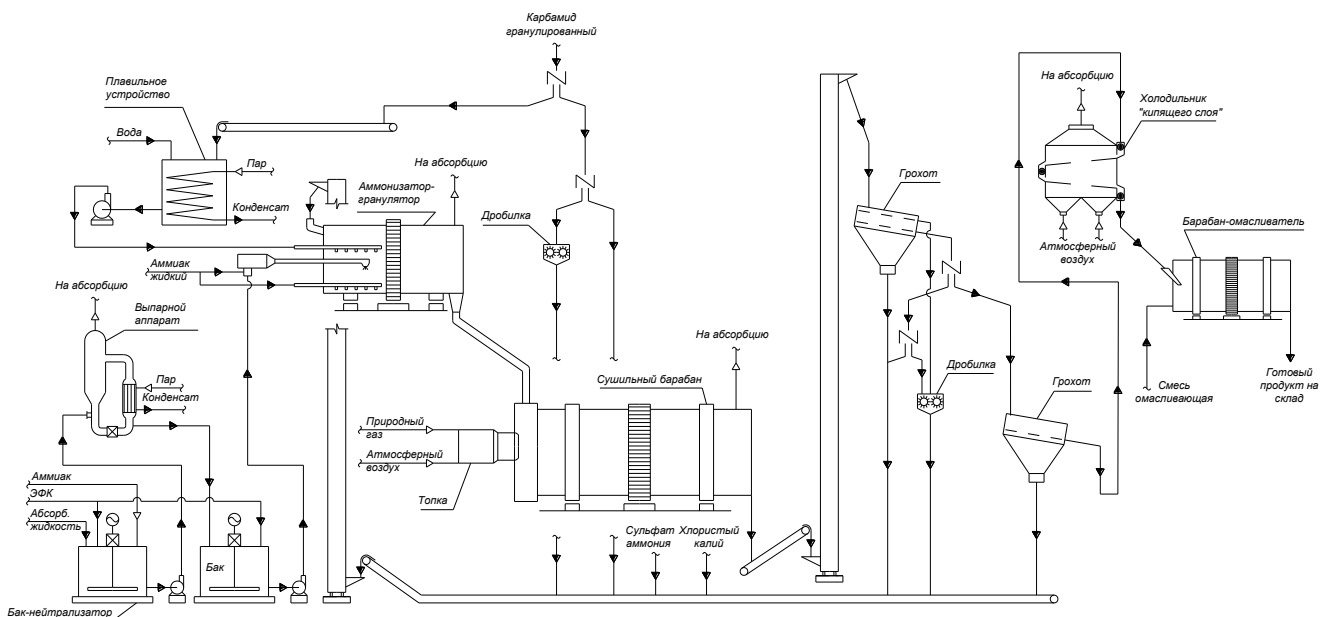


Рис. 3. Технологическая схема получения карбамидсодержащих NPK-удобрений

ВЫВОДЫ

1. Впервые изучено влияние мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ фосфатно-аммиачной пульпы (МО) и содержание карбамида в продукте в интервале концентраций 5–30% мас. на гигроскопические свойства карбамидсодержащих NPK-удобрений, приготовленных на основе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и KCl (соотношение $[\text{P}_2\text{O}_5]:[\text{K}_2\text{O}]=1:1$ (мол.)) с использованием экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) из хибинского апатитового концентрата (АК). Показано, что увеличение содержания карбамида приводит к монотонному росту гигроскопичности при различных МО. Установлено, что зависимость гигроскопических свойств от МО имеет максимальное значение при $\text{МО} = 1,4$.

2. Изучены гигроскопичность и слёживаемость карбамидсодержащих NPK-удобрений уравновешенных марок в зависимости от МО с использованием ЭФК из АК и фосфоритов Каратау. Установлено, что гигроскопичность и слёживаемость исследуемых образцов имеют минимальное значение при $\text{МО} = 1,7$.

3. Установлена зависимость статической прочности гранул карбамидсодержащих NPK-удобрений уравновешенных марок от МО с использованием ЭФК из АК и фосфоритов Каратау. Статическая прочность гранул исследуемых образцов имеет максимальное значение при $\text{МО} = 1,7$.

4. Методами рентгенофазового и термического анализа изучен фазовый состав карбамидсодержащих NPK-удобрений уравнишенных марок. Установлено присутствие соединений $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}, \text{K})_2\text{SO}_4$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ и KCl .

5. Изучены реологические свойства фосфатно-аммиачных пульп с использованием ЭФК из фосфоритов Каратау с $\text{MO} = 0,5$. Получена номограмма зависимости вязкости и плотности от влажности и температуры пульпы. Установлена возможность упаривания пульпы до влажности $20 \div 21\%$, что соответствует вязкости $30 \div 35$ сПз.

6. Впервые изучено влияние кондиционирующих магнийсодержащих добавок на свойства (гигроскопичность, слёживаемость, статическая прочность) уравнишенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений, полученных с использованием ЭФК из АК, в зависимости от MO . Установлено, что магнийсодержащая добавка способствует снижению гигроскопичности гранул и слёживаемости для практически всех значений MO , а также способствует увеличению статической прочности гранул.

7. Установлено влияние кондиционирующей добавки борной кислоты на свойства (гигроскопичность, слёживаемость, статическая прочность) уравнишенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений в зависимости от MO с использованием ЭФК из АК. Добавка борной кислоты способствует снижению слёживаемости и увеличению статической прочности гранул, однако при этом происходит увеличение гигроскопичности.

8. На основе выполненного комплекса исследований разработана технология уравнишенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений с использованием различных видов фосфатного сырья, которая позволяет получать продукт с улучшенными качественными показателями.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Горбовский К.Г., Норов А.М., Малявин А.С., Михайличенко А.И. Физико-химические свойства комплексных уравнишенных марок NPK-удобрений с использованием карбамида. Химическая промышленность сегодня, 2013, №6. С. 12-19.

2. Горбовский К.Г., Норов А.М., Малявин А.С., Пагалешкин Д.А. Михайличенко А.И. Получение карбамидсодержащих азотно-фосфорно-калийных удобрений на ос-

нове экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау. Химическая технология, 2013, №1. С. 8-14.

3. Горбовский К.Г., Норов А.М., Малявин А.С., Михайличенко А.И. Физико-химические свойства карбамидсодержащих азотно-фосфорно-калийных удобрений, кондиционированных солями магния. Химическая технология, 2013, №2. С. 70-74.

4. Горбовский К.Г., Норов А.М., Малявин А.С., Михайличенко А.И. Физико-химические свойства комплексных карбамидсодержащих NPK-удобрений уравновешенных марок. Мир серы, N, P и K, выпуск №4, 2012 г. С. 13-18.

5. Горбовский К.Г., Норов А.М., Малявин А.С., Михайличенко А.И. Изучение качественных показателей комплексных NPK-удобрений с соотношением $N:P_2O_5:K_2O=1:1:1$, содержащих карбамид. Успехи химии и химической технологии: сб. науч. Тр. Том XXVI, №8(137) – М.:РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. С. 14-18.

6. Горбовский К.Г., Норов А.М., Малявин А.С., Михайличенко А.И. Кондиционирование борной кислотой карбамидсодержащих NPK-удобрений. Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов. IV Международная конференция Российского химического общества им. Д.И. Менделеева: тезисы докладов: в 2 т. Т.1. – М.:РХТУ им. Д.И. Менделеева: ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, 2012. С. 136-138.

7. Горбовский К.Г., Норов А.М., Малявин А.С., Пагалешкин Д.А., Михайличенко А.И. Получение и физико-химические свойства комплексных NPK-удобрений на основе экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау. Мир серы, N, P и K, выпуск №3, 2013. С. 18-26.

8. Заявка на патент №201200884. Способ получения гранулированного аммофоса/ Гришаев И.Г., Норов А.М., Черненко Ю.Д., Малявин А.С., Горбовский К.Г.// Оpubл. 12.07.2012.

9. Заявка на патент №2013101978. Способ получения сложного удобрения/ Горбовский К.Г., Овчинникова К.Н., Норов А.М., Малявин А.С., Пагалешкин Д.А., Михайличенко А.И., Калеев И.А., Шибнев А.Г., Буданов М.В.// Оpubл. 16.01.2013.

Заказ №

Объем п.л.

Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева