

Горбовский Константин Геннадиевич

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

05.17.01 – технология неорганических веществ

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор
Михайличенко А.И.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	7
1.1 Свойства карбамидсодержащих NPK-удобрениях и способы их получения.....	7
1.1.1 Физико-химические и структурно-механические свойства карбамидсодержащих NPK-удобрений.....	7
1.1.2 Способы получения карбамидсодержащих NPK-удобрений.....	15
1.1.3 Выводы.....	40
1.2 Современные представления о процессах сорбции паров воды и слёживаемости минеральных солей и удобрений.....	43
1.2.1 Сорбция паров воды минеральными солями и удобрениями.....	43
1.2.2 Анализ теорий слёживаемости минеральных солей и удобрений.....	54
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	60
2.1 Гигроскопические свойства карбамидсодержащих NPK-удобрений, полученных на основе $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и KCl	60
2.2 Свойства уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK- удобрений на основе экстракционной фосфорной кислоты из хибинского апатитового концентрата.....	97
2.2.1 Изучение гигроскопических свойств уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений.....	101
2.2.2 Изучение слёживаемости уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений.....	116
2.2.3 Изучение статической прочности гранул уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений.....	119
2.3 Свойства и особенности получения уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений на основе экстракционной	

фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау.....	123
2.3.1 Реологические свойства кислых фосфатно-аммиачных пульп, полученных на основе переработки фосфоритов Каратау.....	127
2.3.2 Свойства уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK- удобрений.....	130
2.4 Свойства уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений, кондиционированных неорганическими соединениями.....	138
2.3.1 Свойства карбамидсодержащих NPK-удобрений, кондиционированных соединениями магния.....	140
2.3.2 Свойства карбамидсодержащих NPK-удобрений, кондиционированных борной кислотой.....	150
3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КАРБАМИДСОДЕРЖАЩИХ NPK-УДОБРЕНИЙ.....	157
3.1 Технология карбамидсодержащих NPK-удобрений с использованием экстракционной фосфорной кислоты из хибинского апатитового концентрата.....	157
3.2 Технология карбамидсодержащих NPK-удобрений с использованием экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау.....	162
3.3 Результаты опытно-промышленных испытаний.....	168
ВЫВОДЫ.....	171
ЛИТЕРАТУРА.....	173

Введение

В последние 10–20 лет 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% масс. и 46,7% масс. 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 [1-3].

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, связанных с залипанием насадок барабанного оборудования, течек и замазыванием сит грохотов. Из этого следует, что получение карбоаммофоски является сложным процессом и его следует вести при строго определённом режиме.

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 [4-5]. Помимо этого высокое содержание азота в карбамиде позволяет получать более концентрированные минеральные удобрения, чем при использовании нитрата аммония.

В настоящее время нет отлаженных технологий, которые позволяли бы получать гранулированные карбамидсодержащие NPK-удобрения в больших объёмах производства. Для создания такой технологии, в первую очередь, требуется знание расходных коэффициентов исходных компонентов в зависимости от требуемой марки, позволяющие получать продукт с оптимальными физическими свойствами. В настоящее время такие сведения отсутствуют в научно-технической литературе. При использовании фосфатного сырья, например, фосфоритов Каратау, переработка которых сопряжена с рядом трудностей из-за наличия большого количества примесей, необходимы значения реологических зависимостей используемых пульп и растворов, которые позволили бы вести процесс наиболее оптимально.

Сведения о получении карбамидсодержащих NPK-удобрений зарубежными компаниями весьма ограничены и применимы или к малотонажным производствам, или нерациональны с точки зрения использования карбамида. Так, в ряде патентов, предлагается использовать карбамид для нейтрализации фосфорной кислоты, что приводит к увеличению себестоимости продукта.

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

Задачи:

1) Изучение свойств (гигроскопичности, слёживаемости, статической прочности) гранулированных уравновешенных марок карбамидсодержащих

НРК-удобрений в зависимости от мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ в исходной фосфатно-аммиачной пульпе, полученной на основе экстракционной фосфорной кислоты путём сернокислотной переработки апатитового концентрата.

2) Изучение реологических свойств (вязкости и плотности) фосфатно-аммиачной пульп на основе экстракционной фосфорной кислоты, полученной в результате сернокислотной переработки фосфоритов Каратау (месторождение Коксу), в зависимости от температуры и влажности.

3) Изучение свойств (гигроскопичности, слёживаемости, статической прочности) гранулированных уравновешенных марок карбамидсодержащих НРК-удобрений в зависимости от мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ в исходной фосфатно-аммиачной пульпе на основе экстракционной фосфорной кислоты, полученной в результате сернокислотной переработки фосфоритов Каратау (месторождение Коксу).

4) Изучение свойств (гигроскопичности, слёживаемости, статической прочности) гранулированных уравновешенных марок карбамидсодержащих НРК-удобрений с добавлением магнийсодержащих и борсодержащих компонентов в зависимости от мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ в исходной фосфатно-аммиачной пульпе, полученной на основе экстракционной фосфорной кислоты путём сернокислотной переработки апатитового концентрата.

5) Разработка технологической схемы получения уравновешенных марок карбамидсодержащих НРК-удобрений с использованием различных видов фосфатного сырья.

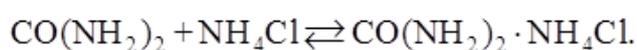
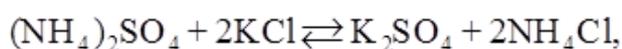
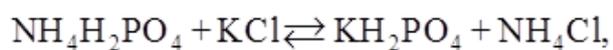
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Свойства карбамидсодержащих NPK-удобрений и способы их получения

1.1.1 Физико-химические и механические свойства карбамидсодержащих NPK-удобрений

Карбоаммофоска является концентрированным тройным минеральным удобрением, содержащим азот одновременно в аммиачной и амидных формах. Однако в настоящее время этот вид удобрения не получил широкого распространения из-за неудовлетворительных физико-химических и структурно-механических свойств, которые выражаются в высокой гигроскопичности и слёживаемости, а также сложности ведения технологического процесса их получения. Название «карбоаммофоска» является тривиальным названием продукта, полученного на основе моноаммонийфосфата, карбамида и хлорида калия. В настоящее время наряду с указанными солями могут быть использованы диаммонийфосфат и сульфат аммония. Введение этих солей позволяет существенно варьировать состав марки удобрения. Поэтому в дальнейшем вместо термина «карбоаммофоска» будет использоваться более общий термин – карбамидсодержащие NPK-удобрения.

Главной особенностью карбамидсодержащих NPK-удобрений является присутствие в них двойной соли $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, которая образуется в результате протекания следующих реакций:



В работе [6] показано, что присутствие двойной соли в минеральных удобрениях заметно влияет на их физико-химические свойства. Установлено, что образование двойной соли $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ зависит температуры процесса от степени дисперсности и времени контактирования исходных веществ, содержания воды в исследуемой системе. Показано, что на фазовой диаграмме системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$ имеются два инконгруэнтно плавящиеся соединения: первое – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ с эвтектикой при 97°C и 15% NH_4Cl и второе – $2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ с эвтектикой при 102°C и 16,5% NH_4Cl .

При добавлении хлорида аммония к карбамиду температура плавления смеси понижается. Наиболее низкая температура плавления установлена для смеси, содержащей 80% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и 20% NH_4Cl и равная 95°C . Визуальные наблюдения показали, что начиная с 25% NH_4Cl и выше при 97°C появляется жидкая фаза и выпадают кристаллы.

Эквимолекулярная смесь $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ при нагревании обнаруживает два эффекта: один при 115°C , второй при 125°C . Иногда эффект проявляется при 100°C , он соответствует плавлению эвтектики между карбамидом и двойной солью. Рентгенограмма жидкой и твёрдой фаз эквимолекулярной смеси показала, что в жидкой фазе присутствует карбамид и двойная соль $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, а в твёрдой – двойная соль и хлорид аммония.

Таким образом, начало плавления всех смесей карбамида с хлоридом аммония (в области от 0 до 50% NH_4Cl) находится в интервале $95 \div 100^\circ\text{C}$, а температура плавления двойной соли снижается от 115 до 105°C в зависимости от соотношения в смеси карбамида, хлорида аммония и двойной соли.

При добавлении воды к двойной соли температура эндотермического эффекта, соответствующая её плавлению, понижается. Зависимость температур плавления двойной соли от содержания в ней воды представлена в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Зависимость температуры плавления двойной соли от содержания в ней воды

Количество воды, % масс.	0,0	1,3	2,0	5,0	10,0	15,0
Температура, °С	116	104	104	102	93	75

Установлено, что при увеличении содержания воды более чем на 5% (масс.) двойная соль $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ растворяется и разлагается.

Исходные смеси $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и NH_4Cl , взятые в соотношении 1:1 (мол.) выдерживались в термостате при 80 и 115 °С в течение 1÷25 час. Нагретые образцы затем исследовались термографически и с помощью рентгенофазового анализа.

На термограммах нагревания смесей, выдержанных при 80 °С различное время, площадь теплового эффекта, пропорциональна количеству двойной соли (при прочих равных условиях) сначала увеличивается, а затем заметно уменьшается. На рентгенограммах соответственно меняются интенсивности линий карбамида, хлорида аммония и двойной соли. Наибольший выход двойной соли получается при выдерживании смеси при 80 °С в течение одного часа. Повышение температуры до 115 °С, а также увеличение времени выдерживания приводит к сдвигу реакции в сторону разложения двойной соли $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$.

Помимо этого в работе [6] представлены данные по изучению влияния карбамида на степень взаимодействия хлорида калия и фосфатов аммония. Установлено, что в отсутствие карбамида взаимодействие между хлоридом калия и моноаммонийфосфатом протекает с незначительным образованием хлорида аммония. В условиях равновесия степень конверсии хлорида калия достигает 27%. Для того чтобы сместить реакцию $\text{KCl} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ влево необходимо удалить из сферы реакции один из образующихся продуктов. В данном случае это достигается путём введения карбамида, который образует с хлоридом аммония двойную соль $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$. Установлено, что при содержании в системе 5% масс.

карбамида образование двойной соли $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ не происходит, тогда как дальнейшее его увеличение приводит к пропорциональному увеличению содержанию двойной соли. Увеличение содержания карбамида в системе способствует увеличению гигроскопичности образцов. Соответствующие данные приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Гигроскопичность образцов с разным содержанием двойной соли

Состав образца	Коэффициент гигроскопичности, ммоль/(г·ч)	Содержание компонентов, % масс.			
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Σ
KCl+NH ₄ H ₂ PO ₄ (1:1)	1,8	–	–	–	–
KCl+NH ₄ H ₂ PO ₄ + 10% CO(NH ₂) ₂	6,4	10,6	30,7	21	62,3
KCl+NH ₄ H ₂ PO ₄ + 20% CO(NH ₂) ₂	7,0	16,0	30,0	20	66,0
KCl+NH ₄ H ₂ PO ₄ + 30% CO(NH ₂) ₂	7,4	–	–	–	–
KCl+NH ₄ H ₂ PO ₄ + 40% CO(NH ₂) ₂	9,2	19,0	20	13,5	52,5
KCl+NH ₄ H ₂ PO ₄ + 50% CO(NH ₂) ₂	10,9	–	–	–	–
KCl+NH ₄ H ₂ PO ₄ + 60% CO(NH ₂) ₂	13,7	–	–	–	–
Двойная соль NH ₄ Cl·CO(NH ₂) ₂	8,6	–	–	–	–

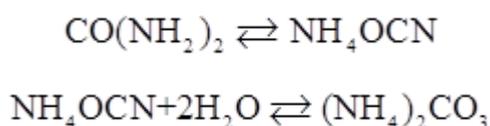
Установлено, что при сравнительно невысоких температурах (ниже температуры плавления карбамида) происходит размягчение образцов при нагревании в результате образования жидкой фазы, причём количество последней зависит от соотношения компонентов, в частности от соотношения карбамида и двойной соли в образцах.

В работе [7] указано, что диаммонийфосфат не вступает во взаимодействие с хлоридом калия. При 70 и 80 °С и продолжительности перемешивания 10 мин и 2 часа происходит разложение диаммонийфосфата с образованием моноаммонийфосфата и аммиака.

Совместное присутствие моноаммонийфосфата, диаммонийфосфата и различных кислот в растворах карбамида приводят к его разложению и гидролизу с переходом амидной формы азота в аммиачную.

Степень гидролиза карбамида зависит от многих факторов (температура, рН среды, концентрация его в растворе, присутствие посторонних веществ). При 99,5 °С в 0,25 н. растворе примерно через 11 суток карбамид гидролизуется на 90%. Однако при высоких исходных концентрациях карбамида (мольное отношение $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ от 8:1 до 1:1) при температурах 150÷180 °С гидролиз проходит не до конца. С разбавлением раствора скорость гидролиза повышается. При сравнительно низких концентрациях карбамида кинетика гидролиза описывается уравнением первого порядка. Первый порядок реакции гидролиза при низких начальных концентрациях карбамида сохраняется при добавлении HCl , H_2SO_4 , NaOH , NH_4Cl . В присутствии фосфорной кислоты константа скорости гидролиза карбамида увеличивается более чем в 40 раз.

Константа скорости гидролиза карбамида зависит от рН исходного раствора. Зависимость константы скорости гидролиза карбамида от рН раствора имеет сложный характер и объясняется многостадийностью процесса и сменой лимитирующих стадий при различных значениях рН среды. Наряду с гидролизом в водном растворе карбамид подвергается самопроизвольной изомеризации. Таким образом, гидролиз карбамида можно представить как процесс, протекающий в две стадии



Установлено также, что скорость гидролиза карбамида зависит от ионной силы раствора. Это свидетельствует о том, что на кинетику реакции гидролиза карбамида существенное влияние оказывает концентрация ионов H^+ и OH^- . Присутствие хлорида калия в пульпе понижает степень разложения карбамида. В газовую фазу выделяется только диоксид углерода, а аммиак связывается моноаммонийфосфатом в растворе с образованием диаммонийфосфата [8].

В работе [9] показано влияние моноаммонийфосфата на разложение карбамида в концентрированных водных растворах. Установлено, что разложение карбамида в исследованных системах в интервале температур от 100 до 150 °С не сопровождается превращением ортофосфатов в другие более конденсированные формы. Биурет в исследованных пробах, которые термостатировались при температуре ниже 130 °С, практически отсутствует; лишь в интервале температур 130÷150 °С в пробе обнаруживается биурет в количестве 1,0÷1,5 масс. %. Термическое разложение карбамида в исследуемой системе хорошо описывается уравнением реакции второго порядка. Таким образом, получено подтверждение протекания процесса разложения карбамида в системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ непосредственно до углеаммиакатов. На основе проведённых исследований авторы предположили протекание исследуемого процесса по ионному механизму. При разложении карбамида в присутствии моноаммонийфосфата в водных растворах значения рН в условиях эксперимента находятся в пределах 3,0÷6,0. В кислых средах возможно образование протонированной формы карбамида. Протонированная форма обладает более высокой реакционной способностью. С повышением концентрации исходных компонентов, очевидно, возрастает и концентрация активной промежуточной формы, что приводит к увеличению разложения карбамида и снижению величины энергии активации процесса.

Изучению физико-химических свойств гранулированных карбамидсодержащих НРК-удобрений большое внимание было уделено в [10]. Автором были изучены гигроскопичность и слёживаемость карбоаммофосок в зависимости от содержания различных компонентов. Следует заранее оговориться, что под карбоаммофоской рассматривается система, в которую входят карбамид, моноаммонийфосфат и хлорид калия. По результатам проведённой работы сделан вывод о том, что соотношение $\text{KCl}:\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ оказывает слабое влияние на гигроскопичность карбоаммофоски. Представленные данные показывают, что увеличения содержания карбамида в системе карбоаммофоски способствует снижению гигроскопичности, в то

время как слёживаемость имеет экстремальный характер, минимум которой соответствует содержанию карбамида в системе 33% (мол.) при соотношении $P_2O_5:K_2O = 1:1$ (мол.). Экстремальный характер слёживаемости объяснялся автором с позиции выдвинутой им диффузионной теории слёживаемости, в соответствии с которой молекула двойной соли $CO(NH_2)_2 \cdot NH_4Cl$ достаточно объёмна и обладает низкими диффундирующими свойствами и не способна образовывать прочных контактов между гранулами. Это приводит к выводу что, увеличение содержания этой соли должно способствовать снижению слёживаемости. При низком содержании карбамида в системе образуется свободная соль NH_4Cl , которая стимулирует высокую гигроскопичность системы и увеличивает слёживаемость, так как имеет достаточно малые размеры, что и объясняет сложный характер зависимости слёживаемости от карбамида.

Стоит отметить, что данные, полученные автором данной работы, находятся в некотором противоречии с результатами работы [6], в соответствии с которыми увеличение содержания карбамида приводит к увеличению гигроскопичности (таблица 1.2).

Помимо этого в работе [10] изучено влияние сульфата аммония и хлорида калия на гигроскопичность карбоаммофоски. Автором установлено, что увеличение содержания хлорида калия приводит к увеличению гигроскопичности за счёт увеличения содержания хлорида аммония в системе. Добавка сульфата аммония способствует снижению гигроскопичности лишь у двойной соли $CO(NH_2)_2 \cdot NH_4Cl$, в то время как добавление его к карбамиду и смеси карбамида и хлорида калия увеличивает их гигроскопичность.

Влияние диаммонийфосфата $(NH_4)_2HPO_4$ на гигроскопические свойства и слёживаемость карбамидсодержащих NPK-удобрений изучено мало. В работе [11] представлены результаты изучения физико-химических свойств карбодиааммофоски марки 19:19:19, полученной при использовании фосфатно-аммиачной пульпы с мольным отношением $[NH_3]:[H_3PO_4] = 1,4$, карбамида и хлорида калия. Авторами отмечается существенное снижение слёживаемости

(приблизительно в 20 раз) и снижение гигроскопичности по сравнению с продуктом марки 19:19:19, полученном при мольном отношении $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4] = 1,0$.

В работе [12] представлены результаты изучения различных модифицирующих добавок на слёживаемость и гигроскопичность карбоаммофоски марки 19:19:19 с мольным отношением $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4] = 1,0$. Положительные результаты по слёживаемости показали добавки октадециламина и смесь октадециламина и диатомита, которые полностью устранили слёживаемость.

Изучение влияния модифицирующих добавок на гигроскопические свойства показало, что опудривающие добавки такие как диатомид, каолин, аэросил и перлит дают отрицательные результаты и стимулируют гигроскопичность продукта. Положительные результаты дало использование поверхностно-активных веществ, таких как октадециламин, веретенное масло, стеарат кальция, остатки кубовых кислот в бензоле, парафин в бензине и полиакриламид.

1.1.2 Способы получения карбамидсодержащих NPK-удобрений

В Советском Союзе и в России все способы получения карбамидсодержащих NPK-удобрений ограничивались исключительно лабораторными или опытно-промышленными испытаниями.

В работе [6] предложен способ получения карбамидсодержащих NPK-удобрений в барабанном грануляторе с использованием внешнего обогрева. Данный способ основывается на проведении процесса гранулирования при температуре плавления эвтектик. Проведение процесса таким способом позволяет получать гранулированные NK- и NPK-удобрения при использовании различных типов грануляторов (барабанного типа, лагвошерах, горизонтальных двухвальных смесителях, дисковых, методом экструзии и прессования).

Другой способ предложен в работе [13] и представлен на рисунке 1.1.

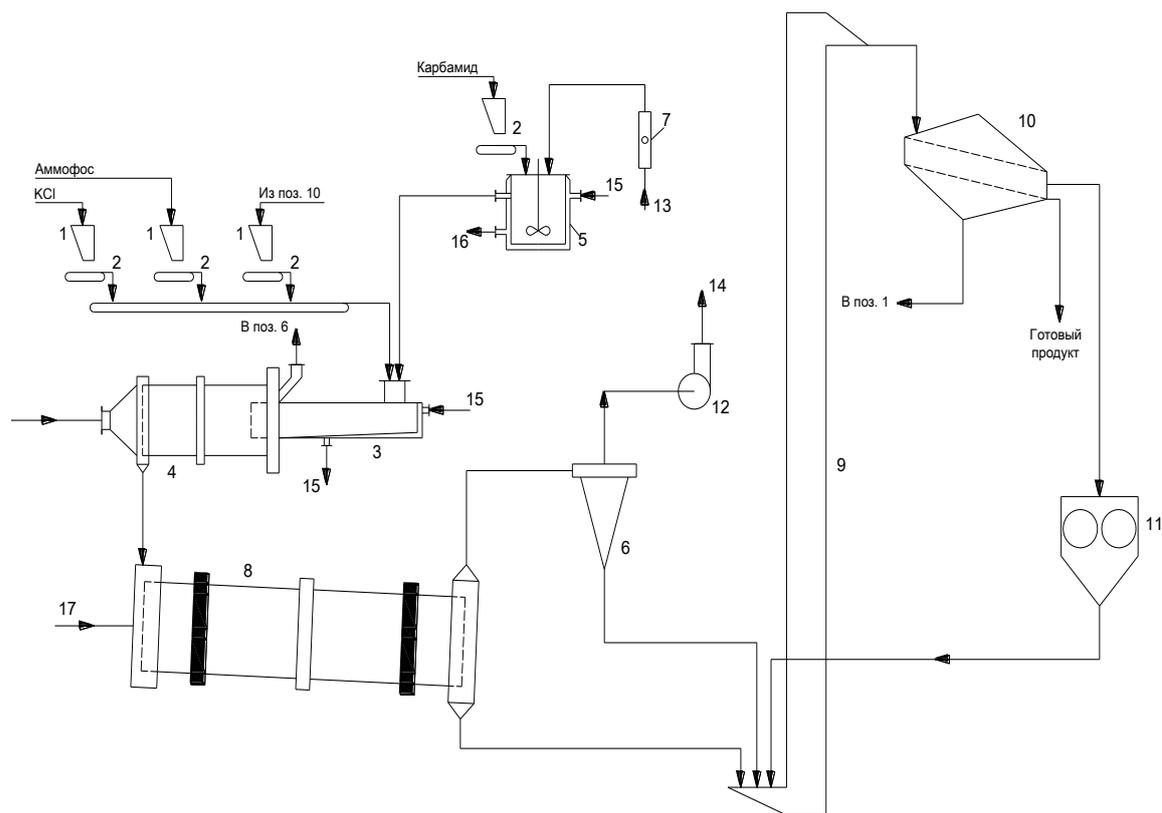


Рисунок 1.1 – Схема полузаводской установки получения карбамидсодержащих NPK-удобрений в соответствии с [13]: 1 – бункер, 2 – дозатор, 3 – двухвальный смеситель, 4 – окаточный барабан с подачей воздуха для закалики гранул, 5 – реактор для приготовления раствора карбамида, 6 – циклон, 7 – ротаметр, 8 – холодильник, 9 – элеватор, 10 – грохот, 11 – дробилка, 12 – вентилятор, 13 – вода, 14 – газы в атмосферу, 15 – пар, 16 – конденсат, 17 – воздух

В основу разработки схемы, при которой получение продукта возможно в окаточном барабане, послужило то, что смесь солей хлорида калия, фосфата аммония и карбамида при температуре 80-100 °С обладает пластичностью. Достоинством данной схемы является то, что такое производство можно организовать как на заводах производящих аммофос, так и на заводах производящих карбамид. В последнем случае целесообразно использовать плав карбамида, что позволяет устранить стадию его гранулирования.

В работе [14] предложен способ получения карбоаммофоски с использованием твёрдых отходов карбамида – отсева некондиционного продукта в виде мелкого гранулированного карбамида. Лабораторная установка состояла из барабанного гранулятора, куда засыпался аммофос и аппарата для плавления отходов карбамида и смешения с солями калия. Авторами разработана гибкая технология, позволяющая получать удобрения с содержанием основной фракции гранул 2-4 мм около 99%. Аппаратурное оформление технологии по словам авторов позволяет с минимальными затратами переходить с одной марки удобрения на другую.

Помимо этого в литературе представлено большое количество работ, в которых получение карбамидсодержащих NP- и NPK-удобрений осуществлялось с использованием грануляторов кипящего слоя. Процесс производства комплексных удобрений в кипящем слое отличается хорошей маневренностью и позволяет получать широкий ассортимент удобрений с различным соотношением питательных веществ, снизить гигроскопичность и улучшить их качество, а также уменьшить потери основного сырья, которые особенно ощутимы в результате разложения и нежелательных химических реакций в процессе сушки и гранулирования удобрений.

В работе [15] представлена схема получения карбамидсодержащих NP- и NPK-удобрений в виде двухслойных гранул (рисунок 1.2). В соответствии со схемой аммофосная пульпа или её смесь с хлоридом калия наносилась на гранулы карбамида. Таким образом, при высыхании удобрения на поверхности гранул создавалась защитная плёнка, обладающая более высокими механическими свойствами, а также меньшей склонностью к гигроскопичности и слёживаемости. В таблице 1.3 представлены данные прочности гранул.

Таблица 1.3 – Прочность двухслойных гранул в зависимости от размера и влажности гранул

Размер гранул, мм	3,0	2,5	1,5	1,0
Прочность гранул, кгс/см ²				
при влажности 0,6%	3980	2110	886	314
при влажности 1,23%	3095	1305	580	266

Однако, как показал опыт, на поверхности таких гранул образуются локальные места истирания поверхностной плёнки, что приводит к значительному ухудшению физико-химических и структурно-механических свойств.

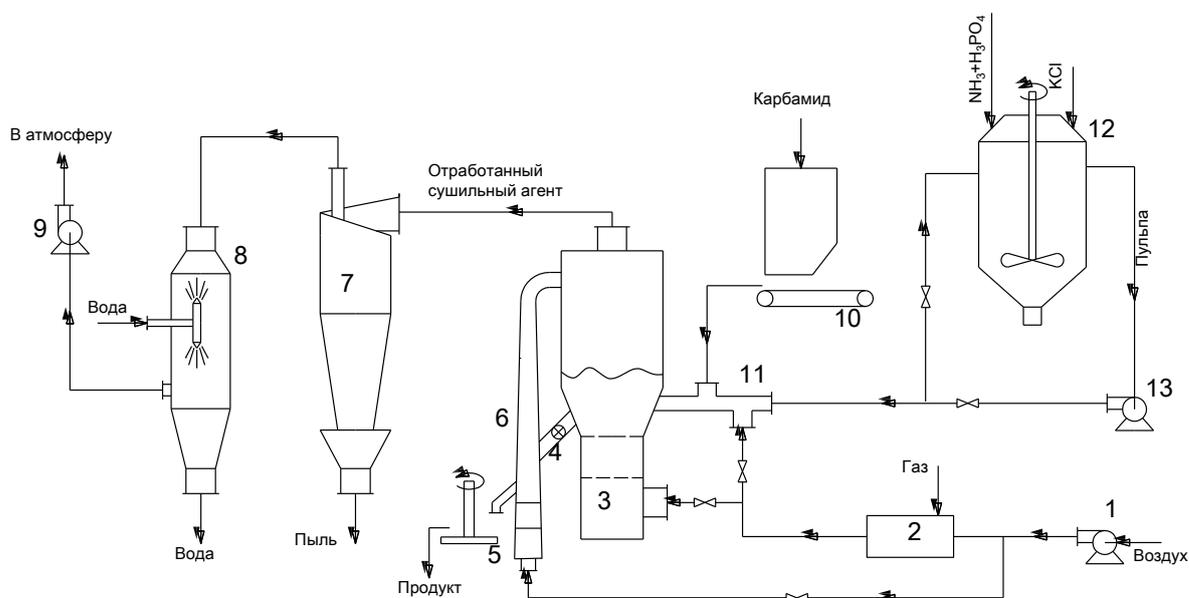


Рисунок 1.2 – Производство карбамидсодержащих NPK-удобрений в виде двухслойных гранул: 1 – воздуходувка, 2 – газовая топка, 3 – сушилка-гранулятор с псевдоожиженным слоем, 4 – дозатор продукта, 5 – тарельчатый выгрузатель, 6 – воздушный сепаратор, 7 – циклон, 8 – мокрый скруббер, 9 – хвостовой вентилятор, 10 – дозатор карбамида, 11 – узел загрузки, 12 – реактор, 13 – центробежный насос

Другой способ получения карбамидсодержащих NPK-удобрений с использованием аппарата кипящего слоя предложен в работе [16]. Данная схема (рисунок 1.3) предусматривает использование плава карбамида из колонны дистилляции первой ступени производства карбамида и фосфорную кислоту. Нейтрализация фосфорной кислоты газообразным аммиаком осуществляется в грануляторе кипящего слоя. Тепло, выделяемое при нейтрализации фосфорной кислоты, используется для испарения воды в гранулах. По результатам проведённых испытаний авторами работы был сделан вывод о возможности получения продукта постоянного гранулометрического состава. Изучение физико-химических свойств полученного продукта дало удовлетворительные результаты. Основной недостаток такого способа получения – необходимость установки дополнительного оборудования для очистки отходящих газов от аммиака и пыли. В таблице 1.4 представлены результаты изучения свойств этого продукта.

Таблица 1.4 – Результаты опытной партии карбоаммофоса

Показатели	Карбамид	Продукт в опыте				
		1	2	3	4	5
Прочность (г/гранулу) гранул размером						
3,0 мм	–	4300	2400	3150	2400	2500
1,5 мм	200	2850	1540	2200	1600	1500
Слѣживаемость, кг/см ²	0,1	0,15	0,2	0,1	0,14	0,16
Гигроскопичность, %	16,0	14,0	15,4	16,5	17,0	18,0
pH	7,0	6,0	6,6	6,5	6,0	6,5
Влажность, %	0,2	0,9	0,9	0,7	0,5	0,6

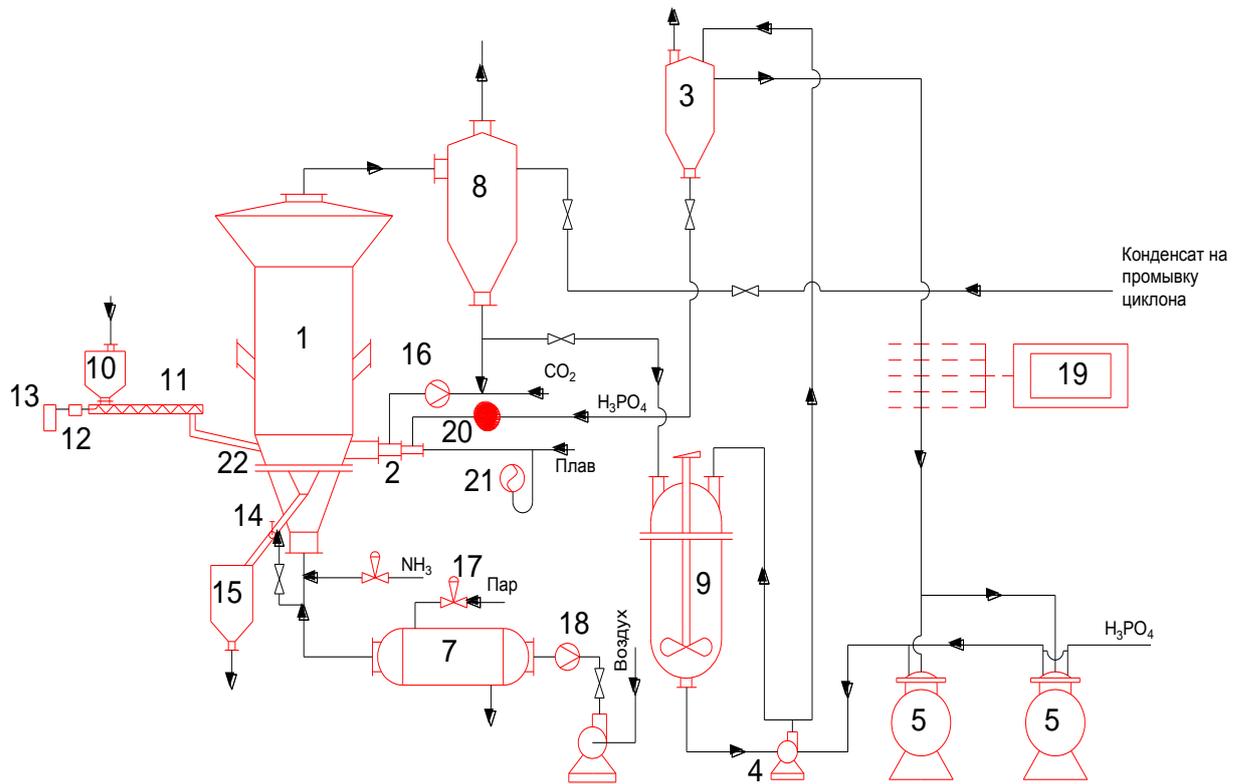


Рисунок 1.3 – Технологическая схема получения карбамидсодержащих NP-удобрений: 1 – гранулятор КС, 2 – комбинированная форсунка, 3 – напорный бак-мерник, 4 – насос, 5 – емкости-хранилища, 6 – вентилятор ВВД-8, 7 – теплообменник, 8 – циклон, 9 – ёмкость с мешалкой, 10, 15 – бункер, 11 – шнек, 12 – вариатор, 13 – электродвигатель, 14 – затвор, 16, 18 – диафрагмы, 17 – регулирующий клапан, 19 – потенциометр, 20 – ротаметр, 21 – манометр, 22 – пневматический сепаратор

Другой вариант получения карбамидсодержащих NP-удобрений в кипящем слое был предложен в работе [17] (рисунок 1.4). Аналогично предыдущему способу, карбамид используется в виде плава, взятого со второй ступени дистилляции производства карбамида. Фосфорная кислота нейтрализовалась аммиаком и в виде пульпы вместе с плавом карбамида поступала в форсунку, установленную в гранулятор кипящего слоя. В качестве псевдоожижающего агента используются топочные газы с температурой

700÷800⁰С. Такая температура обеспечивает высокую производительность по съёму влаги непосредственно в факелах форсунок, в результате в псевдооживленном слое происходит лишь досушка образовавшихся гранул.

В таблице 1.5 представлены данные по свойствам различных видов продуктов, полученных с использованием данной схемы.

Таблица 1.5 – Свойства карбамидсодержащих NP-удобрений, полученные в аппарате с псевдооживленным слоем

N:P ₂ O ₅ :K ₂ O	Влажность, % ве	Гигроскопическая точка 25 ⁰ С, отн. вл. воз., %	Насыпной вес, г/см ³	Угол естественного откоса, град	Слѣживаемость, кг/см ²	Прочность гранул по фракциям, грамм/гранула		
						1 мм	2 мм	3 мм
1:1:0	0,29	62,5	0,77	29	0,83	480	1600	3380
2:1:0	0,11	63,0	0,67	27	-	280	770	1580
1,5:1:0	0,33	62,5	0,69	28	4,5	500	1230	2430
1:1,4:0	0,28	57,0	0,84	27	2,0	550	1360	-

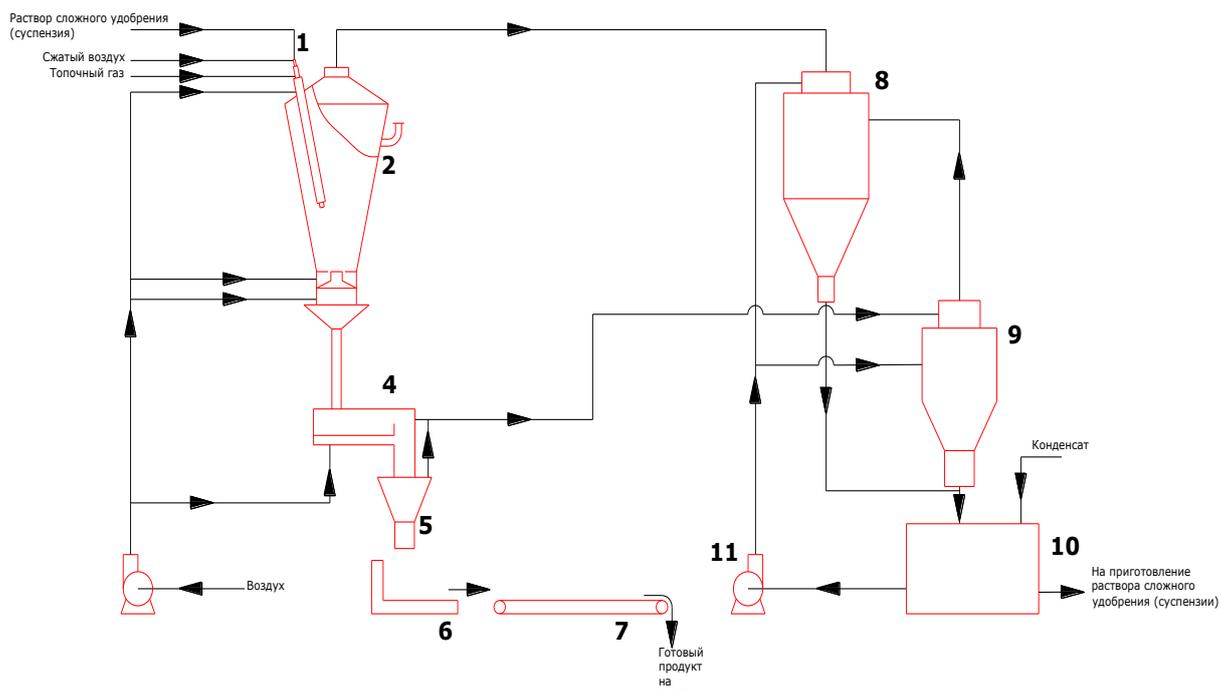


Рисунок 1.4 – Принципиальная схема опытно-промышленной установки получения карбамидсодержащих NP-удобрений: 1 – гранулятор «КС», 2 – форсунка, 3 – воздуходувка, 4 – аппарат охлаждения, 5 – бункер, 6 – весы, 7 – транспортёр, 8, 9 – пылеуловители, 10 – сборник, 11 – насос центробежный

Недостатки данного способа те же – необходимость очистки отходящих газов от аммиака и пыли, а также потери амидного азота из-за разложения карбамида при такой высокой температуре. В работе [18] представлен способ получения карбамидсодержащих NPK-удобрений с использованием сушки пульп в распылительной сушилке с последующей грануляцией порошкообразного продукта экструзией. Принципиальная схема такой установки представлена на рисунке 1.5.

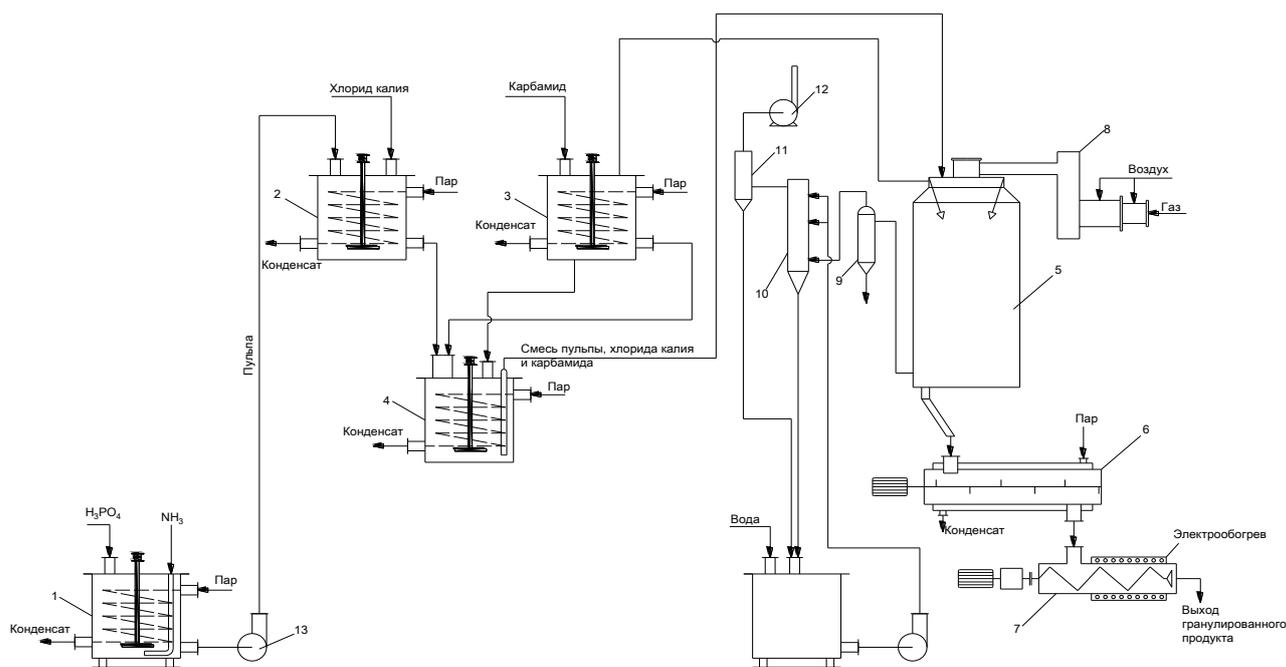


Рисунок 1.5 – Схема полузаводской установки по сушке пульпы: 1 – реактор-аммонизатор, 2 – смеситель пульпы с хлоридом калия, 3 – бак для плава карбамида, 4 – смеситель, 5 – распылительная сушилка, 6 – двухвальный смеситель, 7 – экструдер, 8 – топка, 9 – циклон, 10 – скруббер, 11 – мокрый циклон, 12 – хвостовой вентилятор, 13 – насос

Основным элементом схемы является распылительная сушилка, представляющая вертикальный цилиндрический аппарат. Распыленную пульпу сушили топочными газами, поступающими в верхнюю часть сушильной камеры из топки. Высушенный во взвешенном состоянии продукт поступал на верхнюю полку. Перемещение сухого продукта и удаление его с полок сушильной камеры осуществлялось механическими скребками.

Выгруженный из распылительной сушилки продукт затаривали в бумажные мешки или направлялся на грануляцию. Отходящие из сушильной камеры газы проходили сухую очистку в циклоне и мокрую очистку в скруббере. Затем для улавливания брызг газы из скруббера направлялись в орошаемый водой циклон, после чего выбрасывались в атмосферу.

Основным недостатком распылительной сушилки является значительные потери азота, которые составили 5% масс. При этом пульпа аммонизировалась до рН 4,5÷5,0. Высушенный продукт обладал хорошей сыпучестью, представлял собой однородный тонкодисперсный порошок без агломерированных кусочков.

При нагреве до 80÷100 °С полученный таким способом порошкообразный продукт становится пластичным. В таком состоянии он приобретает способность образовывать гранулы, которые при нормальной температуре обладают высокой прочностью. Для переработки полученного порошкообразного продукта в гранулы использовался экструдер. Выходящие из аппарата прессованные гранулы после охлаждения имели форму правильных цилиндров и высокую прочность (95 кг/см²). Гранулы имели однородный гранулометрический состав с выходом товарной фракции 90÷95 % от количества, поступающего в гранулятор материала.

В работе [19] предлагается схема получения карбоаммофоски с использованием тарельчатого гранулятора. Принципиальная схема показана на рисунке 1.6. Для распыления раствора (пульпы) применялась пневматическая форсунка. В смесителе происходило равномерное распределение раствора по всей массе ретур. Увлажнённая смесь поступала в тарельчатый гранулятор. На тарели гранулятора происходило окатывание частиц за счёт сил поверхностного натяжения жидкости, обволакивающей частицы, центробежных сил и сил тяжести. Процесс гранулообразования регулировался при визуальном наблюдении изменением угла наклона и числа оборотов тарели.

Таким способом получена марка состава N – 24,3 % масс., P₂O₅ – 27,5 % масс., K₂O – 10,5 % масс. Влажность продукта составляла 0,25 %, гигроскопическая точка – 58÷60 %. Основным недостатком по сравнению с другими методами производства является высокая ретурность, которая составляет от 5:1 до 10:1 и жёсткие требования по влажности шихты на тарели.

Технологию получения карбоаммофоски на тарельчатом грануляторе можно изменять в зависимости от агрегатного состояния исходных компонентов. Карбамид можно смешивать с пульпой в твёрдом виде или в виде раствора или плава. Однако это может привести к разложению карбамида и пенообразованию. К тому же, использование раствора карбамида потребует увеличение габаритов тарели или увеличение мощности привода гранулятора. Дозирование твёрдых фосфатов аммония нецелесообразно, так как растворимость моноаммонийфосфата невелика. Для увеличения растворимости раствор придётся нагревать. Также можно использовать твёрдые компоненты с дозированием определённого количества воды, однако это приведёт к ухудшению качества продукта.

В работе [20] описан процесс получения карбамидсодержащих NP- и NPK-удобрений с использованием шнека-гранулятора. Достоинством шнеков-грануляторов являются надёжность в эксплуатации, простота при изготовлении и управлении, позволяющая получать продукт с низкой влажностью и обеспечивать высокий выход продукта.

Подачу фосфата аммония в шнековый гранулятор можно осуществлять как в твёрдом виде, так и в виде пульпы. Подачу карбамида также можно осуществлять в твёрдом виде и в виде раствора. Процесс можно вести и при использовании всех трёх компонентов в твёрдом виде, однако в таком случае процесс гранулирования протекает значительно хуже, чем в барабанном грануляторе.

Основные недостатки такого производства являются высокая чувствительность процесса по влаге, из-за чего требуется жёсткий и стабильный режим работы.

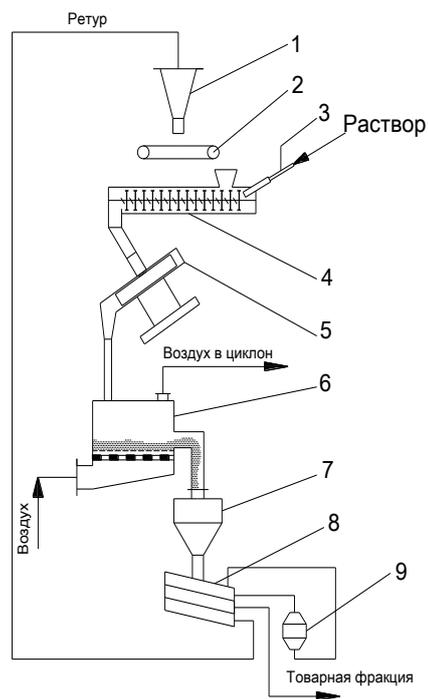


Рисунок 1.6 – Принципиальная схема получения карбамидсодержащих NPK-удобрений с использованием тарельчатого гранулятора: 1 – бункер, 2 – ленточный питатель, 3 – форсунка пневмомеханическая, 4 – смеситель двухвальный, 5 – тарельчатый гранулятор, 6 – сушилка, 7 – промежуточный бункер, 8 – сито-грохот, 9 – дробилка молотковая

Принципиальная схема получения продукта с использованием шнека-гранулятора представлена на рисунке 1.7.

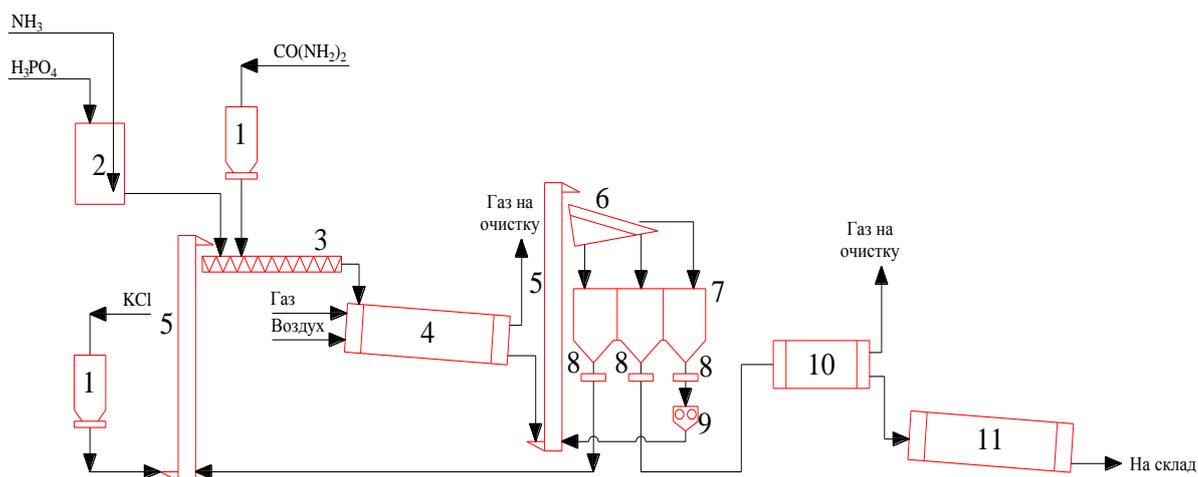


Рисунок 1.7 – Принципиальная схема получения карбамидсодержащих NP- и NPK-удобрений с использованием шнека-гранулятора: 1, 7 –бункер, 2 –нейтрализатор, 3 – шнек-гранулятор, 4 – сушильный барабан, 5 – элеватор, 6 – грохот, 8 – питатели, 9 – дробилка, 10 – барабан для охлаждения, 11 – кондиционирующий барабан

Возможность получения карбамидсодержащих NPK-удобрений методом прессования показана в работе [21]. На рисунке 1.8 представлена принципиальная схема получения методом прессования.

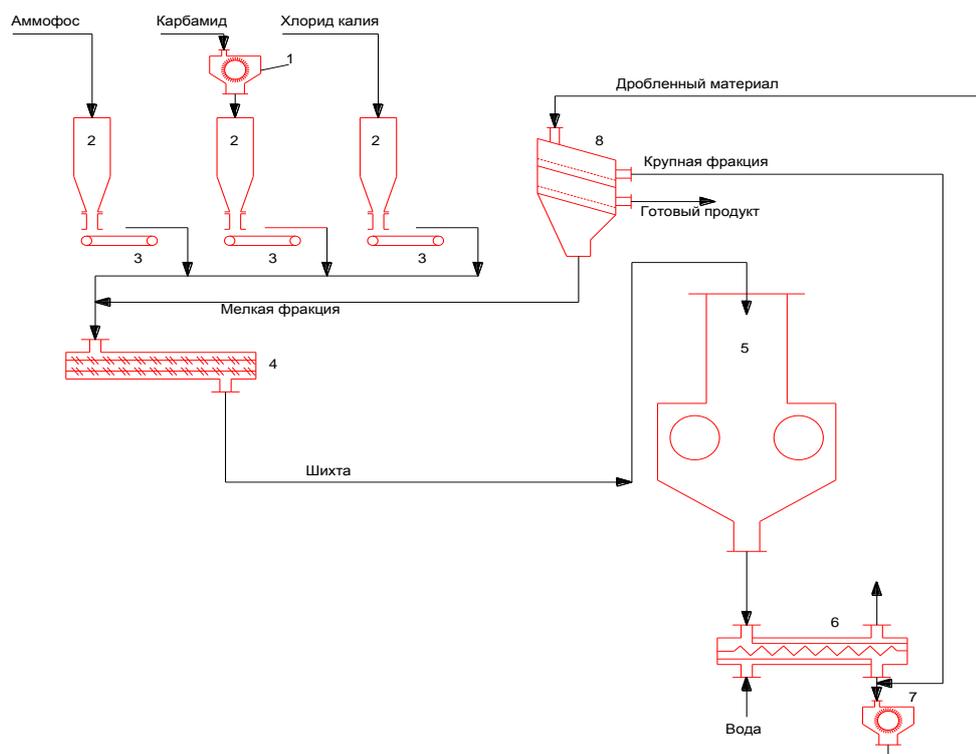


Рисунок 1.8 – Технологическая схема гранулирования минеральных удобрений методом прессования: 1 и 7 – дробилки, 2 – бункеры, 3 – дозаторы, 4 – смеситель, 5 – вальцевый уплотнитель, 6 – выжреватель, 8 – грохот

Гранулирование порошкообразных удобрений прессованием имеет ряд преимуществ по сравнению с гранулированием, например, в аппаратах барабанного и тарельчатого типов. В отличие от этих методов путём прессования можно получать удобрения различного состава в широком диапазоне соотношений питательных веществ. Причём, такая гибкость процесса достигается без каких-либо существенных изменений в его технологии.

Метод прессования экономичен при переработке порошкообразных материалов на установках любой мощности, тогда как методы гранулирования, связанные с сушкой или охлаждением, рентабельны только для установок большой производительности, поскольку именно в случае многотоннажных производств тепловые процессы являются наиболее экономичными. Преимущества процессов прессования делают их наиболее рациональными при

организации производств гранулированных сложных удобрений на базе тукосмесительных установок небольшой мощности, имеющих местное значение.

Полученный по такой технологии продукт хорошо прессуется, однако обладает большой гигроскопичностью и слёживаемостью, в некоторых случаях наблюдается налипание смеси на валки пресса. Помимо этого процесс сильно зависит от влажности смеси.

В [22] представлена схема получения карбамидсодержащих НРК-удобрений с использованием аммонизатора-гранулятора (рисунок 1.9). К преимуществам использования аммонизатора-гранулятора относятся: компактность, возможность совмещения в одном аппарате процессов аммонизации и гранулирования, что позволяет уменьшить занимаемую производственную площадь, снизить энергозатраты и исключить необходимость в средствах перемещения полуфабрикатов со стадии аммонизации на стадию гранулирования; высокая интенсивность процесса гранулирования, обеспечиваемая наличием в аппарате специальной насадки, что даёт возможность уменьшить кратность ретур и улучшить качество получаемого продукта – его прочность, гранулометрический состав и другие. Совмещение стадий аммонизации и гранулирования в одном аппарате приводит к упрощению процесса, исключению части оборудования и позволяет использовать теплоту реакции нейтрализации для сушки продукта.

Опыт эксплуатации промышленных установок с применением на стадии гранулирования аммонизаторов-грануляторов показал, что они устойчивы в работе, просты в управлении и позволяют получать широкий ассортимент удобрений с различным соотношением и содержанием питательных веществ.

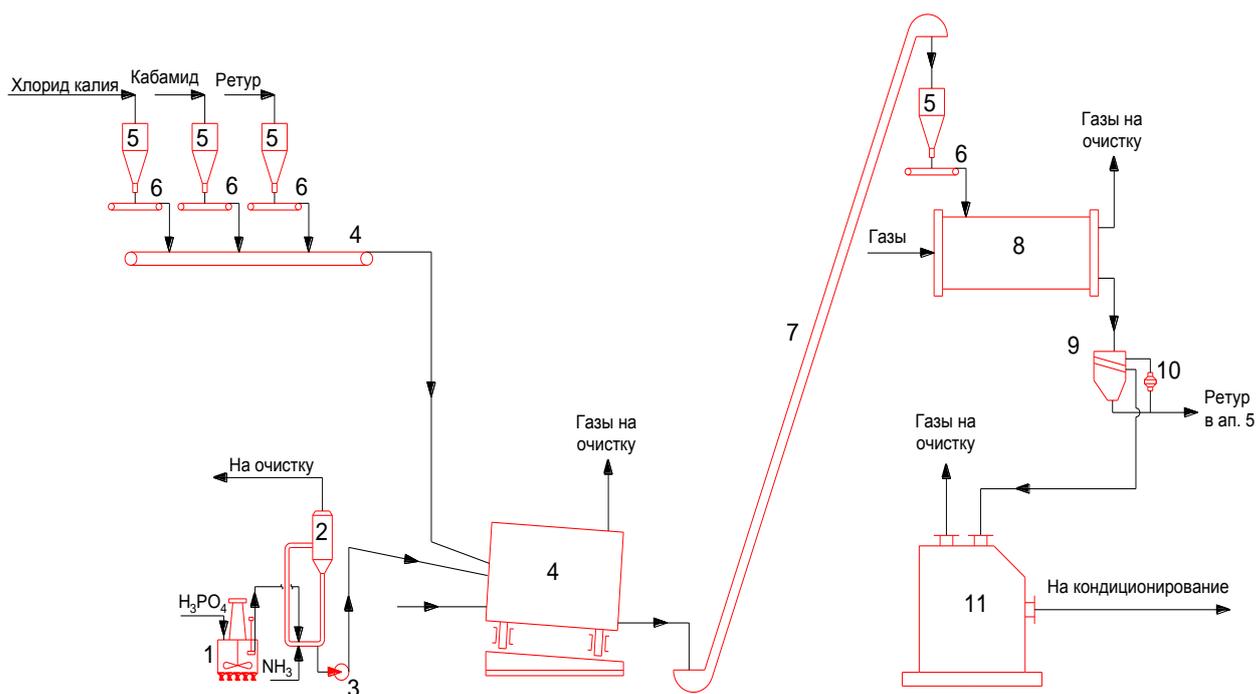


Рисунок 1.9 – Схема получения карбамидсодержащих NPK-удобрений в аммонизаторе-грануляторе: 1 – сборник, 2 – скоростной аммонизатор-испаритель, 3 – насос, 4 – аммонизатор-гранулятор, 5 – бункер, 6 – дозатор, 7 – элеватор, 8 – сушильный барабан, 9 – грохот, 10 – дробилка, 11 – холодильник кипящего слоя

Недостатком такого производства является высокая гигроскопичность продукта. Так гигроскопическая точка для марки 16:22:22 составляет 45%. Другой недостаток – необходимость использования крупных дорогостоящих сушилок. Во избежание плавления карбамида температура сушки в прямотоке должна составлять 200°C , а в противотоке $150\div 170^{\circ}\text{C}$.

Использование аппарата типа барабан-гранулятор-сушилка (БГС) при производстве минеральных удобрений даёт следующие преимущества:

- 1) Возможность осуществления процесса гранулирования при небольшой кратности ретура (1-2 т на 1 т продукта);
- 2) Простота технологической схемы и управления процессом;

- 3) Возможность переработки пульпы с различным содержанием воды и получения гранулированного продукта с заданным размером гранул и в узком интервале;
- 4) Возможность высокой степени автоматизации процесса;
- 5) Высокая эффективность и экономичность процесса [23].

Однако применительно к производству карбоаммофоски использование аппарата БГС имеет ряд существенных недостатков. Это залипание насадки БГС, замазывание сит грохотов и течек, низкая влажность пульпы после трубчатого реактора, что ухудшает процесс гранулирование, разложение части карбамида в голове барабана топочными газами, неоднородность химического и гранулометрического состава продукта.

Можно выделить несколько вариантов получения карбоаммофоски в зависимости от способов подачи реагентов.

На рисунке 1.10 представлена схема, по которой раствор карбамида поступает в скоростной аммонизатор-испаритель (САИ) вместе с фосфорной кислотой, а затем в трубчатый реактор и БГС. Недостатки такого способа следующие: разложение части карбамида в САИ и трубчатом реакторе.

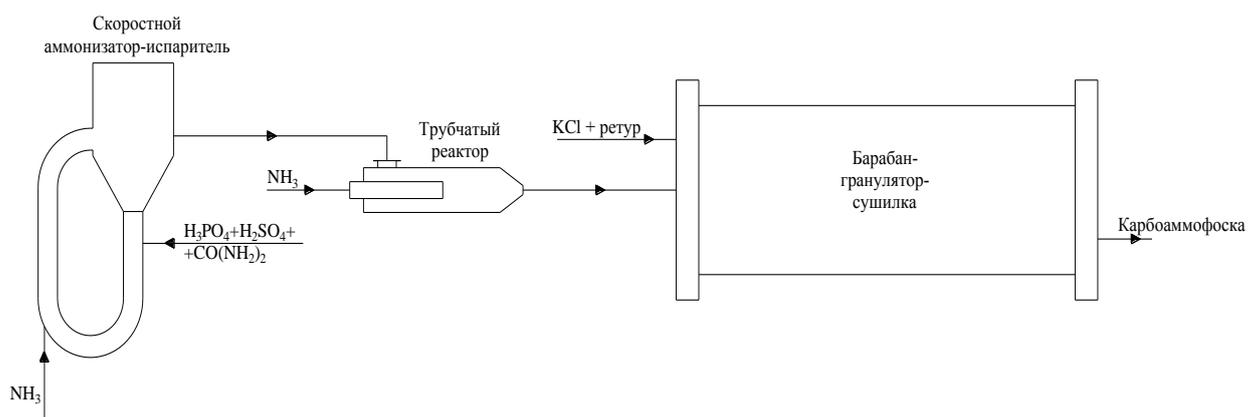


Рисунок 1.10 – Схема получения карбоаммофоски с подачей карбамида в САИ

На рисунке 1.11 представлен вариант, по которому карбамид подаётся в БГС в сухом виде. Такой вариант позволяет исключить разложение карбамида в САИ и трубчатом реакторе, однако увеличивает разложение в голове барабана.

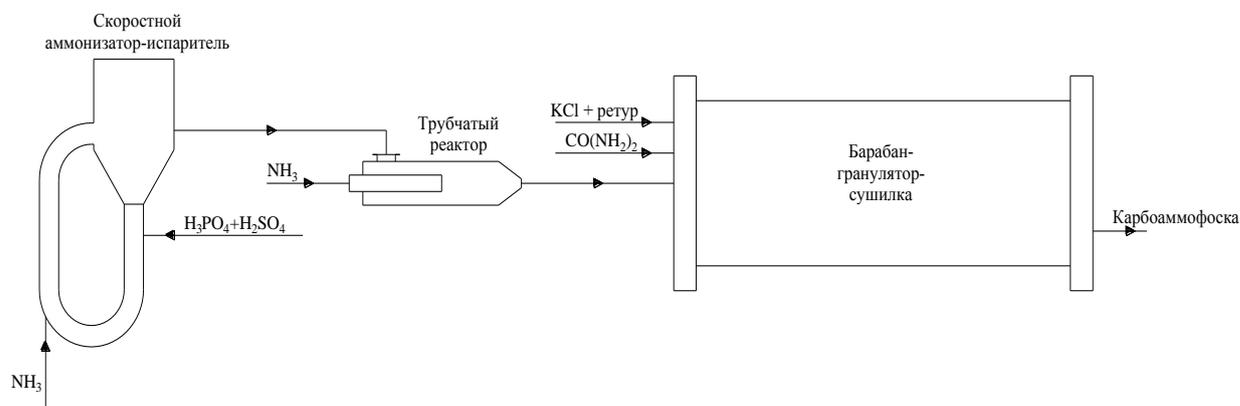


Рисунок 1.11 – Схема получения карбоаммофоски с подачей карбамида в БГС

На рисунке 1.12 представлена схема, по которой раствор карбамида и хлорид калия предварительно смешиваются в двухвальном смесителе, после чего подаются в БГС. Такой вариант позволяет легко корректировать подачу исходных веществ, однако в целом процесс улучшить не удаётся. Замена раствора карбамида на плав как более концентрированного раствора вряд ли будет способствовать улучшению процесса.

Основным недостатком при любой схеме, указанной выше, является низкое качество продукта. Полученные удобрения сильно гигроскопичны и легко слёживаются.

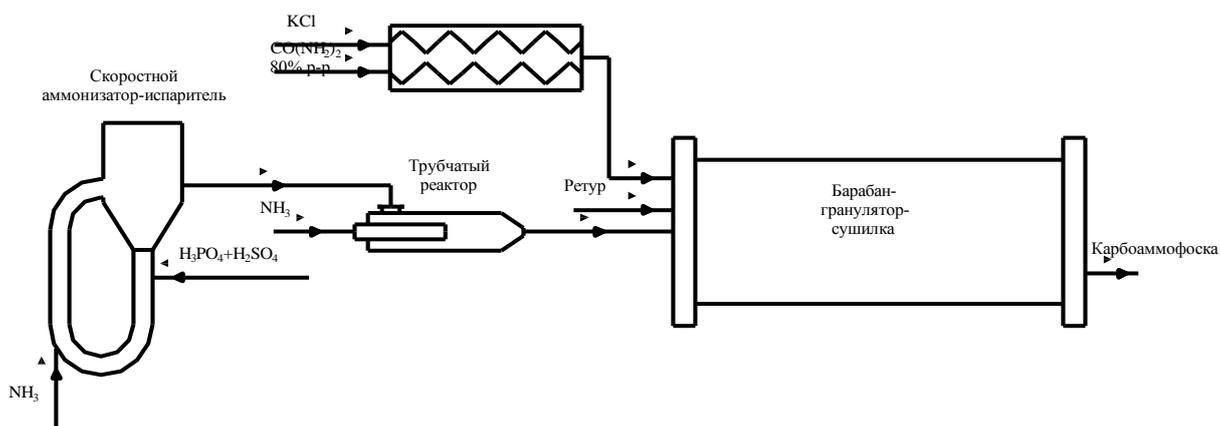


Рисунок 1.12 – Схема получения карбоаммофоски с использованием раствора карбамида

Среди способов получения карбамидсодержащих NPK-удобрений, предлагаемыми зарубежными компаниями, можно выделить те, которые основаны на переработки твёрдого фосфата карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ и его маточного раствора. Получение фосфата карбамида осуществляется растворением карбамида в фосфорной кислоте, при этом из раствора выделяется белая кристаллическая масса. Возможность частичного гидролиза карбамида приводит к тому, что осадок фосфата карбамида загрязняется моноаммонийфосфатом и происходит частичная потеря амидного азота.

Фирмой PowerGasCorp. в результате лабораторных и полупромышленных опытов был разработан непрерывный процесс получения кристаллического фосфата карбамида, на основе которого, путём введения калийсодержащего компонента, можно было получать NPK-удобрения. На рисунке 1.13 показан пример такой установки. Растворы карбамида и фосфорной кислоты смешивают с маточным раствором и подают в кристаллизатор, где при нагревании под вакуумом образуется суспензия кристаллов, её центрифугируют, маточный раствор возвращают в цикл, а кристаллы направляют на сушилку, затем на склад для упаковки. Из экстракционной фосфорной кислоты получают мелкие кристаллы, годные для переработки только в NP- и NPK-удобрения; их можно транспортировать в мешках или

контейнерах на тукосмесительные станции. Для получения крупных рассыпчатых кристаллов (для непосредственного внесения в почву) необходима двухступенчатая кристаллизация; дополнительное оборудование показано на схеме пунктиром. Предполагают, что при применении более чистой фосфорной кислоты – термической или полученной экстракцией органическим растворителем – достаточна одноступенчатая кристаллизация.

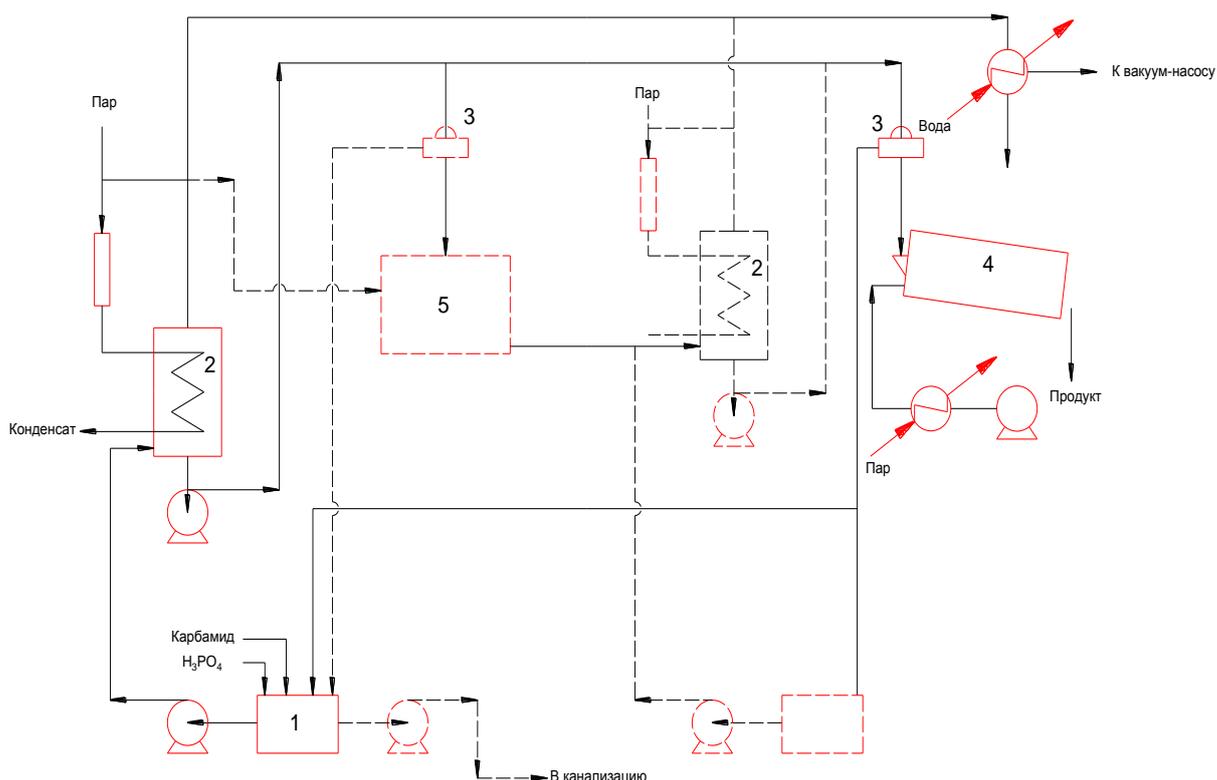


Рисунок 1.13 – Схема установки для производства фосфата карбамида по способу PowerGasCorp.: 1 – реактор, 2 – вакуум-кристаллизаторы, 3 – центрифуги, 4 – сушиллка, 5 – диссольтвер

Фирмой PowerGasCorp. двухступенчатая установка мощностью 100 т/сут для получения фосфата карбамида из стехиометрических количеств карбамида в виде 69%-ного раствора при 110 °С и экстракционной фосфорной кислоты (50% P₂O₅); допускается использования твёрдого карбамида и кислоты другой концентрации.

Кристаллы фосфата карбамида можно:

а) гранулировать с добавлением карбамида и хлорида калия и получать концентрированные водорастворимые NPK-удобрения или

б) аммонизировать для повышения содержания азота.

Фосфат карбамида содержит N и P₂O₅ в таком соотношении, как диаммонийфосфат, но в меньших количествах. Преимуществом фосфата карбамида по сравнению с диаммонийфосфатом, по словам разработчиков, является отсутствие потерь аммиака, низкая гигроскопичность и возможность прямого внесения кристаллов в почву.

Фирма Fisons разработала способ гранулирования карбамида и фосфата аммония с добавкой хлорида калия (60% K₂O) или без него. В качестве исходных материалов сначала применяли твёрдый (гранулированный или кристаллический) карбамид и Minifos 12-57-0 (считая на сухой) – порошковидный моноаммонийфосфат, процесс разработанный той же фирмой. Можно применять концентрированный раствор карбамида и другие аммонийфосфаты.

Состав и анализ полученных продуктов представлен в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Состав и анализ полученных продуктов

Отношение N:P ₂ O ₅ :K ₂ O	1:1:1	2:1:1	1:1:0	2:1:0
Состав	19-19-19	27-13-13	28-28-0	35-17-0
Содержание, %				
карбамид	32,9	52,5	48,7	67,9
моноаммонийфосфат	33,7	23,6	49,8	30,6
хлорид калия	31,6	22,4		
Разница 1,5% – кондиционирующие вещества и влага				

Гранулирование происходит при низком содержании воды в смеси, сушка гранул осуществляется значительно легче, чем удобрений аналогичного состава на основе нитрата аммония, несмотря на более низкую температуру размягчения первых.

Продукты имеют удовлетворительные физические свойства при хранении, более высокую прочность гранул и меньший насыпной вес. Рентгеноструктурный анализ показывает, что реакции между компонентами почти не происходит.

Для нейтрализации остатка кислоты в Minifos к исходным материалам добавляли небольшое количество измельчённого фосфорита или вводили аммиак в гранулятор.

В лабораторных опытах была подтверждена чувствительность процесса гранулирования к небольшим изменениям жидкой фазы, что имеет важное значение для устойчивой работы установки. На полужавоцких установках все сорта были получены при отношении ретур:продукт = $(0,8 \div 1,5):1$.

Схема производства показана на рисунке 1.14. Исходные материалы – карбамид, Minifos или другой фосфат аммония, калийная соль и (в случае необходимости) добавки – подают в отделение подготовки сырья для дробления крупных частиц. Затем материалы поступают в соответствующие питательные бункеры, снабжённые непрерывно действующими выгрузчиками и ленточными весовыми дозаторами, сбрасывающими материалы в общий коллектор-транспортёр. С транспортера смесь поступает в гранулятор, где она смешивается с ретуrom. В грануляторе смесь частично гранулируется при добавлении небольшого количества пара низкого давления, поступающего по распределителю, расположенному во вращающемся слое материалов. Далее масса выгружается во вращающуюся прямоточную сушилку, снабжённую подъёмными лопастями. Горячий воздух в сушилку поступает из нагревателя с нефтяными или газовыми горелками и системой регулирования температур входящего и выходящего газа независимо друг от друга в широких пределах. Это позволяет поддерживать в грануляторе условия, оптимальные для окончания гранулирования и удаления воды. Сухие гранулы классифицируют, крупную фракцию дробят и возвращают на классификацию; мелкую фракцию возвращают в гранулятор.

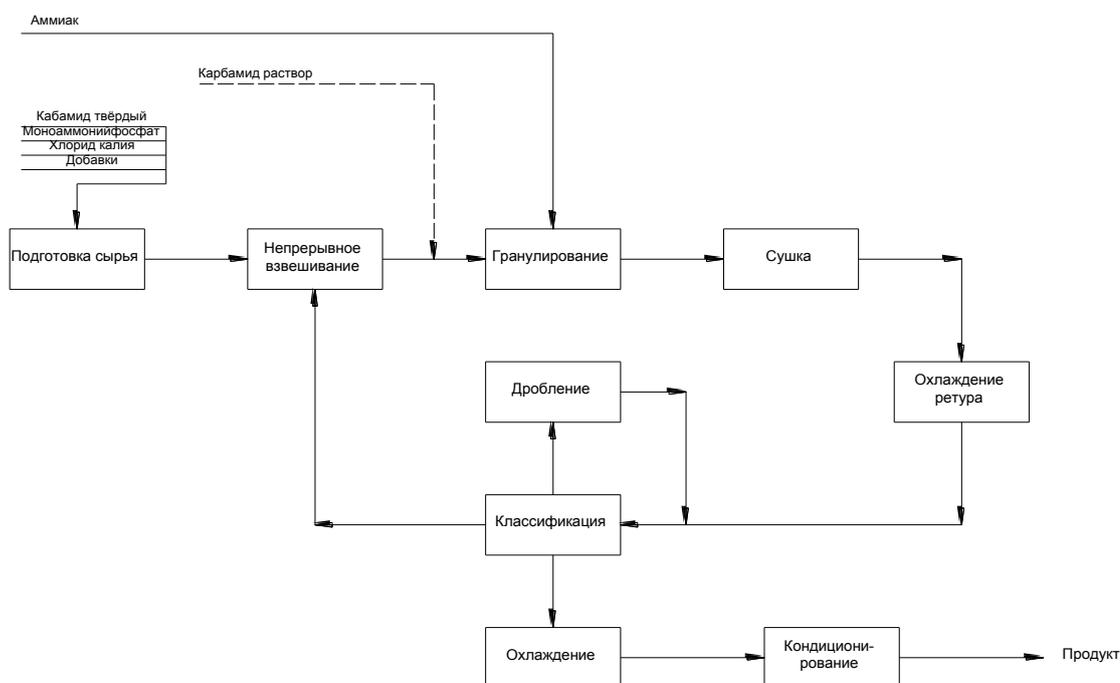


Рисунок 1.14 – Схема производства гранулированных карбамид-аммонийных фосфатов по способу Fisons

Продукт охлаждают в холодильнике с псевдооживленным слоем, а затем кондиционируют, покрывая нефтяным маслом и опудривая тонкоизмельчённым кизельгуром, каолином или фуллеровой землей. Воздух, отходящий из сушилки и холодильника, проходит циклоны для очистки от пыли, а затем выбрасывается в атмосферу. Уловленную пыль возвращают в процесс.

Гранулы имеют правильную и сферическую поверхность. Как и следовало ожидать, ввиду использования карбамида продукты гигроскопичны. Хранение их навалом возможно только при особых мерах предосторожности, чтобы избежать слеживаемость. Упаковку этих удобрений следует производить в полиэтиленовые или другие водонепроницаемые мешки.

В Fisons считают, что такой способ имеет преимущество перед другими способами, которые заключаются в небольшом количестве ретура и отсутствии необходимости улавливать в скрубберах аммиак из отходящих газов; требуются меньшие капиталовложения, так что в большинстве случаев общая

стоимость производства ниже. Если исходные материалы, содержащие P_2O_5 , приходится перевозить на дальнее расстояние, то стоимость перевозки высококонцентрированного, легко используемого продукта значительно ниже, чем стоимость перевозки природных фосфатов или упаренной фосфорной кислоты [24].

Компанией KemiraGrowhow был предложен способ переработки маточного раствора производства фосфата карбамида в различные NP- и NPK-удобрения. В маточный раствор вводился карбамид и в течение некоторого времени подогревался при постоянном перемешивании. В процессе нагревания происходит частичное разложение карбамида с образованием аммиака, который поглощается маточным раствором. Затем полученную пульпу упаривают и гранулируют. По сведениям авторов, полученный таким образом в лабораторных условиях продукт, отличается хорошими физико-химическим и механическим свойствами [25].

В [26] предложил способ переработки твёрдого фосфата карбамида с образованием конденсированных фосфатов и получением на их основе различных марок удобрений. На рисунке 1.15 представлена схема такого процесса. Данная схема предусматривает получение раствора, который может быть использован непосредственно как жидкое удобрение или переработан в твёрдый продукт.

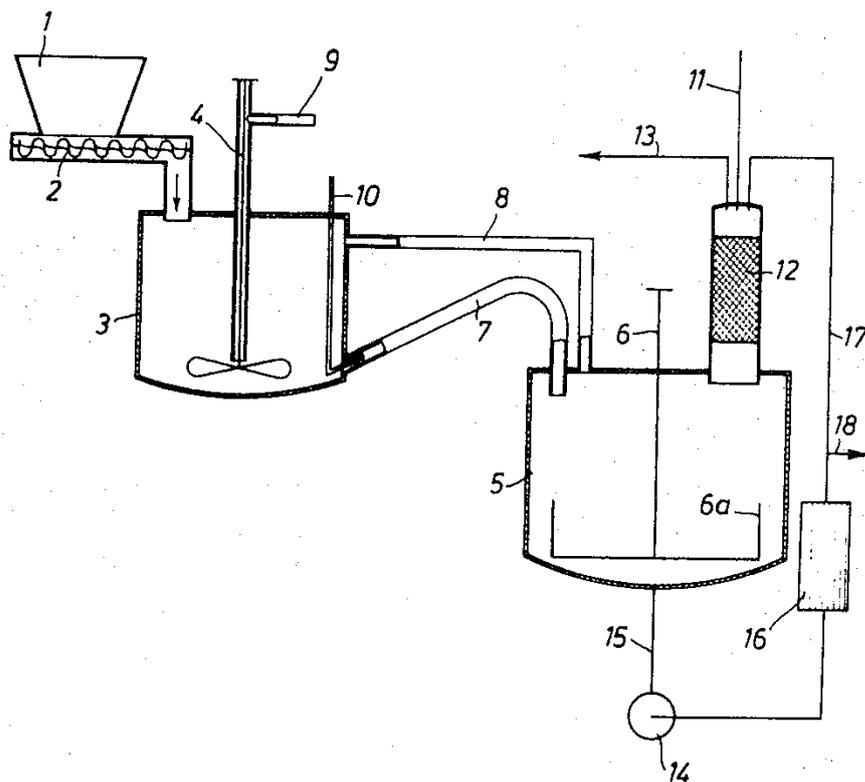


Рисунок 1.15 – Схема переработки фосфата карбамида с образованием конденсированных фосфатов: 1 – загрузочный бункер, 2 – шнек, 3 – ёмкость для аммонизации, 4, 6 – мешалка, 5 – ёмкость для реремешивания, 7 – трубка, 8 – переливная труба, 9 – штуцер подачи аммиака, 10 – инжектор, 11 – штуцер для подачи воды, 12 – колонна, 13 – штуцер для отвода газа, 14 – рециркуляционный насос, 15 – штуцер для отвода пульпы, 16 – выносной холодильник, 17 – раствор на орошение в колонну абсорбции, 18 – жидкий продукт на склад

1.1.3 Выводы

Представленный литературный обзор позволяет сделать выводы о способах производства карбамидсодержащих NPK-удобрений и их свойствах и сформулировать задачи для решения основных проблем с целью разработки оптимальной технологии карбамидсодержащих NPK-удобрений.

Исследование свойств карбамидсодержащих NPK-удобрений, полученных на основе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и KCl , показало противоречивый характер зависимости гигроскопичности продукта и от содержания карбамида. По одним данным коэффициент гигроскопичности уменьшается при увеличении содержания карбамида в продукте, при этом слеживаемость носит экстремальный характер, минимум которой соответствует максимальному содержанию двойной соли $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ в продукте. По другим данным увеличение содержания карбамида приводит к увеличению коэффициента гигроскопичности продукта.

Помимо этого в литературе неполными являются сведения о влиянии $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ на свойства карбамидсодержащих NPK-удобрений. Увеличение мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ в фосфатно-аммиачной пульпе от 1,0 до 1,7 позволяет уменьшить содержание карбамида в продукте, не изменяя общее содержание N, P_2O_5 и K_2O , и уменьшить себестоимость полученной продукции.

Также ограниченными являются сведения о карбамидсодержащих NPK-удобрениях, полученных на основе переработки фосфоритов, среди которых наиболее перспективным считается фосфориты Каратау месторождения Коксу. Переработка фосфоритов, которые отличаются высоким содержанием соединений магния, железа, алюминия, фтора и кремния, сопряжена с большими трудностями, так как пульпы, полученные на их основе, обладают низкой текучестью, что значительно снижает их транспортабельности способность к гранулированию. Поэтому при разработке технологии карбамидсодержащих NPK-удобрений на основе фосфоритов необходимы

дополнительные исследования для изучения реологических свойств пульп и растворов, полученных при их переработке.

Сведения об улучшении свойств карбамидсодержащих NPK-удобрений методом кондиционирования ограничиваются омасливанием и опудриванием, эффективность которых, как показано выше, в большинстве случаев достаточно низкая. В тоже время отсутствуют данные о кондиционировании методом влияния на структуру гранулы путём введения в продукт различных неорганических соединений.

В связи с этим для разработки технологии уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений из различных видов фосфатного сырья необходимо решить следующие задачи:

1) Изучить свойства (гигроскопичность, слёживаемость, статическая прочность) гранулированных уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений в зависимости от мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ в исходной фосфатно-аммиачной пульпе, полученной на основе экстракционной фосфорной кислоты путём сернокислотной переработки апатитового концентрата.

2) Изучить реологические свойства (вязкость и плотность) фосфатно-аммиачных пульп на основе экстракционной фосфорной кислоты, полученной в результате сернокислотной переработки фосфоритов Каратау (месторождение Коксу) в зависимости от температуры и влажности.

3) Изучить свойства (гигроскопичность, слёживаемость, статическая прочность) гранулированных уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений в зависимости от мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ в исходной фосфатно-аммиачной пульпе на основе экстракционной фосфорной кислоты, полученной в результате сернокислотной переработки фосфоритов Каратау (месторождение Коксу).

4) Изучить свойства (гигроскопичность, слёживаемость, статическая прочность) гранулированных уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений с добавлением магнийсодержащих и борсодержащих

компонентов в зависимости от мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ в исходной фосфатно-аммиачной пульпе, полученной на основе экстракционной фосфорной кислоты путём сернокислотной переработки апатитового концентрата.

5) Разработать технологические схемы получения уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений с использованием различных видов фосфатного сырья.

1.2 Современные представления о процессах сорбции паров воды и слёживаемости минеральными солями и удобрениями

1.2.1 Сорбция паров воды минеральными солями и удобрениями

В ряде литературных источников гигроскопичность определяют как способность твёрдого или жидкого вещества поглощать влагу из окружающей среды. При поглощении влаги, в частности минеральными солями и удобрениями, на поверхности образуется плёнка раствора. Наличие плёнки на поверхности минеральных солей отмечалась в работах [27, 28]. Таким образом, далее, чтобы избежать расхождений в терминологии, в частности с адсорбционными процессами, под гигроскопичностью будет подразумеваться поглощение веществом паров воды из окружающей среды с образованием плёнки раствора на её поверхности. Адсорбция в таком случае является одной из стадий гигроскопического поглощения воды веществом.

Попытки математической интерпретации процесса гигроскопичности были предприняты многими авторами. Однако большинство представленных моделей имеют эмпирический или полуэмпирический характер и ограничиваются определённой областью их применения. Причиной этого является сложный многоступенчатый характер гигроскопичности, который во многом определяется природой самого вещества и способом его приготовления.

В работах [29-33] представлены результаты изучения сорбции паров воды на ряде минеральных солей, в частности кристаллических хлориде натрия и йодиде серебра. Полученные авторами значения легко описывались уравнением полимолекулярной адсорбции Брунауэра-Эммета-Тэллера, что позволило им сделать определённые выводы о механизме сорбции молекул на поверхности этих солей. Однако стоит отметить, что само уравнение Брунауэра-Эммета-Тэллера не является термодинамически точным, что было в частности отмечено в работе [34]. Стоит отметить также, что существует значительное количество

минеральных солей, сорбция паров воды которых вовсе не описывается уравнением Брунауэра-Эммета-Тэллера, как в общем и другими уравнениями полимолекулярной адсорбции [35]. Связано это исключительно с тем, что при выводе этих уравнений принимается, что связь адсорбент-адсорбат значительно выше, чем адсорбат-адсорбат, тогда как в работе [29] при анализе кривых изотерм сорбции ряда солей хроматографическим методом показано обратное.

То, что при сорбции молекул воды на поверхности минеральных солей связь между молекулами адсорбата выше, чем между адсорбатом и адсорбентом показано в работе [36-37]. Помимо этого автором предложена модель возникновения адсорбционного слоя и его структура на поверхности твердой вещества. В качестве примера рассмотрена адсорбция молекул воды на поверхности йодида серебра. Интерес к этой соли вызван тем, что её кристаллическая структура наиболее близка к структуре льда. Идея о том, что структура молекул адсорбционного слоя близка к структуре этих же молекул в конденсированном состоянии, не нова и уже использовалась, например, при описании потенциальной теории полимолекулярной адсорбции, предложенной Поляни [38].

В соответствии с работой [36] молекулы воды образуют на поверхности адсорбента шестизвенное кольцо, которое присоединяется к поверхности кристалла с помощью атомов кислорода трёх молекул. Другие три молекулы поставляют три свободные ОН-связи для удержания молекул следующих слоёв. Первая и вторая тройка молекул лежат в двух параллельных плоскостях. Это приводит к тому, что на поверхности формируется «сморщенная» гексагональная структура. Результаты исследования приводят к тому, что ближайшие к поверхности твёрдого тела молекулы с наибольшей вероятностью присоединяются своим атомом кислорода к атому катиона, а атомом водорода к атому аниона. Ориентационный порядок может оказывать критическое влияние на рост плёнки и определять адсорбционную активность в целом. Заполнение второго и последующих слоёв начинается только после полного заполнения первого.

Молекулы первого, ближайшего к твёрдому телу слоя образуют шестизвенные циклы с центрами над атомом катиона, лежащими в поверхностном слое твёрдого тела. Взаимодействие одного атома водорода каждой такой молекулы с атомом аниона обеспечивает в основном связь молекулярной плёнки с твёрдым телом. Второй атом водорода задействован в образовании водородной связи с соседней молекулой, у которой в свою очередь, один атом водорода обеспечивает сцепление со следующей по циклу молекулой, а другой – с молекулой соседнего цикла. При геометрически идеальном расположении, все атомы водорода молекул участвуют в образовании либо водородной связи с соседними молекулами, либо с твёрдым телом, либо, оставаясь свободными, предоставляют возможность для сцепления с молекулами следующего слоя плёнки. В соответствии с этой картиной ориентаций, средний дипольный момент первого молекулярного слоя зависит от соотношения между количеством ОН-связей, направленных в сторону атомов анионов поверхности твёрдого тела, и количеством остающихся свободными ОН-связей, направленных в сторону к поверхности твёрдого тела. В случае преобладания первых контактный слой плёнки поляризован во встречном направлении относительно естественной поляризации поверхности твёрдого тела. Электрическое диполь-дипольное отталкивание между твёрдым телом и адсорбированной плёнкой компенсируется в этом случае сильными взаимодействиями атомов водорода молекул воды с атомами аниона, лежащими во втором кристаллическом слое твёрдого тела. Сцепление с твёрдым телом обеспечивается в основном за счёт водородных связей и электрического поля высших мультиполей, причём взаимодействие с атомами катиона носит разрыхляющий, а с атомами аниона консолидирующий характер.

Соотношения между энергиями разрыхляющих и связывающих взаимодействий на кристаллической поверхности зависит от ориентационного порядка, навязанного полем твёрдым телом, а на расстояниях 1-2 нм от поверхности твёрдого тела ячеечная кристаллоподобная пространственная организация теряет свою устойчивость. С повышением температуры в этой

правильной структуре увеличивается относительное количество дефектов в виде разорванных связей, что приводит к повышению энергии системы, ослаблению сцепления плёнки с твёрдым телом и её разрушению.

Мономолекулярный слой на поверхности является по отношению к объёмной фазе долгоживущим метастабильным состоянием, отделённым от последней высоким барьером свободной энергии. Формирование мономолекулярной плёнки через зарождение и рост двухмерных пятен представляет собой более быстрый процесс, хотя и заканчивается состоянием, которому отвечает значение свободной энергии более высокое, чем в объёме фазы.

Адсорбция на поверхности кристаллической соли на начальном этапе идёт по пути последовательного заполнения мономолекулярной плёнки. На поверхности образуются «пятна», которые сливаются и постепенно покрывают всю поверхность твёрдого тела. Энергетически выгодным является полное заполнение первого мономолекулярного слоя. Рост в перпендикулярном к поверхности направлении не происходит, пока не заполнен первый мономолекулярный слой.

Образование следующего за первым мономолекулярного слоя на поверхности сопряжено с преодолением небольшого барьера свободной энергии, а зависимость работы образования плёнки от её толщины носит осциллирующий характер, отражающей её слоистую структуру. Слоистая структура сохраняется в пределах нескольких первых слоёв. За пределами этих расстояний молекулярный порядок, отвечающий гексагональной структуре твёрдого тела, теряет устойчивость, а внешняя граница адсорбированного слоя принимает четко очерченные, но геометрически неправильные формы.

Однако для других типов поверхностей сценарий «слой за слоем» не является единственно возможным. Если в первом мономолекулярном слое имеется достаточное количество ОН-связей, ориентированных в сторону от поверхности, такой слой является для следующих слоёв гидрофильным, и реализуется описанный выше механизм. Наоборот, если в первом слое

превалирует ориентации ОН-связей в сторону к поверхности, первый мономолекулярный слой представляет для следующих слоёв гидрофобную поверхность, и термодинамически выгодным становится рост трёхмерных кластеров.

Анализ показывает, что в приповерхностном слое происходит спонтанный распад адсорбированной фазы на домены. Чередуются домены, состоящие из молекул, ориентированных своими дипольными моментами преимущественно от поверхности, и преимущественно к поверхности твёрдого тела. Промежуточные направления поляризации отсутствуют. Причина распада приповерхностного слоя на поляризованные домены лежит в относительно высокой поляризуемости твёрдого тела. Квадратичная зависимость энергии поляризации $u_{пол}$ от поля

$$u_{пол} = -0,5\alpha_s E_{\Sigma}^2, \quad (1.1)$$

где α_s — поляризуемость фрагмента твёрдого тела, сравнимого с размером домена,

E_{Σ} — суммарная напряжённость электрического поля молекул, делает энергетически выгодными такие молекулярные конфигурации, при которых поля соседних молекул около адсорбирующей поверхности взаимно усиливаются. Это соответствует ориентации дипольных моментов молекул в одном направлении, то есть спонтанной поляризации приповерхностного слоя. Встречная тенденция взаимного отталкивания соседних молекул слоя с параллельными дипольными моментами компенсируется понижением энергии за счёт взаимодействия с твёрдым телом при условии достаточно высокой поляризуемости последней. Наличие конкурирующих факторов обеспечивают пороговый характер явления. В условиях термических флуктуаций и фиксированного объёма системы наиболее вероятным будет состояние, отвечающее минимуму свободной энергии

$$G = E - TS, \quad (1.2)$$

где G — свободная энергия, Дж/моль,

E – внутренняя энергия, Дж/моль,

T – температура, К,

S – энтропия, Дж/(моль·К).

Распад на более мелкие домены соответствует более высокой энтропии S , но более высокой внутренней энергии E . Реализуется состояние со средним размером доменов, представляющим компромисс между требованиями низкой энергии и высокой энтропии. При повышении температуры T роль энтропийной составляющей $-TS$ растёт, и следует ожидать уменьшения среднего размера доменов.

Таким образом, через поляризующуюся поверхность твёрдого тела осуществляется дополнительное взаимодействие между молекулами, которое носит характер взаимного притяжения соответствующим образом ориентированных молекул и способствует образованию поляризованных молекулярных доменов.

Образование доменов спонтанной поляризации является коллективным эффектом, который определяется нелинейной зависимостью вероятностей состояний от числа молекул, степень развития которого зависит от средней величины энергии поляризованных взаимодействий молекулы с твёрдым телом $\langle u_{пол} \rangle$, в сравнении со средней тепловой энергией. С повышением температуры отношение $\langle u_{пол} \rangle / kT$, где k – постоянная Больцмана, уменьшается, и эффект должен ослабевать.

Наличие на поверхности адсорбционного слоя или жидкой плёнки неизбежно приводит к снижению поверхностной энергии на межфазной границе в соответствии с [39, 40]. Молекулы воды, являясь адсорбционно-активными компонентами среды по отношению к поверхности минеральных солей, принимают участие в элементарных актах разрыва и возможной перестройки межатомных связей в твёрдом теле, что может также повлиять на его механическое поведение. Причина понижения прочности в соответствии с эффектом Ребиндера заключается в ослаблении взаимодействия атомов

твёрдого тела при адсорбции на деформируемых связях активных компонентов среды и, в конечном счёте, в энергетической компенсации связей.

Наличие решетчатых дефектов в монокристаллах приводит к локальным микронеоднородностям пластической деформации и концентрации напряжений, благоприятствуя зарождению трещин у заторможенных полос скольжения. В то же время решетчатые дефекты являются наиболее активными адсорбционными центрами и обеспечивают достаточно быструю миграцию молекул поверхностно-активных веществ к поверхности зародышевых субмикротрещин, способствуя их развитию. Таким образом, в местах расположения структурных дефектов создаются условия для проявления адсорбционных эффектов облегчения пластической деформации и понижения прочности материала.

Активные компоненты среды, проникая в зону предразрушения, включаются во взаимодействие с атомами твёрдого тела непосредственно в ходе элементарных процессов, предшествующих образованию нового фрагмента поверхности. Результатом взаимодействия является снижение активационных барьеров, препятствующих разрыву связей и, в конечном счёте, компенсация разорванных связей между атомами твёрдого тела – блокирование свободных валентностей атомами среды. Последнее, очевидно, влечёт за собой снижение поверхностной энергии.

При очень сильном снижении поверхностной энергии твёрдого тела в контакте со средой может иметь место самопроизвольное диспергирование твёрдого тела, то есть распад твёрдого тела в среде с образованием термодинамически стабильной лиофильной коллоидно-дисперсной системы.

Причину рассматриваемого явления на атомном масштабе можно сформулировать как снижение работы разрыва и энергии активации термофлуктуационного распада деформированных связей в твёрдом теле при адсорбции активных компонентов среды. Разрыв межатомных связей при зарождении и развитии трещин является коллективным эффектом. Рост трещины обычно сопряжён с эмиссией и/или поглощением дислокаций в

вершине. Наблюдаемые эффекты очень чувствительны к надатомной структуре твёрдого тела, скорости деформации и температуре. При этом роль химического состава среды и твёрдого тела обусловлена уровнем адсорбционной компенсации энергии, затрачиваемой на разрыв межатомных связей или, с макроскопической точки зрения, величиной снижения свободной поверхностной энергии межфазной границы твёрдое тело-среда.

В пределе больших давлений пара на поверхности твёрдого тела образуется полимолекулярный адсорбционный слой или смачивающая плёнка жидкости. В этом случае межфазная поверхностная энергия в системе твёрдое тело-газ приближается (с точностью до вклада дальнедействующих поверхностных сил) к сумме поверхностных энергий жидкой фазы адсорбата и межфазной границы твёрдое тело-жидкость. Поэтому низкое значение поверхностного натяжения жидкой фазы адсорбата должно способствовать проявлению адсорбционного понижения прочности. В соответствии с качественным принципом химической избирательности, сформулированного П.А. Ребиндером, наиболее сильное понижение прочности следует ожидать при контакте близких по химической природе и строению фаз.

Молекулы воды, так же как и соли, входящие в состав минеральных удобрений, обладают близкой химической природой, которая проявляется в ярко выраженной полярности молекул и гидрофильности солей. Когда адсорбционный слой на твёрдой поверхности достигает определённого значения, наблюдается значительное снижение поверхностной энергии. Это приводит к диспергированию поверхности и переходу её молекул и частиц в адсорбционный слой. Молекулы твёрдой поверхности растворяются в плёнке адсорбционного слоя или образуют с ней гидрофильную коллоидно-дисперсную систему. Твёрдая поверхность в результате диспергирования изменяется, её удельная поверхность возрастает, что способствует увеличению плёнки адсорбционного слоя. Перешедшие в адсорбционный слой молекулы твёрдой поверхности включаются в её структуру. Можно предположить, что это приводит к усилению ориентации ОН-связей в направлении к поверхности

твёрдого тела и разрушению доменной структуры адсорбционного слоя и замедлению интенсивности сорбции молекул соды со временем.

Для обоснования интенсивности гигроскопичности, а также его качественной оценки в зависимости от природы вещества, И.М. Кувшинниковым в работе [41] предложена идея об образовании на поверхности твёрдого тела подвижных водно-солевых комплексов – гидратированных ионах, которые имеют определённую подвижность внутри сорбированной фазы с коэффициентами диффузии на несколько порядков меньшими по сравнению с коэффициентами диффузии ионов в насыщенном растворе солей при той же температуре. Теория об образовании водно-солевых комплексах в последующем использовалась И.М. Кувшинниковым для описания процесса слёживаемости в рамках диффузионной теории.

Стоит, однако, отметить, в последующем, в работах [42, 43] показано, что в зависимости от количества воды в системе, количество молекул воды, образующих гидратные оболочки различно. Связано это с тем, что некоторые молекулы воды являются общими для некоторых ионов солей при формировании структуры раствора. При этом термодинамически выгодным будет такое состояние молекул, при котором она будет находиться во взаимодействии с одним ионом. Помимо этого, ионы и молекулы частиц твёрдой поверхности, переходящие в раствор, могут взаимодействовать друг с другом. Это приводит к увеличению объёма размера водно-солевого комплекса, изменением гидратной структуры, а также количеством молекул воды, которые в ней участвуют.

Гигроскопичность гранулированных продуктов минеральных солей и удобрений представляет собой ещё более сложный процесс по сравнению с гладкой кристаллической поверхностью. Структура гранулы представляет собой своеобразную коллоидную структуру в виде сетки дефектов ультрамикротрещин, статически распределённых на определённом расстоянии друг от друга. Поверхность гранул также неоднородна вследствие наличия на её поверхности различных ступеней и пор [44]. Структура и состояние

поверхности гранул зависит большого количества факторов и в первую очередь от способа гранулирования. Так И.М. Кувшинниковым в [45] была предложена классификация структур гранул в зависимости от способа гранулирования.

Наличие дефектной сетки в грануле и её сравнительно большой объём по сравнению с толщиной адсорбционной плёнки способствует возникновению диффузии молекул адсорбционной плёнки от поверхности в объём гранулы. Как было показано в работах [46, 47] диффузионный процесс будет преимущественно протекать вдоль дефектов, так как коэффициент поверхностной диффузии значительно выше коэффициента объёмной диффузии. Причём поверхностная диффузия возрастает при росте числа дефектов и дислокаций. Таким образом, гигроскопичность для гранул определяется не только количеством сорбированных паров воды, но скоростью их проникновения внутрь гранулы, которая в свою очередь зависит от её структуры.

Попытки количественной оценки гигроскопичности минеральных солей и удобрений были предложены рядом авторов. Одни из первых работ по изучению гигроскопичности предлагали использование эксикаторного метода [48]. Количественной оценкой служила величина влажности воздуха, при которой продукт не увлажнялся и не подсыхал. Последующие работы показали неэффективность данной методики, связанную в первую очередь с высокой погрешностью. В работе [49] предлагалась использование импульсной хроматографии. Оценка гигроскопичности производилась на основе полученных изотерм сорбции. В работе [50] предложен гравитационный метод определения сорбции паров воды солями и минеральными удобрениями из потока азота заданной влажности. Основной недостаток такого метода заключается в его высокой чувствительности даже к небольшим колебаниям температуры.

В данной работе для определения гигроскопических свойств изучаемых солей и минеральных удобрений использовалась климатическая камера с внутренней циркуляцией BINDER KBF 115, снабжённой системой охлаждения

и электронного регулирования (рисунок 1.16). Рабочий диапазон температур от 10⁰С до 70⁰С и от 10% до 80% относительной влажности воздуха, колебания температуры ±0,2⁰С, колебания влажности ±0,2%.

Использование климатической камеры BINDER KBF115, в частности, указано в работе [51] для изучения гигроскопических свойств солевых систем на основе NH₄NO₃ и (NH₄)₂SO₄.



Рисунок 1.16 – Климатическая камера BINDERKBF 115

1.2.2 Анализ теорий слёживаемости минеральных солей и удобрений

Слёживаемость – это свойство гранулированных и порошкообразных минеральных солей и удобрений агломироваться под действием различных факторов – нагрузки, температуры, влажности и других. Слёживаемость является одной из важных характеристик свойств продукта, определяющих его товарные качества.

Вопрос о физико-химических закономерностях агломерации частиц порошков и гранул минеральных удобрений и солей по большому счёту остаётся до конца нерешённым. И.М. Кувшинниковым была предложена диффузионная теория для обоснования количественной оценки слёживаемости, образовавшегося агломерата. Её автор полагал, что слёживаемость будет тем выше, чем более подвижны водно-солевые комплексы, образующиеся на поверхности гранул и порошков. Так же предполагалось, что размеры молекул соединений прямо пропорциональны размерам их водно-солевых комплексам и обратно-пропорциональны их коэффициентам диффузии. Принималось отсутствие какого-либо взаимного влияния водно-солевых комплексов друг на друга и, следовательно, на коэффициент диффузии.

Данная теория позволяет хорошо объяснить слёживаемость простых солей, однако для описания более сложных веществ её оказалось недостаточно. Помимо этого диффузионная теория не даёт никакого представления о механизме сцепления частиц порошков и гранул друг с другом в процессе слёживаемости.

Другая теория была предложена в рамках физико-химической механики, заложенной в работах академика П.А. Ребиндера и его учеников. В их работах заранее оговаривалось, что количественный прогноз прочности частиц в процессе их агломерации пока невозможна, однако, в целом, можно лишь сделать вывод о направленности процесса [52]. При этом подробно был изучен механизм формирования различных видов контактов.

В соответствии с [53] все виды контактов условно можно разделить на два основных типа: коагуляционные и фазовые. Условность такого деления заключается в том, что зачастую встречаются контакты, занимающие промежуточные положения между двумя ранее указанными.

Коагуляционные контакты относятся к контактам обратимого типа, в которых силы сцепления обуславливаются силами межмолекулярного взаимодействия и не превышают вклада ван-дер-ваальсовых межмолекулярных сил. Обратимость коагуляционных контактов означает, что после их разрушения они могут быть вновь самопроизвольно восстановлены.

Коагуляционные структуры образуются сцеплением частиц твёрдой фазы через тонкие остаточные прослойки жидкой дисперсной среды. Поэтому прочность таких структур очень мала по сравнению с прочностью конечной кристаллизационной структуры – плотного поликристаллического сростка, образующегося срастанием друг с другом кристалликов новообразований, выделяющихся из пересыщенного водного раствора [54].

Прочность фазовых контактов обусловлена близкодействующими силами когезии, реализуемыми на значительных (по сравнению с атомными) площадках, так что можно говорить о частичном слиянии (коалесценции) твёрдых частиц. В этом случае переход из объёма частицы в объём другой осуществляется в пределах одной и той же твёрдой фазы. Для кристаллических частиц контактная поверхность подобна границе зерна в поликристаллическом материале. Прочность фазовых контактов не зависит от размера частиц, а определяется площадью, на которой реализуются когезионные силы.

Применительно к трёхфазным системам (твёрдые частицы – жидкость – газ) существенное значение имеют капиллярные стягивающие силы, обусловленные наличием капиллярным менисков в местах соприкосновения частиц.

Принципиальное различие указанных двух типов контактов заключается в полной обратимости и необратимости фазовых по отношению к механическим воздействиям. Способность коагуляционных контактов

самопроизвольно восстанавливаться после механического разрушения обуславливает тиксотропию коагуляционных структур. Фазовые контакты и структуры с такими контактами механически разрушаются необратимо. Такое различие двух видов контактов, в конечном счете, обусловлено существенным различием условий и механизмов их образования.

При слёживании сыпучих и особенно гигроскопических материалов развитие фазовых контактов является результатом перекристаллизации вещества дисперсной фазы через жидкую фазу менисков сконденсировавшейся влаги. Слёживание усиливается под действием механических напряжений, создаваемых весом больших масс таких материалов, а также стягивающим действием менисков при их высыхании [55].

Процесс слёживаемости минеральных солей и удобрений является случаем кристаллизационного структурообразования, которое в свою очередь, является частным случаем конденсационного структурообразования – процесса формирования пространственных структур, связанного с выделением из пересыщенного метастабильного раствора новой кристаллической или аморфной дисперсной фазы. Конденсационные структуры необратимы: после механического разрушения они самопроизвольно не восстанавливаются. Это связано с наличием в таких структурах прочных фазовых контактов – мест непосредственного срастания контактирующих частиц.

В соответствии с представлениями о механизме кристаллизационного структурообразования процесс слёживаемости минеральных солей и удобрений протекает в результате взаимодействия исходного твёрдого вещества с водой с образованием кристалликов-зародышей. Эти кристаллики частично растворяются, давая раствор, насыщенный по отношению к исходному веществу. По мере выделения из образовавшегося пересыщенного раствора кристалликов-зародышей происходит дальнейшее растворение исходного вещества.

Для того чтобы выделяющиеся из пересыщенного раствора новообразования дали прочную кристаллизационную структуру, необходимо

чтобы между отдельными кристалликами образовались фазовые контакты – контакты срастания. Возникновение таких контактов возможно, если в суспензии в течение достаточно длительного времени поддерживается определённое пересыщение. Если это пересыщение поддерживается лишь незначительное время, то кристаллизационная структура не возникает и процесс возникновения кристаллизационной структуры приводит лишь к росту свободных кристалликов.

Таким образом, в начальной стадии процесса структурообразования, когда в водной фазе ещё мало кристаллов новообразований и поддерживается достаточно высокое пересыщение, возникает каркас – остов кристаллизационной структуры; в дальнейшем, когда пересыщение уменьшается, происходят в основном рост кристалликов, составляющих такой каркас, и его обрастание [55].

В процессе формирования прочной кристаллизационной структуры выделяют следующие этапы:

- 1) Индукционный период выкристаллизовывания, когда выкристаллизовывание новообразований практически не происходит или происходит с весьма малой скоростью. В этом периоде любые интенсивные механические воздействия, разрушающие коагуляционные связи, не препятствуют дальнейшему развитию наибольшей прочности.
- 2) Индукционный период структурообразования, включающий в себя индукционный период выкристаллизовывания, но продолжающийся и после его окончания до возникновения сплошного каркаса кристаллизационной структуры, что связано с началом интенсивного нарастания прочности. На этом этапе на отдельных участках происходит срастание возникающих кристалликов новообразований, но эти участки будущей кристаллизационной структуры ещё не объединены друг с другом и в системе наблюдается уменьшение

объёма (контракция). При этом система обладает малой прочностью, характерной для коагуляционных структур.

Индукционные периоды выкристаллизовывания и структурообразования тем более ярко выражены, чем ниже наибольшее пересыщение, создаваемого в жидкой фазе при растворении исходного вещества.

3) После создания сплошного каркаса кристаллизационной структуры начинается интенсивное нарастание прочности, связанное с дальнейшим развитием и упрочнением структуры. В начале этого процесса, когда пересыщение в жидкой фазе ещё достаточно велики, наряду с ростом кристалликов, составляющих структуру, и прорастанием возникших ранее дендритных образований (участков структуры друг в друга) появляются новые кристаллизационные контакты. К концу выкристаллизовывания возникновение новых кристаллизационных контактов практически прекращается вовсе, и нарастание прочности происходит за счёт роста кристалликов и дальнейшего образования контактов переплетения и прорастания.

Механическое воздействие на развивающуюся структуру на первой стадии этого процесса, когда ещё возможно образование кристаллизационных контактов, не предотвращает возникновения кристаллизационной структуры, хотя заметно снижает её прочность. Разрушение же структуры в более поздние сроки, когда практически прекращается возникновение кристаллизационных контактов, предотвращает процесс кристаллизационного структурообразования. В этих условиях продолжающееся выкристаллизовывание вызывает только рост имеющихся свободных кристалликов новообразований, но не вызывает их срастания в единый каркас [52].

Термодинамическое обоснование идеи возникновения кристаллизационных структур в результате образования контактов срастания было предложено А.Ф. Полаком [56]. При этом предполагалось, что зародыши новообразований возникают в основном на поверхности частиц

растворяющегося вещества. В процессе выкристаллизовывания отдельные зародыши растут за счёт растворения исходной фазы. В связи с этим они постепенно «подмываются» и, наконец, сделав некоторое перемещение, отрываются, превращаясь в самостоятельные кристаллики, которые в среднем равномерно распределяются в объёме раствора.

Поверхность кристаллов покрыта подвижным адсорбционным слоем, состоящим не только из отдельных молекул, но так же из молекулярных агрегатов, и возникновение таких агрегатов происходит ещё в объёме раствора или при адсорбции в результате столкновения молекул.. В связи с этим, как только два кристаллика новообразования приблизятся на достаточно малое расстояние, появляются новые условия возникновения устойчивых зародышей между кристалликами благодаря возможности создания молекулярных связей между подвижными молекулами из противоположных адсорбционных слоёв. Образовавшиеся таким образом зародыши представляют перемычку между отдельными кристалликами, а все они, связанные друг с другом такими перемычками, в совокупности образуют кристаллизационную структуру.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Гигроскопические свойства карбамидсодержащих НПК-удобрений, полученных на основе $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и KCl

Для изучения гигроскопических свойств карбамидсодержащих НПК-удобрений на основе $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и KCl использовалась упаренная экстракционная фосфорная кислота (ЭФК), полученная сернокислотным разложением хибинского апатитового концентрата полугидратным способом с содержанием компонентов, % масс.: P_2O_5 51,79, F 0,68, MgO 0,03, CaO 1,65, SO_3 4,29, SiO_2 0,07, Fe_2O_3 0,50, Al_2O_3 0,50.

ЭФК, предварительно разбавленную водой до 40% P_2O_5 , помещали в реактор, снабжённый мешалкой и обратным холодильником и нейтрализовали газообразным аммиаком до заданного мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ (МО), которое определяли по значению pH 10%-го раствора пульпы.

В полученную фосфатно-аммиачную пульпу вносили хлорид калия (х.ч.) в количестве обеспечивающим соотношение в продукте $\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O} = 1,5:1$ масс. или 1:1 (мол.) и измельчённый карбамид (марка А) в соответствии с заданным количеством в продукте. Пульпа тщательно перемешивалась и высушивалась в сушильном шкафу при 65°C .

Далее полученную шихту измельчали, выделяли из неё фракцию $0,25\div 0,50$ мм ситовым методом и далее вновь высушивали при 65°C в сушильном шкафу до постоянной массы.

Таким образом, были приготовлены образцы с МО, равным 1,0; 1,2; 1,3; 1,4; 1,5 и 1,6 и содержанием карбамида от 5 до 34% масс.

Оценку гигроскопических свойств осуществляли двумя способами: измерения коэффициента гигроскопичности K при 25°C и 80% относительной влажности воздуха и определения стандартной гигроскопической точки h при 25°C .

Для определения K использовали чашки высотой 10 мм и диаметром 50 мм в количестве 8 штук. В каждую чашку помещали образец в количестве $0,77 \pm 0,01$ г, массу которого определяли с точностью до 0,0001 г, равномерно распределённый по всей поверхности чашки, и выдерживали в камере в течение одного часа. K определяли как среднее значение количества поглощенной влаги, отнесённое к единице массы исходного образца в течение одного часа по формуле:

$$K = \frac{m - m_0}{18m_0} \cdot 1000, \quad (2.1)$$

где K – коэффициент гигроскопичности, ммоль/(г·ч);

m – масса образца после экспозиции в климатической камере, г;

m_0 – масса исходного образца, г;

18 – молярная масса воды.

На рисунке 2.1 и 2.2 представлены зависимости K карбамидсодержащих NPK-удобрений от содержания карбамида. Из представленных рисунков видно, что увеличение содержания карбамида приводит к монотонному росту K . Из представленных зависимостей также можно сделать вывод о влиянии МО на K . С ростом МО возрастает K , достигая максимума при значении МО=1,4 (кривая 4), затем вновь начинает снижаться. Такое влияние МО на K можно объяснить увеличением растворимости фосфатов аммония, которое достигает наибольшего значения при МО=1,4 [57, 58].

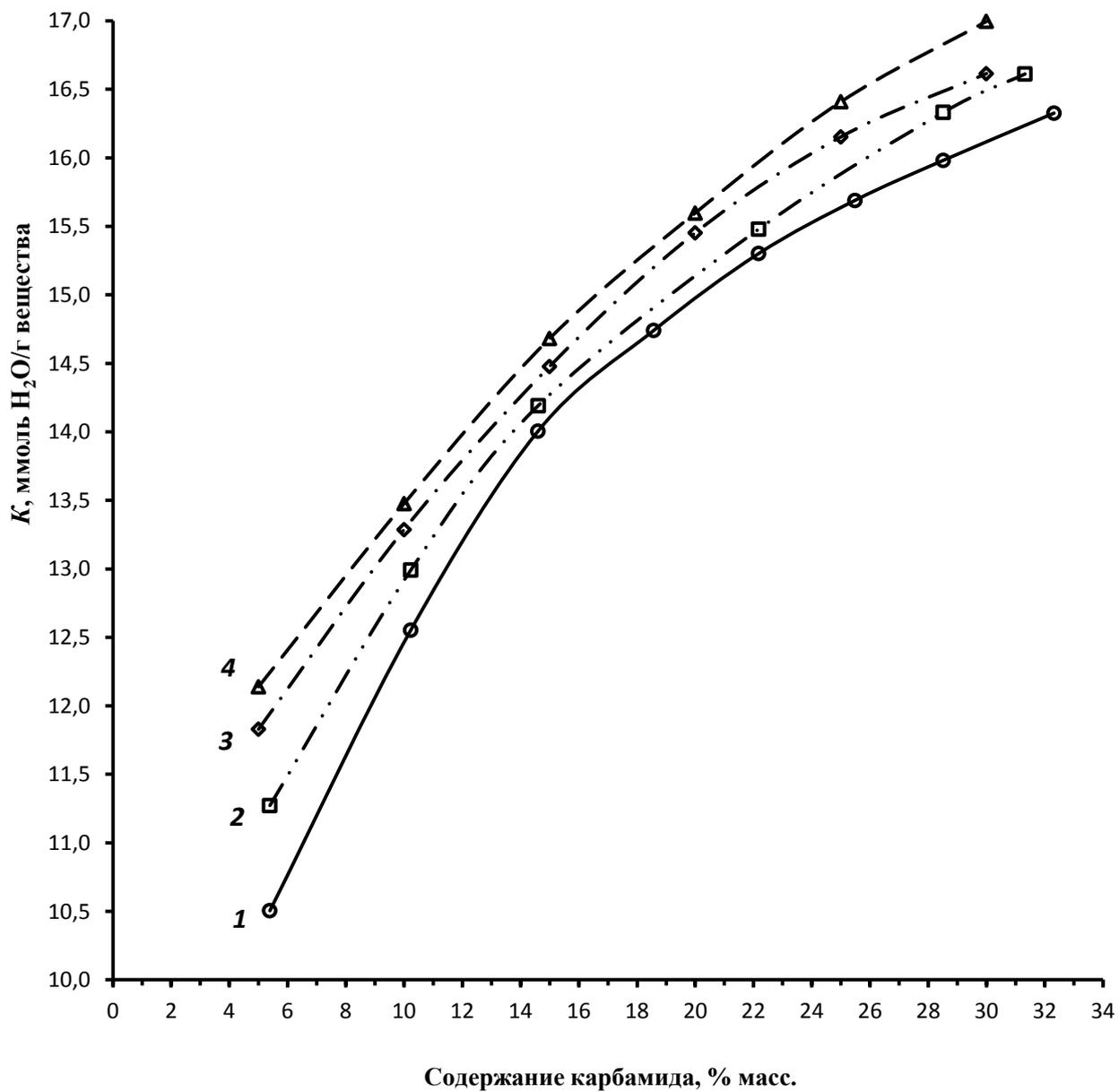


Рисунок 2.1 – Зависимость K образцов карбамидсодержащих NPK-удобрений при $K_2O:P_2O_5 = 1:1$ (мол.) от содержания карбамида и MO: 1 – MO=1,0; 2 – MO=1,2; 3 – MO=1,3; 4 – MO=1,4

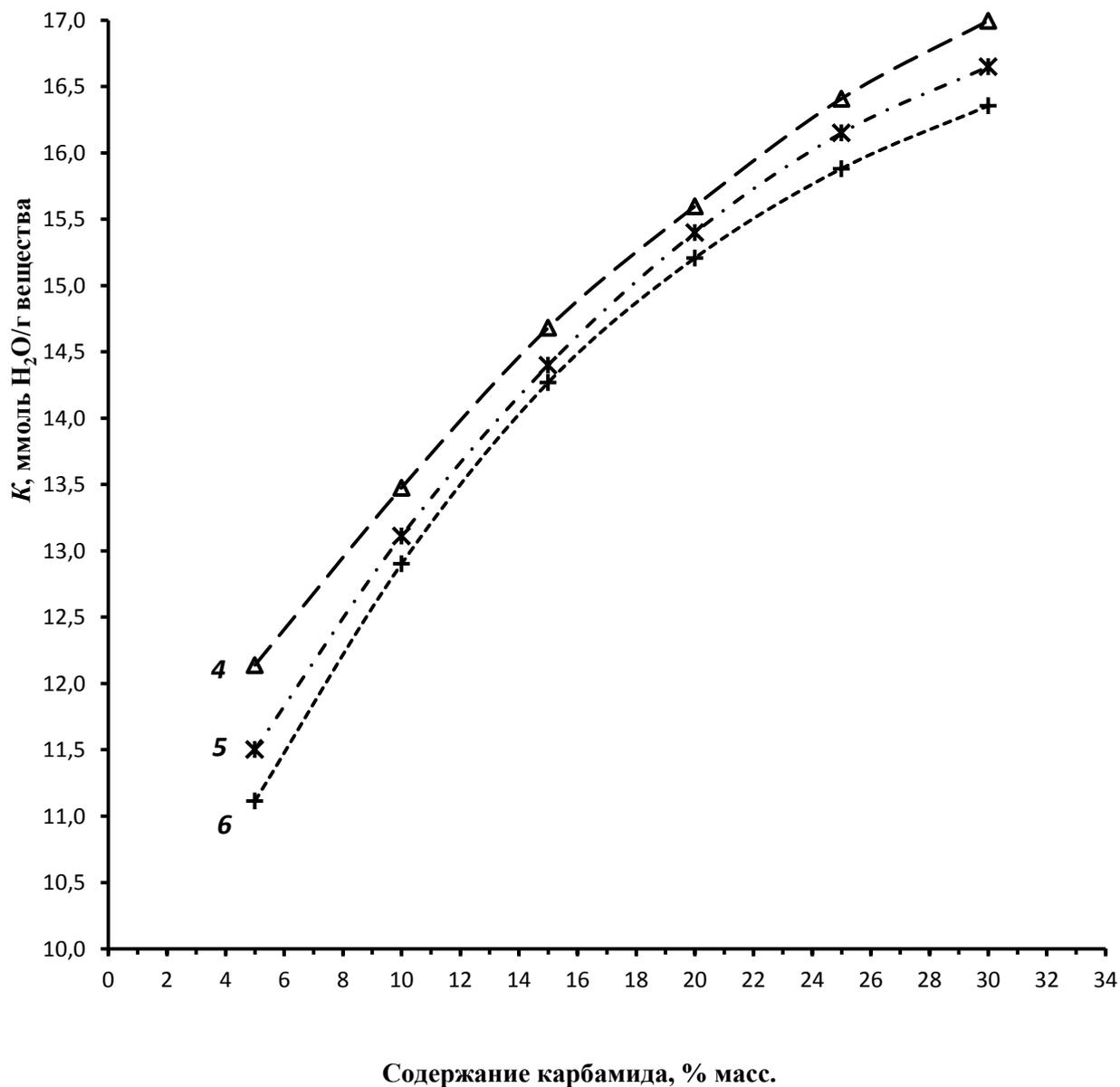


Рисунок 2.2 – Зависимость K образцов карбамидсодержащих NPK-удобрений при $K_2O:P_2O_5 = 1:1$ (мол.) от содержания карбамида и MO:
 4 – MO = 1,4; 5 – MO = 1,5; 6 – MO = 1,6

Определение h осуществлялось путём определения K при различных значениях относительной влажности воздуха, которые изменялись от 45 до 75%. Далее полученные значения изображались на графике в координатах $\lg K - \varphi$, где φ – относительная влажность воздуха, %. В результате на графике получались две прямые линии, точка пересечения которых h .

На рисунках 2.3-2.18 представлены графики определения значений h исследуемых образцов.

На рисунках 2.19-2.20 представлены зависимости h от содержания карбамида при различных значениях МО в исследуемых образцах.

Как видно из представленных рисунков значение h убывает с увеличением содержания карбамида на всём исследуемом участке при различных МО. Зависимость h от МО имеет экстремальный характер, минимальное значение которого соответствует $МО = 1,4$.

Как видно из представленных графиков связь между K и h имеет обратно пропорциональный характер, то есть чем выше интенсивность поглощения влаги, тем ниже значения паров воды (или соответствующего его значения относительной влажности воздуха), при котором по определению И.М. Кувшинникова [59], осуществляется образование подвижных водно-солевых комплексов.

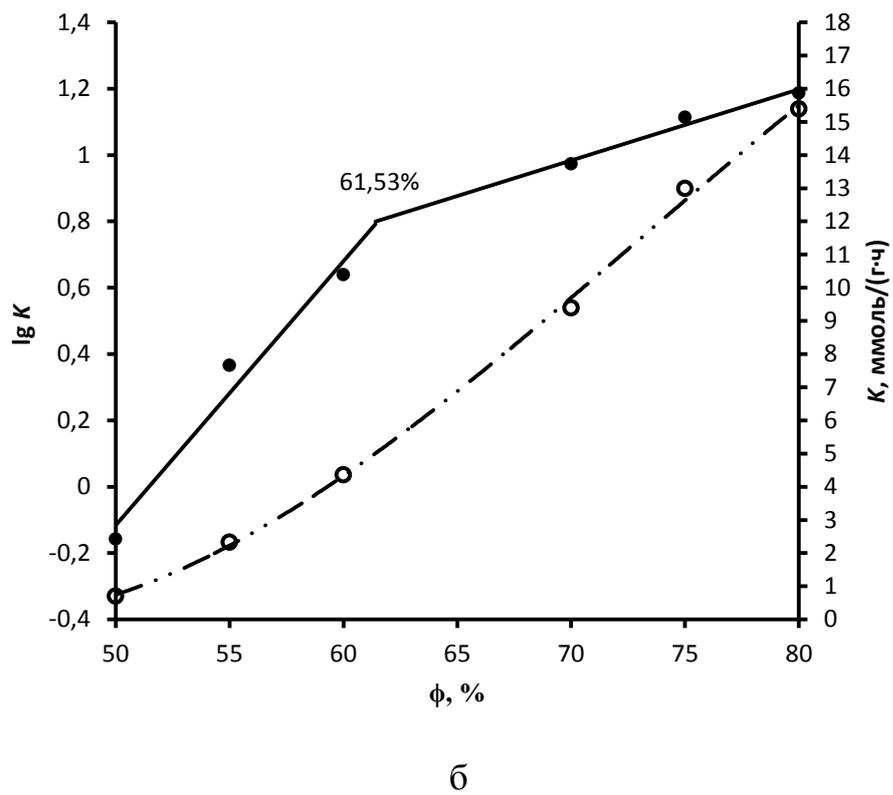
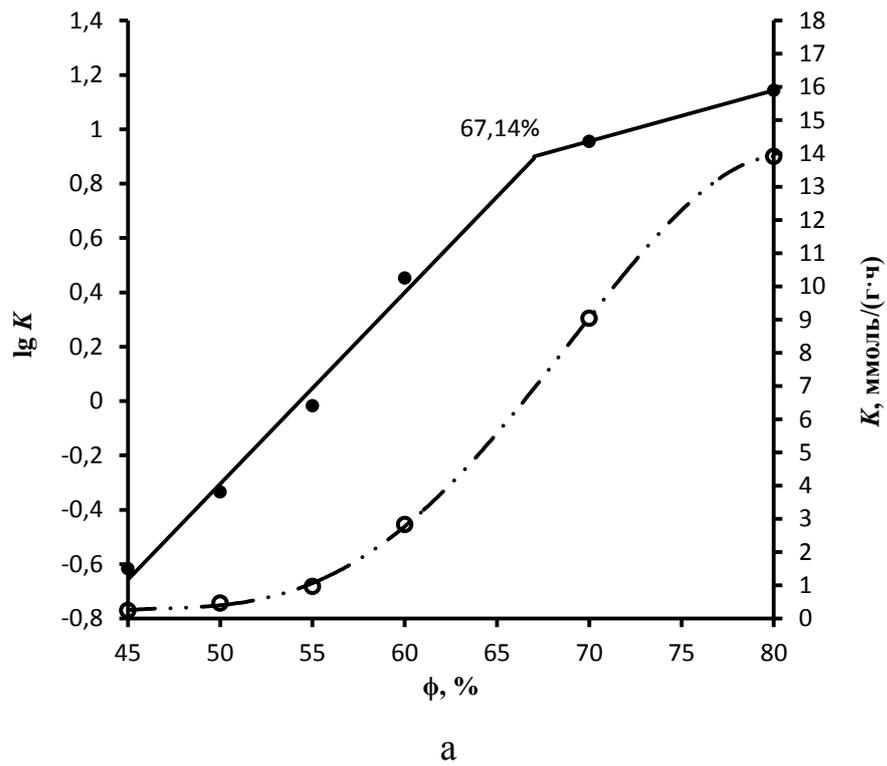
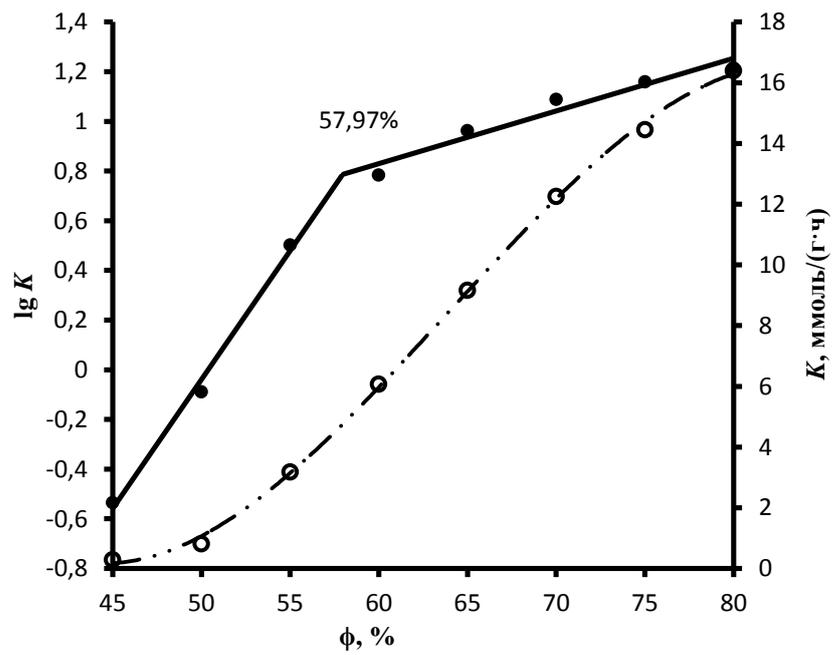
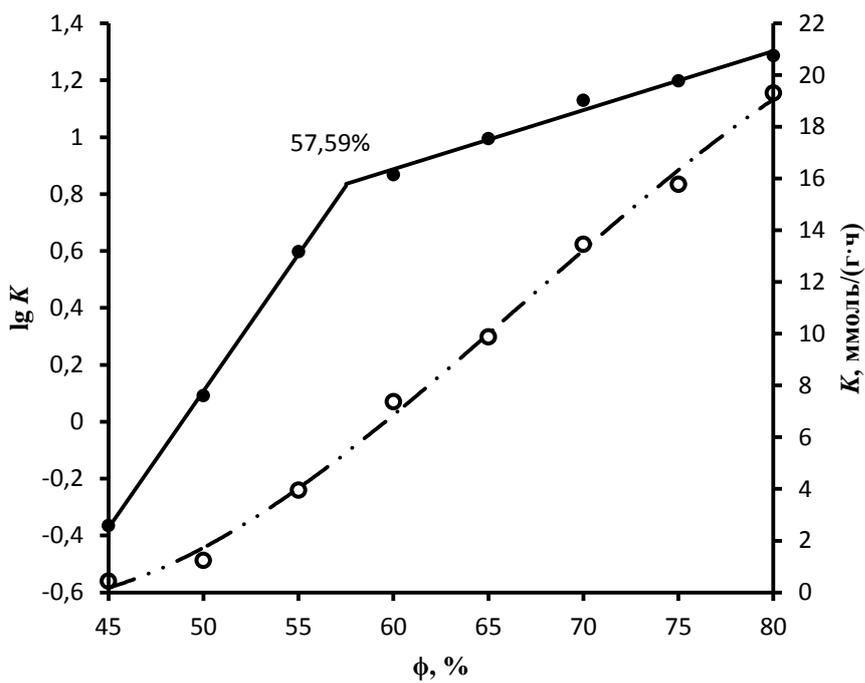


Рисунок 2.3 – Определение h для образцов: а – $MO = 1,0$ и $10,2\%$ масс. $CO(NH_2)_2$; б – $MO = 1,0$ и $14,6\%$ масс. $CO(NH_2)_2$

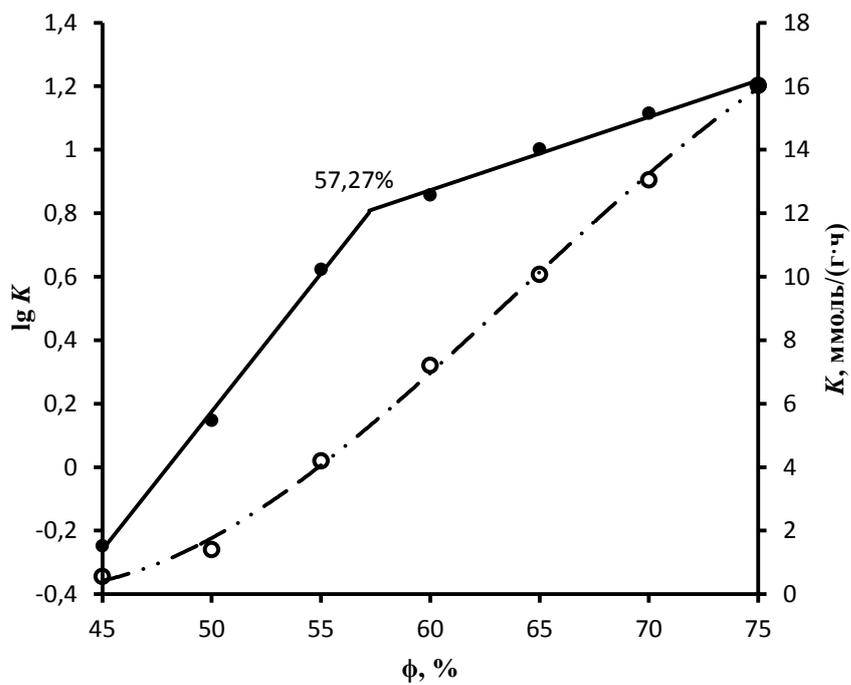


а

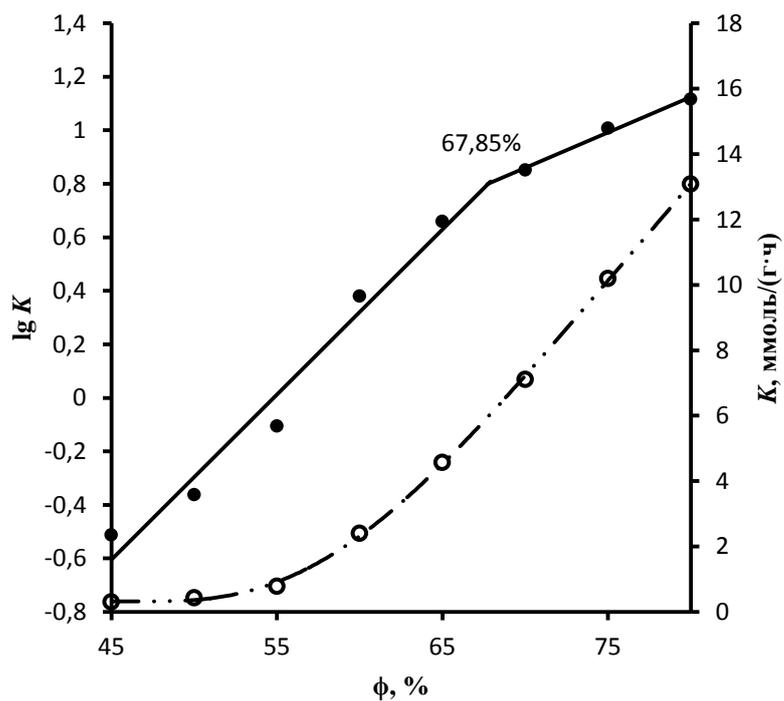


б

Рисунок 2.4 – Определение h для образцов: а – $\text{MO} = 1,0$ и 25,5% масс. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; б – $\text{MO} = 1,0$ и 28,5% масс. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

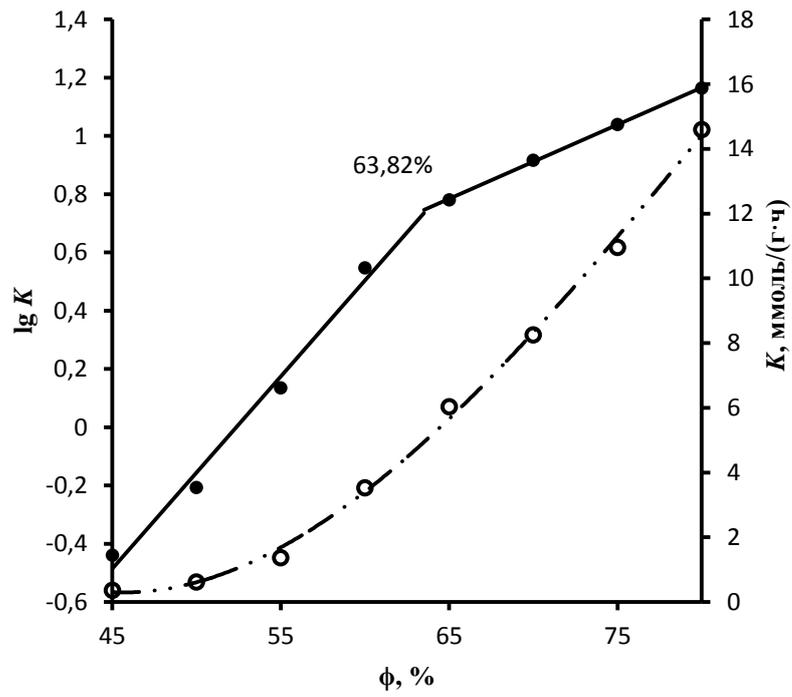


а

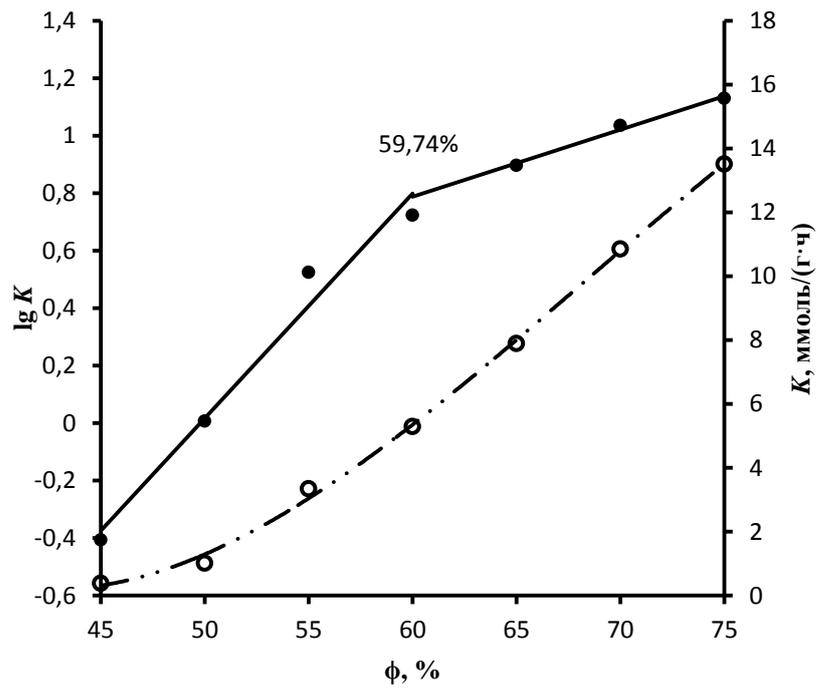


б

Рисунок 2.5 – Определение h для образцов: а – $\text{MO} = 1,0$ и $32,3\%$ масс. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; б – $\text{MO} = 1,2$ и $5,4\%$ масс. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

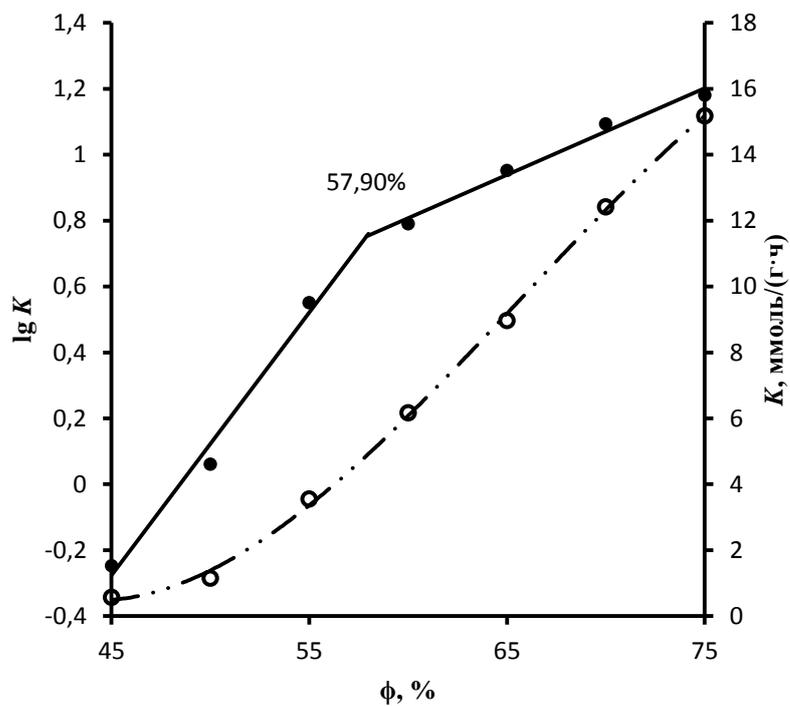


а

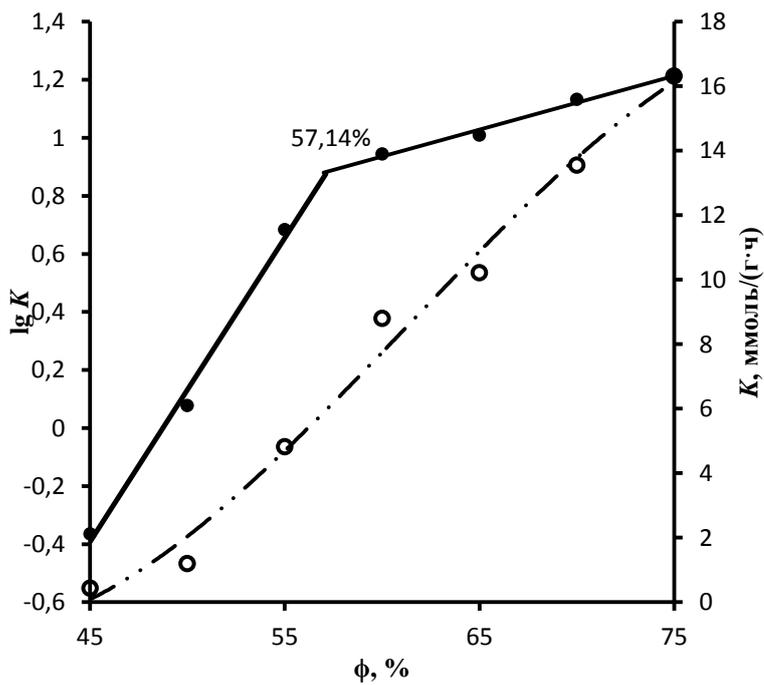


б

Рисунок 2.6 – Определение h для образцов: а – $\text{MO} = 1,2$ и $10,2\%$ масс. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; б – $\text{MO} = 1,2$ и $14,6\%$ масс. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

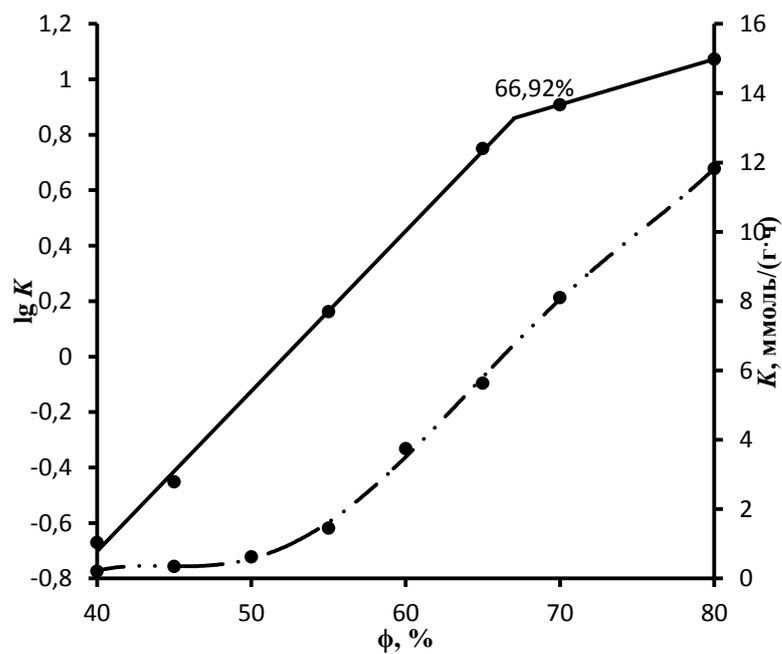


а

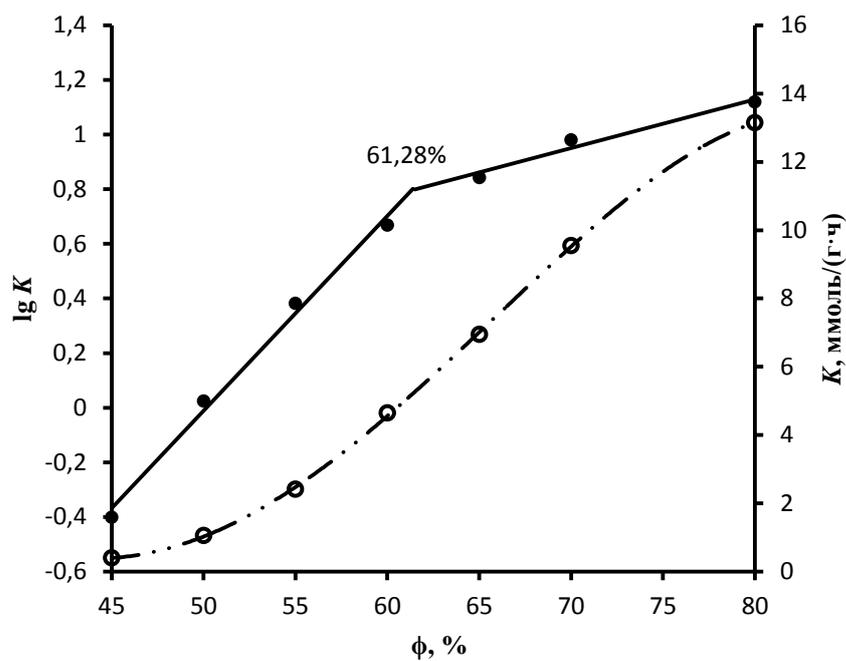


б

Рисунок 2.7 – Определение h для образцов: а – $\text{MO} = 1,2$ и $22,2\%$ масс. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; б – $\text{MO} = 1,2$ и $28,5\%$ масс. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

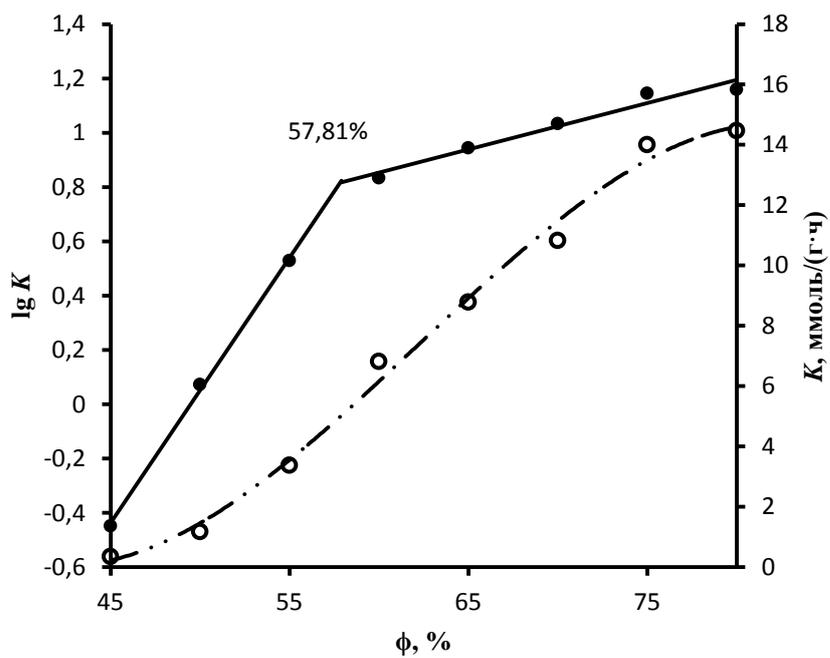


а

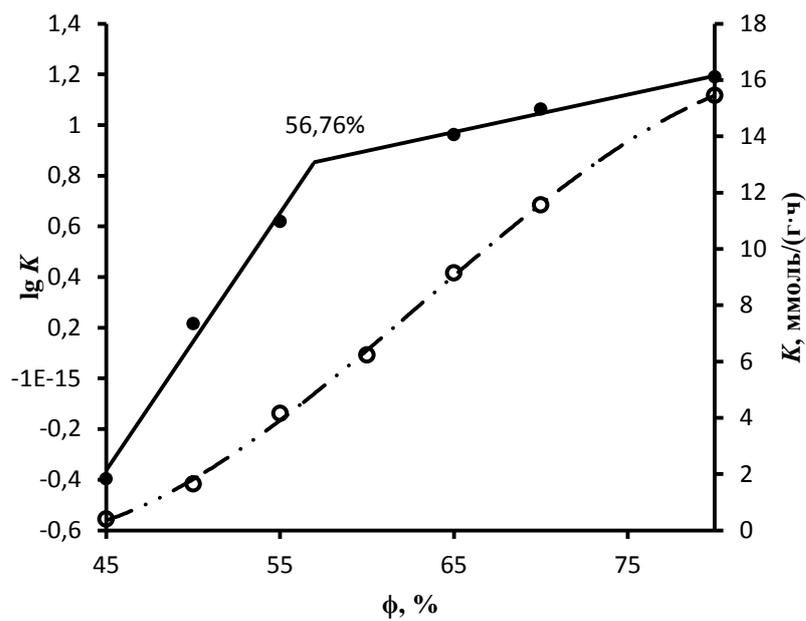


б

Рисунок 2.8 – Определение h для образцов: а – $\text{MO} = 1,3$ и 5% масс. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$;
 б – $\text{MO} = 1,3$ и 10% масс. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

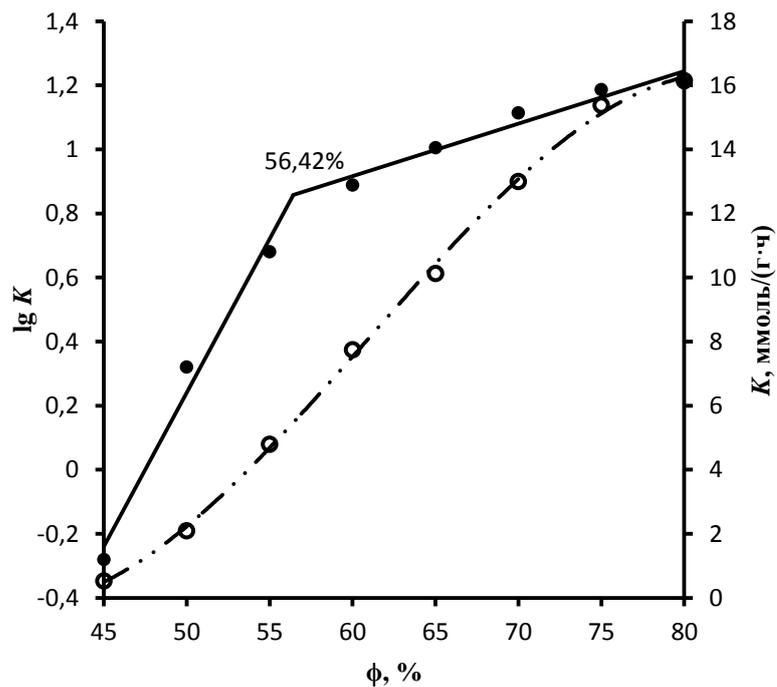


а

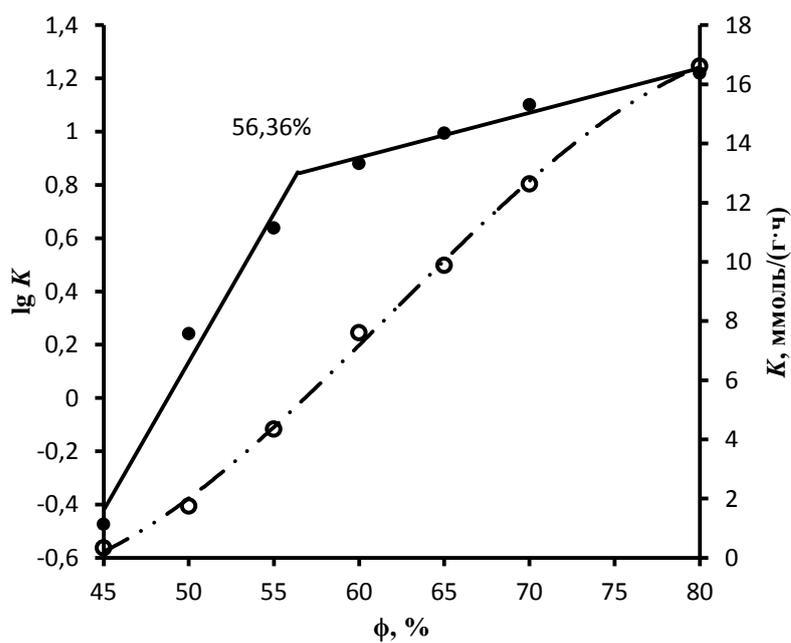


б

Рисунок 2.9 – Определение h для образцов: а – $\text{MO} = 1,3$ и 15% масс. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$;
 б – $\text{MO} = 1,3$ и 20% масс. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

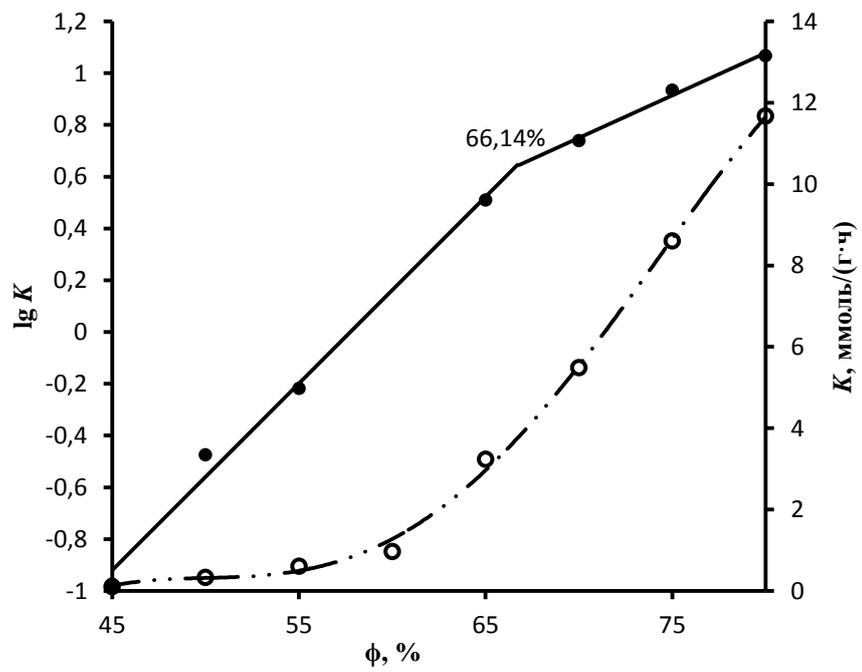


а

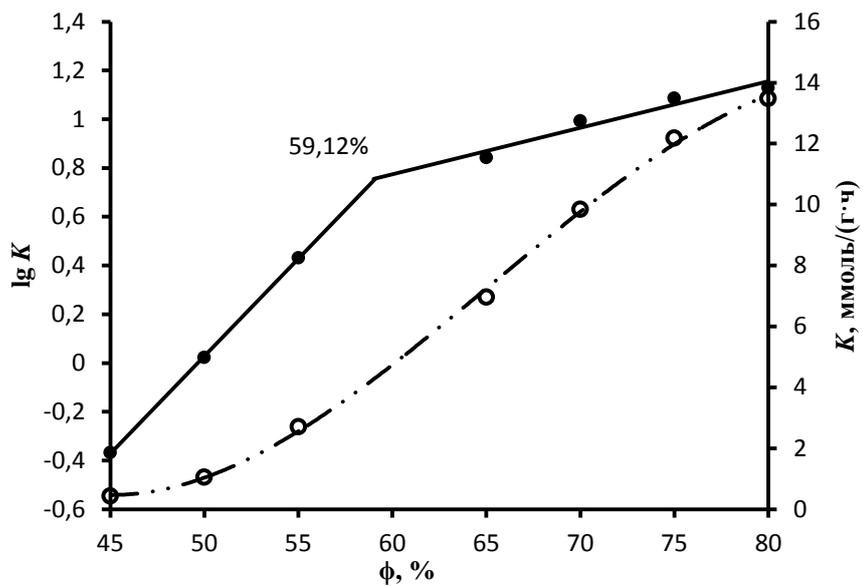


б

Рисунок 2.10 – Определение h для образцов: а – $MO = 1,3$ и 25% масс. $CO(NH_2)_2$; б – $MO = 1,3$ и 30% масс. $CO(NH_2)_2$

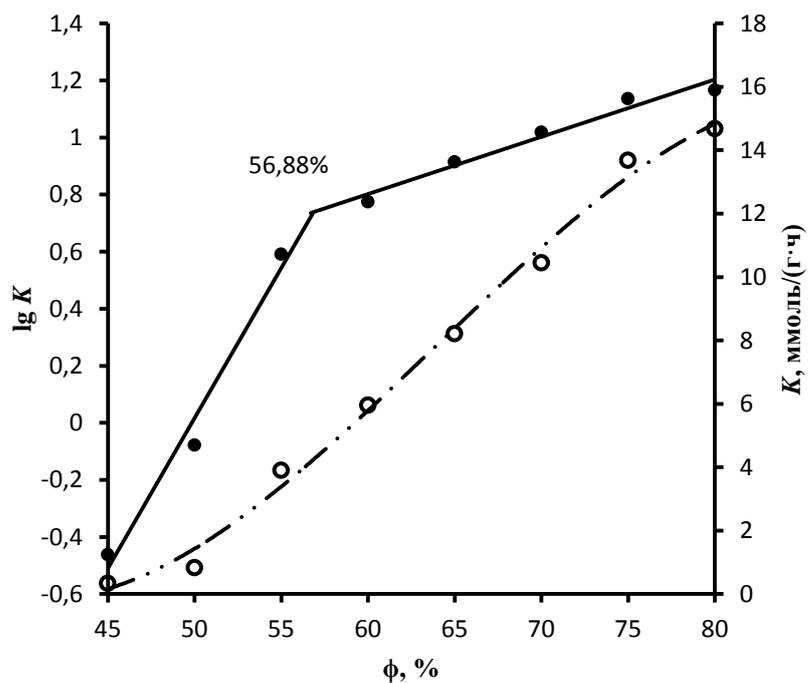


а

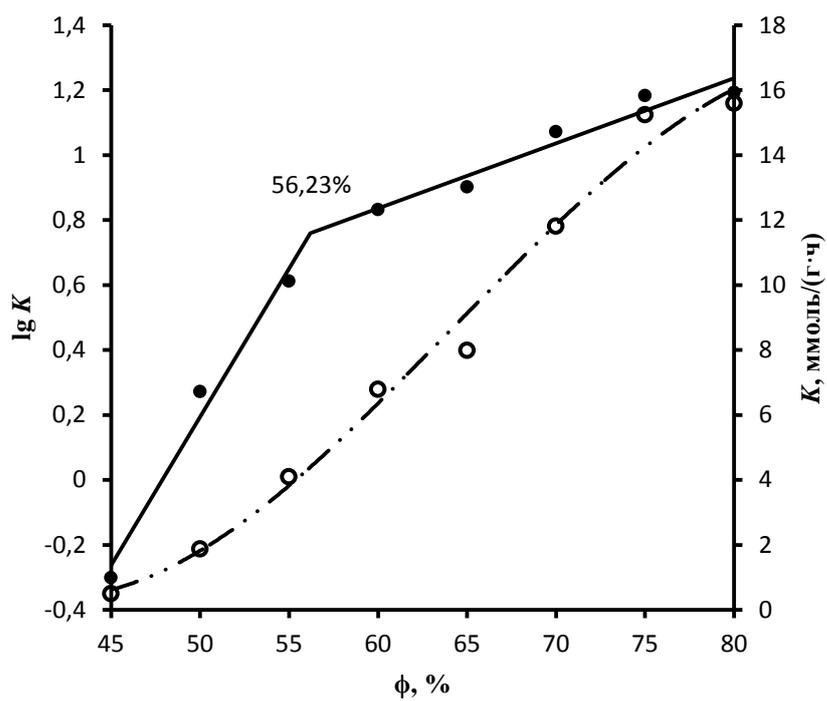


б

Рисунок 2.11 – Определение h для образцов: а – $MO = 1,4$ и 5% масс. $CO(NH_2)_2$;
 б – $MO = 1,4$ и 10% масс. $CO(NH_2)_2$



а



б

Рисунок 2.12 – Определение h для образцов: а – $\text{MO} = 1,4$ и 15% масс. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; б – $\text{MO} = 1,4$ и 20% масс. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

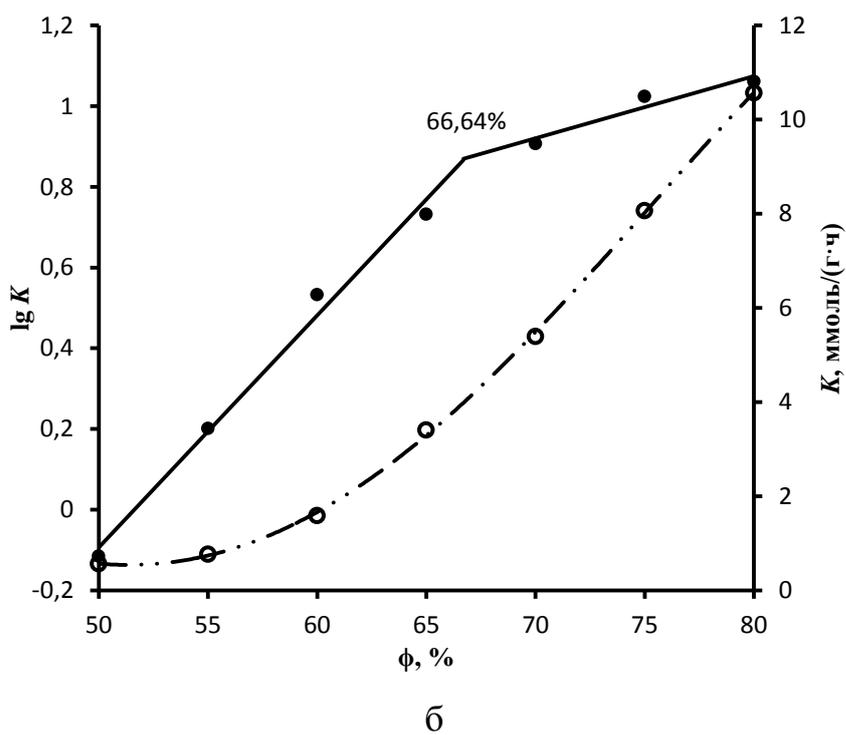
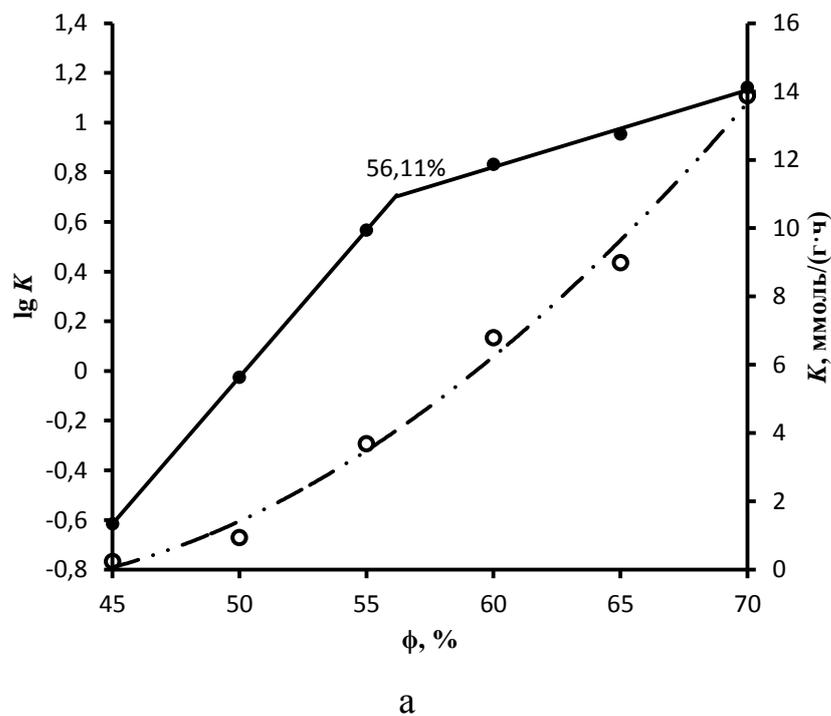
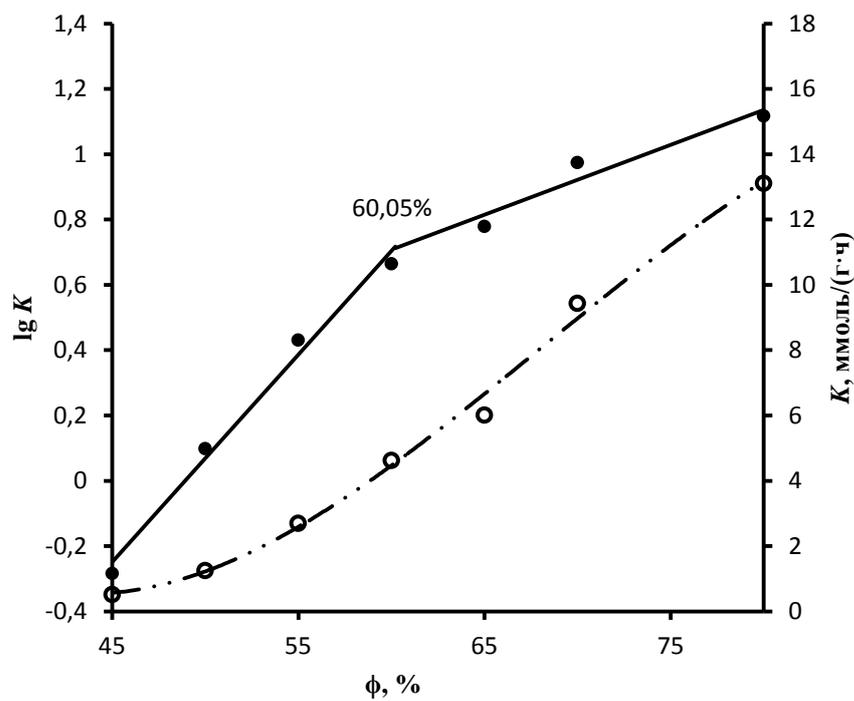
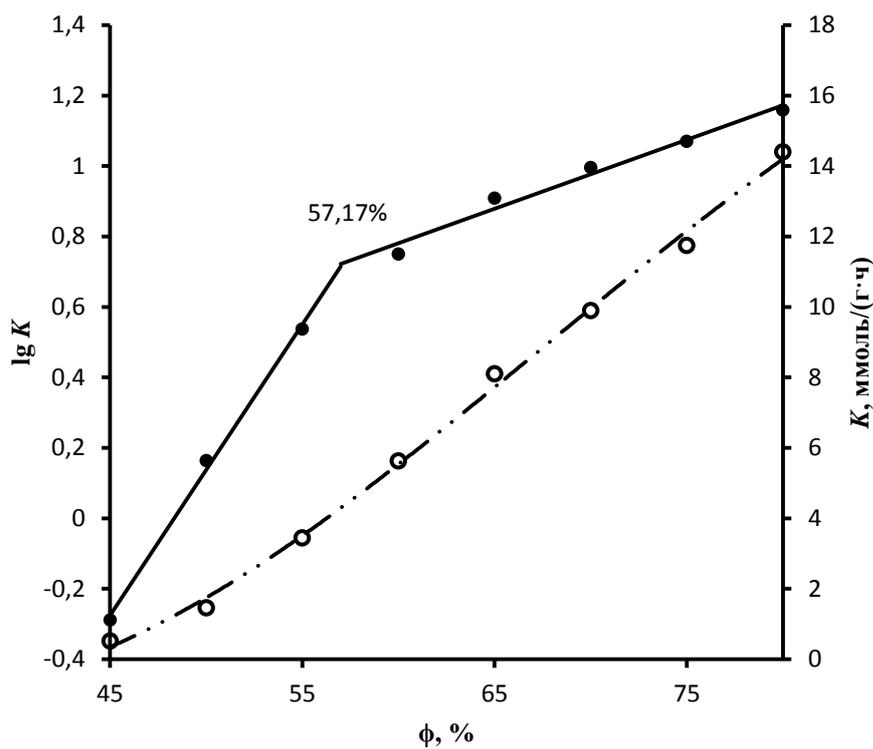


Рисунок 2.13 – Определение h для образцов: а – $MO = 1,4$ и 25% масс. $CO(NH_2)_2$; б – $MO = 1,5$ и 5% масс. $CO(NH_2)_2$

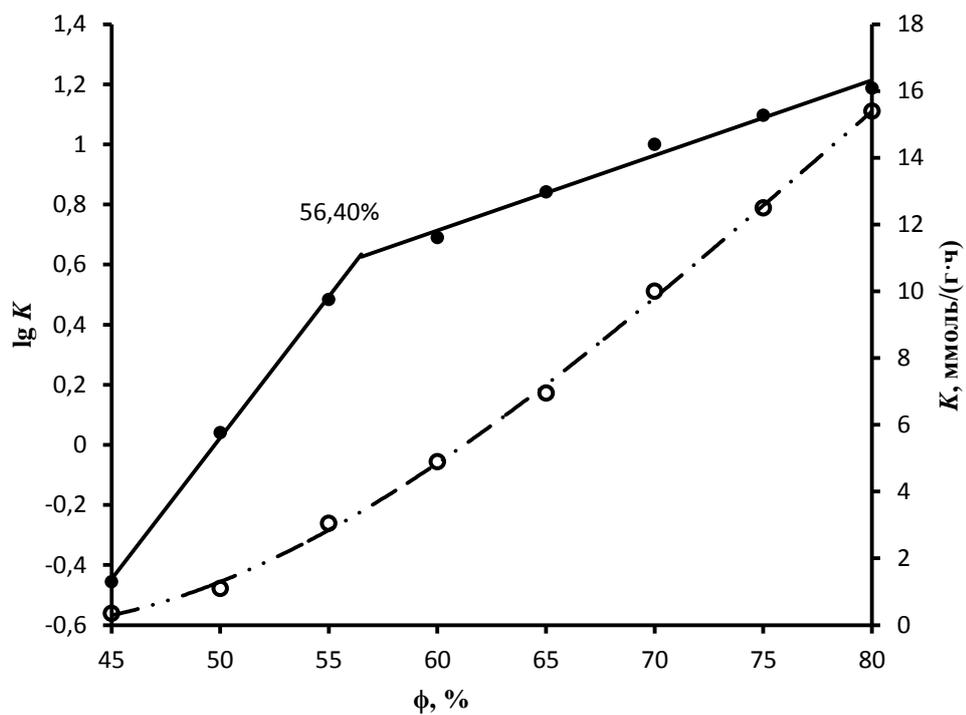


а

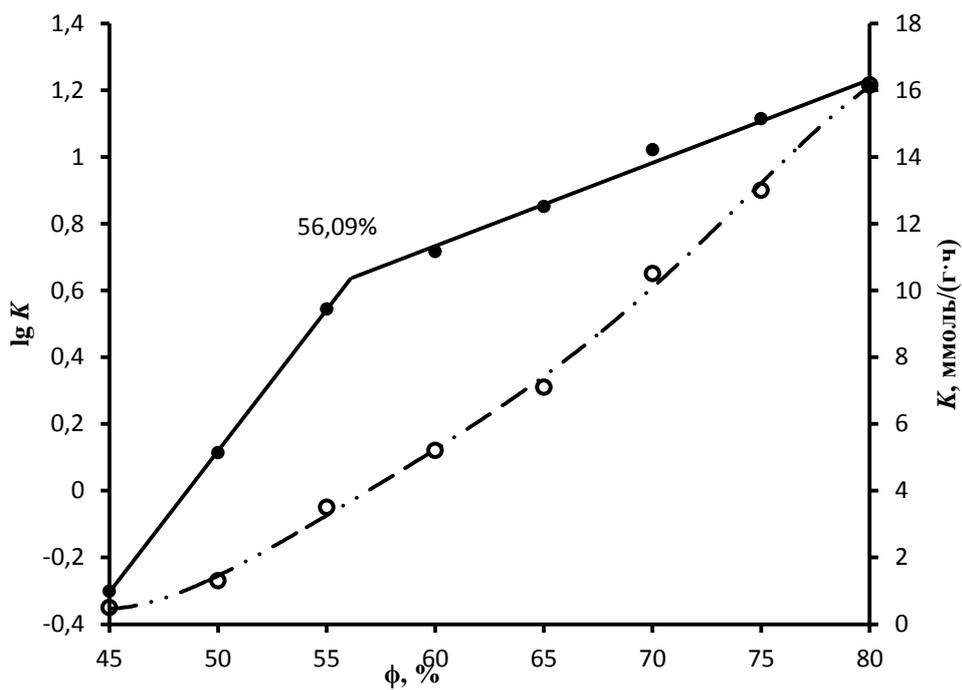


б

Рисунок 2.14 – Определение h для образцов: а – $\text{MO} = 1,5$ и 10% масс. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; б – $\text{MO} = 1,5$ и 15% масс. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

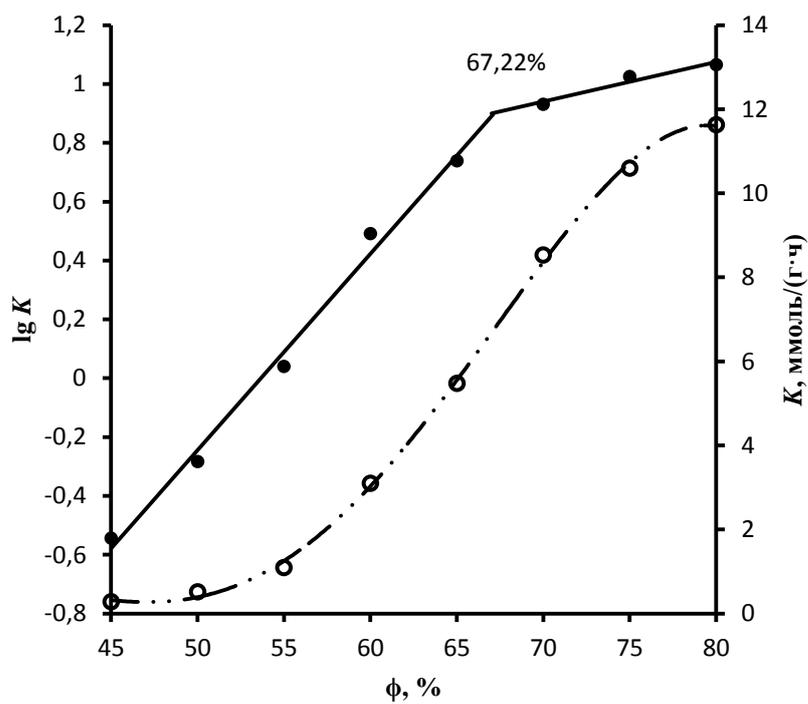


а

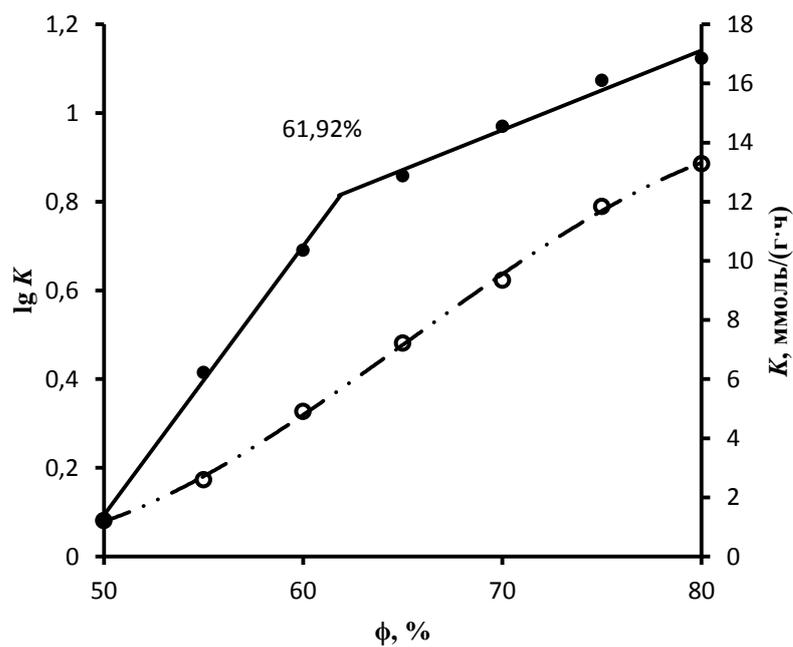


б

Рисунок 2.15 – Определение h для образцов: а – $\text{MO} = 1,5$ и 20% масс. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; б – $\text{MO} = 1,5$ и 25% масс. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

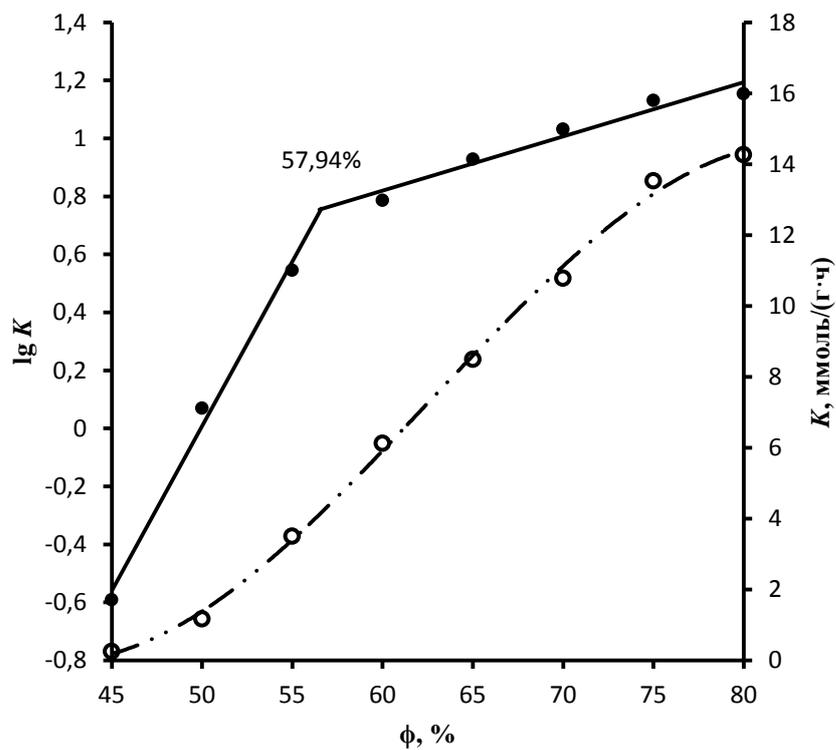


а

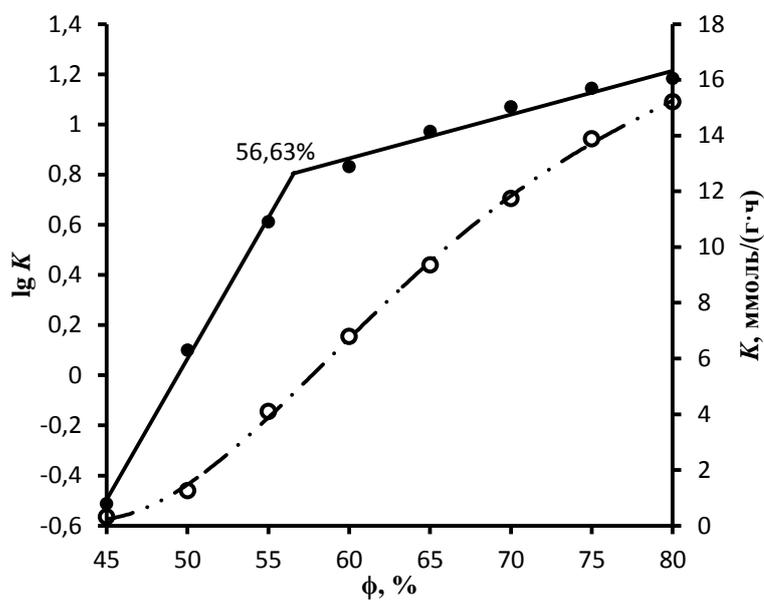


б

Рисунок 2.16 – Определение h для образцов: а – $MO = 1,6$ и 5% масс. $CO(NH_2)_2$;
 б – $MO = 1,6$ и 10% масс. $CO(NH_2)_2$



а



б

Рисунок 2.17 – Определение h для образцов: а – $MO = 1,6$ и 15% масс. $CO(NH_2)_2$; б – $MO = 1,6$ и 20% масс. $CO(NH_2)_2$

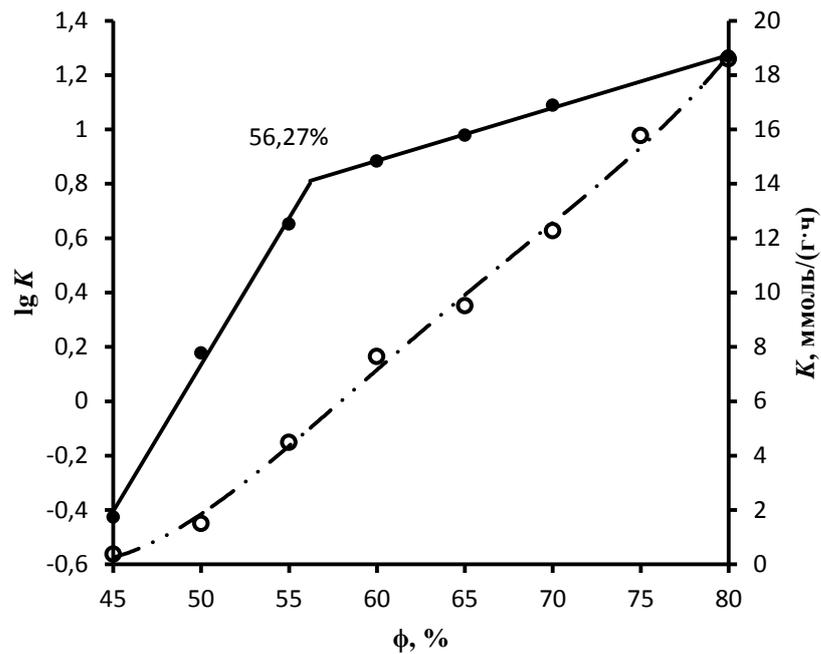


Рисунок 2.18 – Определение h для образца с $MO = 1,6$ и 25% масс. $CO(NH_2)_2$

На рисунках 17 и 18 представлены зависимости h от содержания карбамида при различных MO . Из представленных рисунков видно, что увеличение содержания карбамида во всех случаях приводит к снижению h .

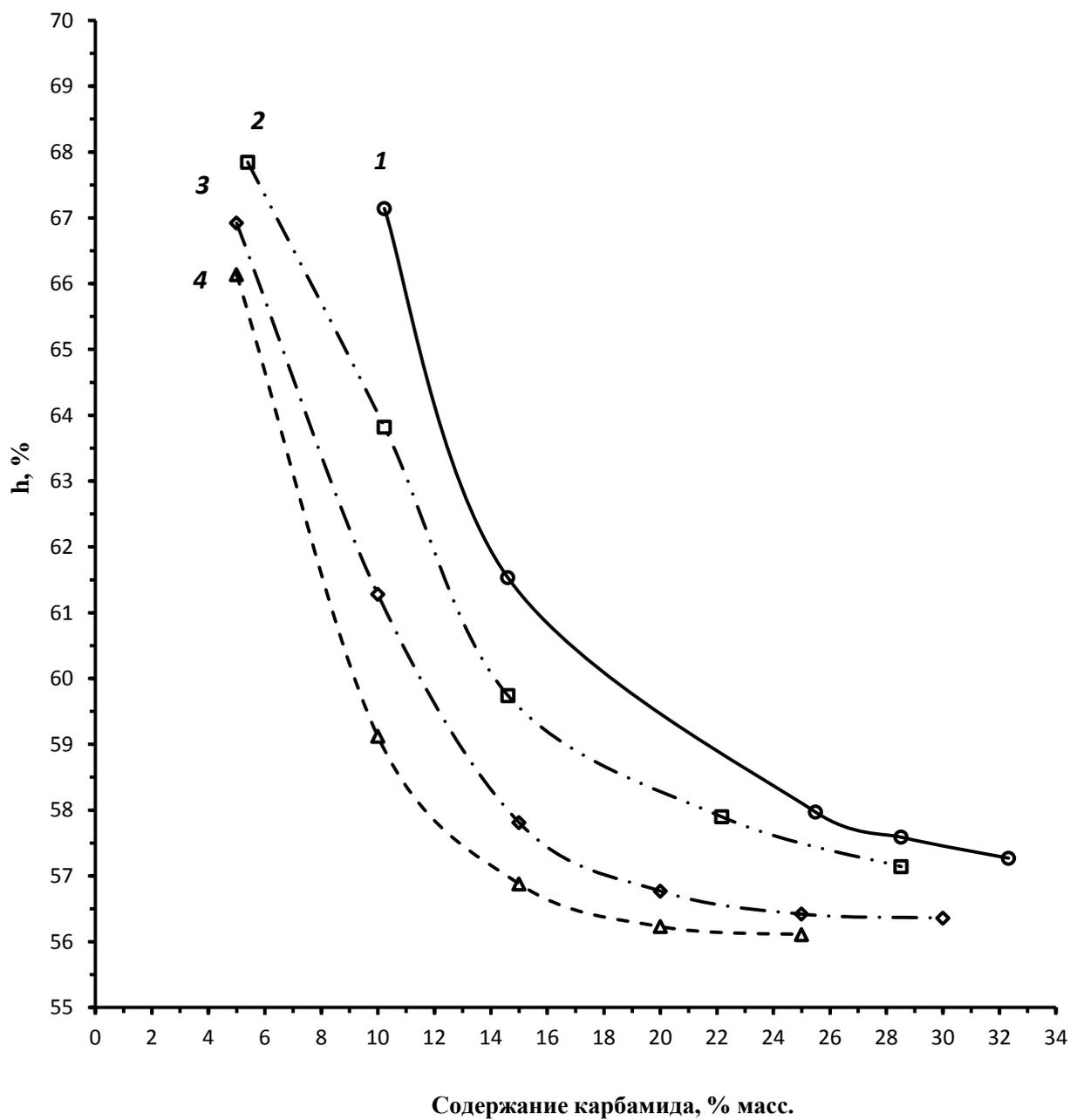


Рисунок 2.19 – Зависимость h образцов карбамидсодержащих NPK-удобрений при $K_2O:P_2O_5 = 1:1$ (мол.) от содержания карбамида и MO:
 1 – MO = 1,0; 2 – MO = 1,2; 3 – MO = 1,3; 4 – MO = 1,4

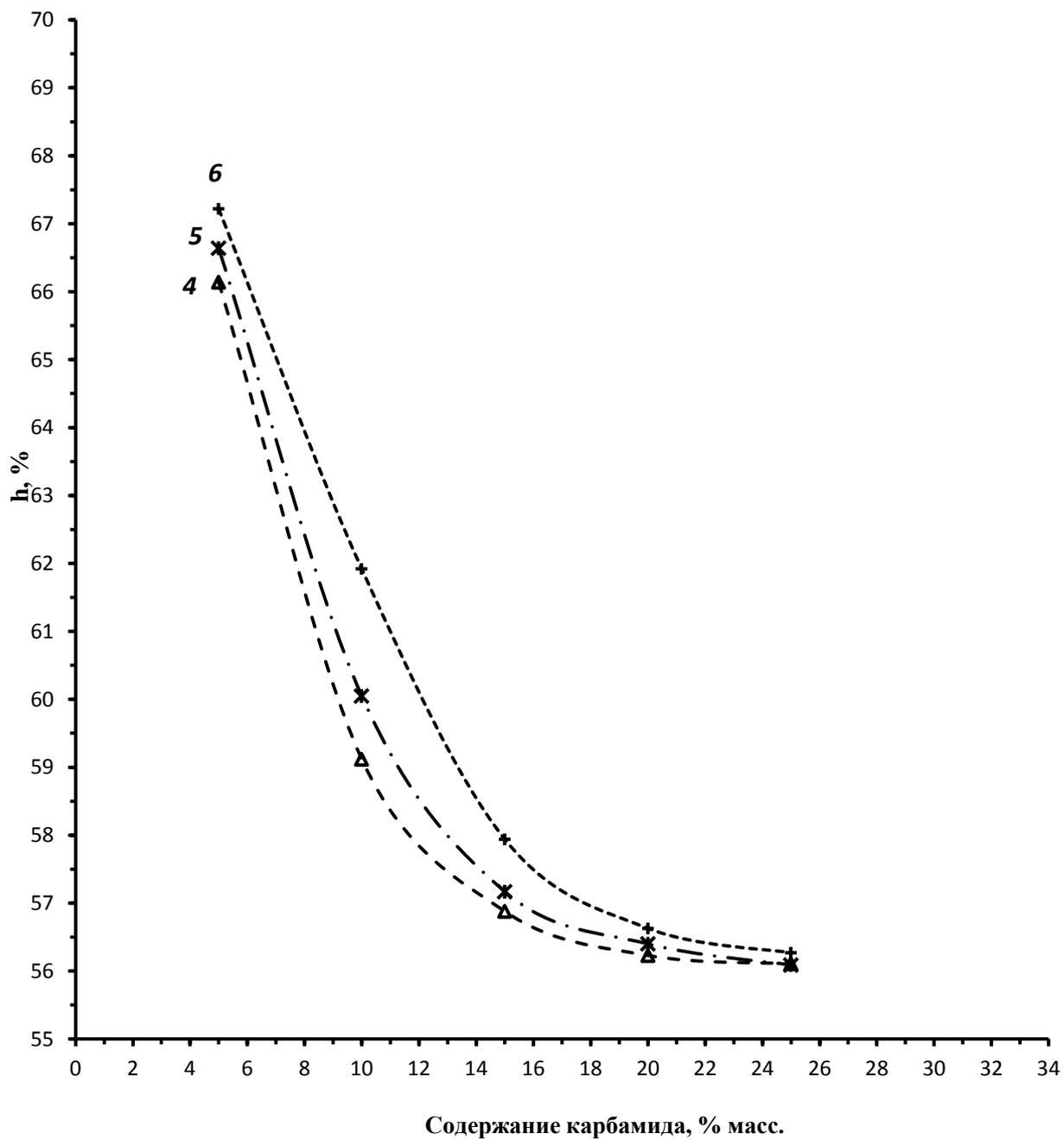


Рисунок 2.20 – Зависимость h образцов карбамидсодержащих NPK-удобрений при $K_2O:P_2O_5 = 1:1$ (мол.) от содержания карбамида и MO:

4 – MO = 1,4; 5 – MO = 1,5; 6 – MO = 1,6

Таким образом, представленные результаты работы подтверждают данные [6] о монотонном росте K с увеличением содержания карбамида. Причём как было показано выше такой характер сохраняется при изменении МО.

Для определения фазового состава и оценки его влияния на гигроскопические свойства исследуемых веществ был проведён рентгенофазовый анализ некоторых образцов. Рентгенофазовый анализ проводился с использованием дифрактометра «Stud:MP» (STOE, Германия), $\lambda(\text{CuK}_\alpha) = 1,54056\text{\AA}$ с шагом по углу $2\Theta=0,02^\circ$ и первичного монохроматора Ge(III) с ускоряющим напряжением 45 кВ, 35мА с использованием позиционного чувствительного счётчика. Надёжность и достоверность рентгенограмм чистых соединений устанавливали с помощью базы данных International Centre for Diffraction Data 2011.

Фазовый состав определялся для шести образцов: при МО = 1,0 и содержании карбамида 10,2 и 28,5% масс., при МО = 1,4 и содержании карбамида 5,0 и 30,0% масс., при МО = 1,6 и содержании карбамида 5,0 и 30,0% масс.

В таблицах 2.1-2.6 и на рисунках 2.21-2.26 представлены результаты рентгенофазового анализа указанных образцов.

Таблица 2.1 – Результаты рентгенофазового анализа с $MO = 1,0$ и содержанием карбамида 10,2% масс.

Исследуемый образец $MO=1,0$, $\omega(CO(NH_2)_2)=10,2\%$		$CO(NH_2)_2 \cdot NH_4Cl$		$(NH_4,K)H_2PO_4$		KCl	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
5,27	47,81			5,24	90,0		
4,28	6,33	4,28	95,0				
4,04	15,34	4,03	48,0				
3,97	19,59	3,96	65				
3,75	100,00			3,75	100,0		
3,65	7,50	3,64	12,0				
3,59	6,56	3,59	11,0				
3,51	8,93	3,51	22,0				
3,17	89,58					3,14	99,9
3,04	32,17			3,05	40,0		
3,03	38,53	3,04	15,0				
2,93	24,61	2,93	100,0				
2,90	19,46	2,91	63,0				
2,82	12,58	2,82	31,0				
2,68	6,51	2,68	16,0				
2,65	19,14	2,65	7,0	2,65	70,0		
2,62	6,24			2,62	40,0		
2,59	4,82	2,59	4,0				
2,51	3,95	2,51	6,0				
2,45	4,54	2,43	4,0				
2,37	10,79			2,37	70,0		
2,36	9,55	2,36	4,0				
2,31	4,08	2,32	16,0				
2,24	37,16	2,24	18,0			2,22	59,4
1,99	18,06	1,98	8,0	2,00	50,0		

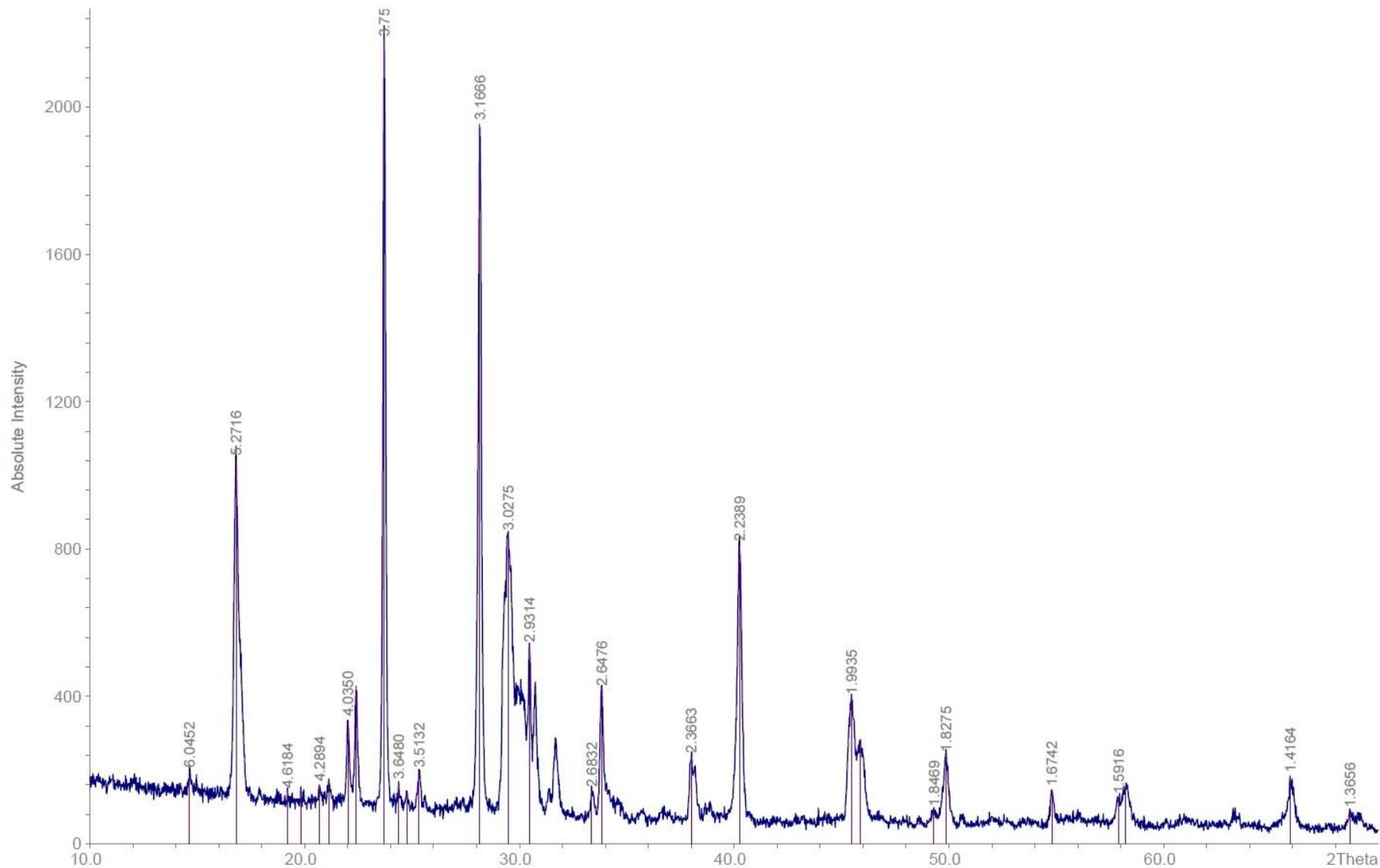


Рисунок 2.21 – Рентгенограмма образца с $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4] = 1,0$ и содержанием карбамида 10,2% масс.

Таблица 2.2 – Результаты рентгенофазового анализа образца с $MO = 1,0$ и содержанием карбамида 28,5% масс.

Исследуемый образец $MO=1,0$, $\omega(CO(NH_2)_2)=28,5\%$		$CO(NH_2)_2 \cdot NH_4Cl$		$(NH_4,K)H_2PO_4$		$CO(NH_2)_2$		KCl	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
4,27	10,68	4,28	95,0						
3,99	44,93	3,96	65,0			4,00	99,9		
3,74	100,00			3,75	100,0				
3,64	9,19	3,64	12,0						
3,61	13,78					3,62	19,8		
3,59	10,57	3,59	11,0						
3,51	12,65	3,51	22,0						
3,17	30,64							3,14	99,9
3,04	28,94	3,04	15,0	3,05	40,0	3,05	25,2		
2,93	28,67	2,93	100,0						
2,90	22,00	2,91	63,0						
2,82	16,22	2,82	31,0						
2,68	8,10	2,68	16,0						
2,64	17,93	2,65	7,0	2,65	70,0				
2,59	6,93	2,59	4,0	2,62	40,0				
2,52	7,35	2,51	6,0			2,53	12,1		
2,42	5,51	2,43	4,0			2,43	9,2		
2,36	8,33			2,37	70,0				
2,35	11,56	2,36	4,0						
2,33	4,82	2,33	11,0						
2,32	5,27	2,32	16,0						
2,24	16,89	2,24	18,0					2,22	59,4
2,17	5,99	2,14	4,0						
1,99	13,77	1,98	8,0	2,00	50,0	2,00	4,0		

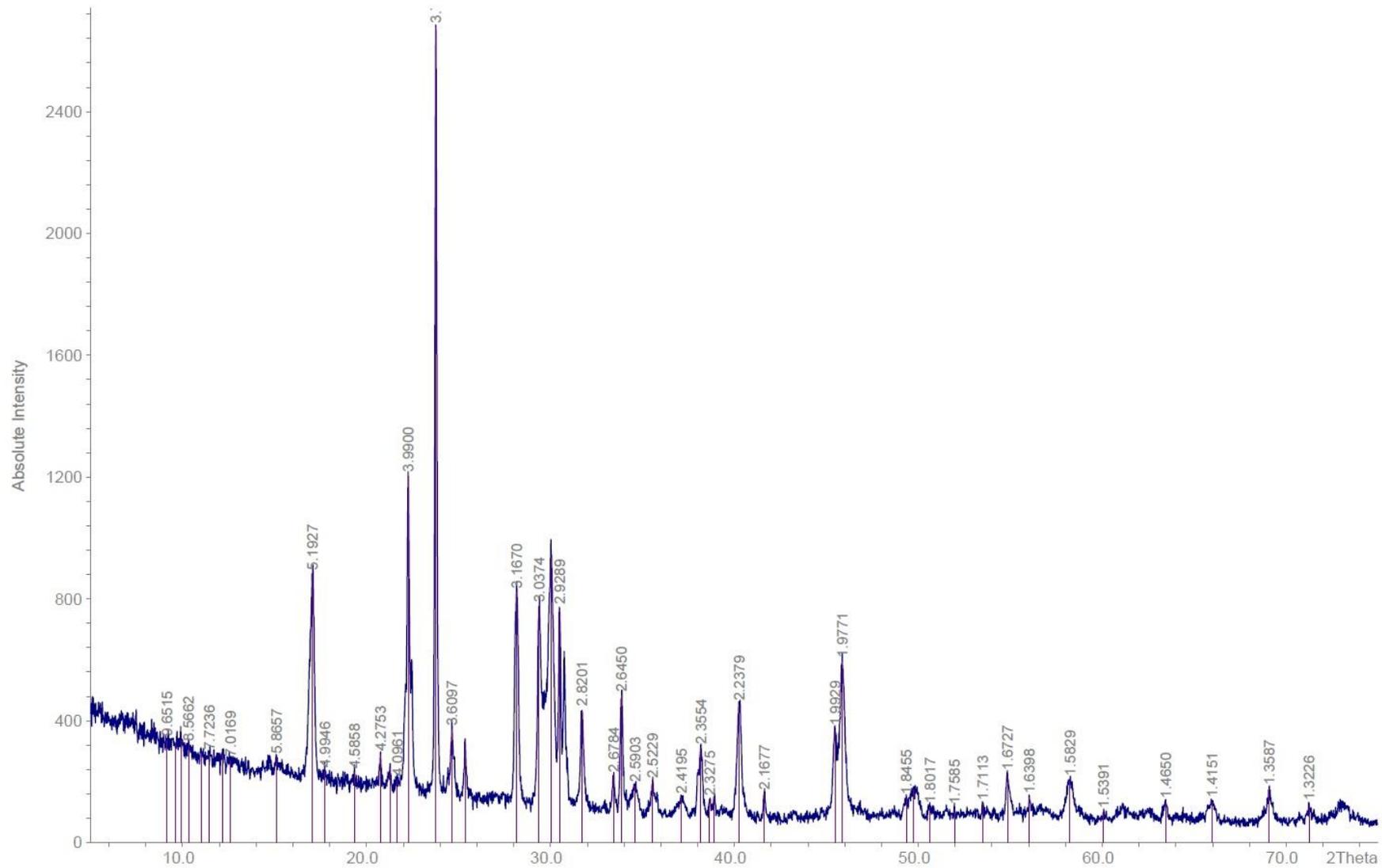


Рисунок 2.22 – Рентгенограмма образца с $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4] = 1,0$ и содержанием карбамида 28,5% масс.

Таблица 2.3 – Результаты рентгенофазового анализа образца с $MO = 1,4$ и содержанием карбамида 5,0% масс.

Исследуемый образец $MO=1,4$, $\omega(CO(NH_2)_2)=5\%$		$CO(NH_2)_2 \cdot NH_4Cl$		$(NH_4, K)H_2PO_4$		$(NH_4)_2HPO_4$		KCl	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
5,57	43,76					5,59	82,1		
5,25	60,50			5,24	90,0				
5,05	35,22					5,07	99,9		
4,94	33,28					4,96	63,6		
4,13	26,99					4,13	39,4		
4,03	28,64	4,03	48,0			4,05	18,6		
3,96	26,42	3,96	65,0						
3,75	99,36			3,75	100,0	3,78	43,1		
3,64	23,08	3,64	12,0						
3,49	21,63	3,51	22,0						
3,43	18,52					3,44	16,2		
3,37	20,34					3,38	17,3		
3,22	19,81	3,25	8,0			3,2	42,6		
3,17	100,00					3,15	46,7	3,14	99,9
3,05	42,33	3,04	15,0	3,05	40,0	3,05	31,0		
3,03	39,22					3,02	24,0		
2,93	18,22	2,93	100,0						
2,91	17,69	2,91	63,0						
2,88	14,57					2,89	4,0		
2,82	16,50	2,82	31,0			2,82	21,0		
2,81	13,66					2,81	20,5		
2,80	14,27					2,79	14,3		
2,65	24,47	2,65	7,0	2,65	70,0				
2,62	12,75	2,59	4,0	2,62	40,0				
2,47	10,48					2,47	11,2		
2,37	15,33			2,37	70,0				
2,36	13,97	2,36	4,0						
2,24	34,60	2,24	18,0						
2,23	26,64							2,22	59,4
2,01	9,27	2,02	5,0	2,00	50,0	2,02	8,3		
2,00	17,99	1,98	8,0	1,99	80,0	2,01	4,8		

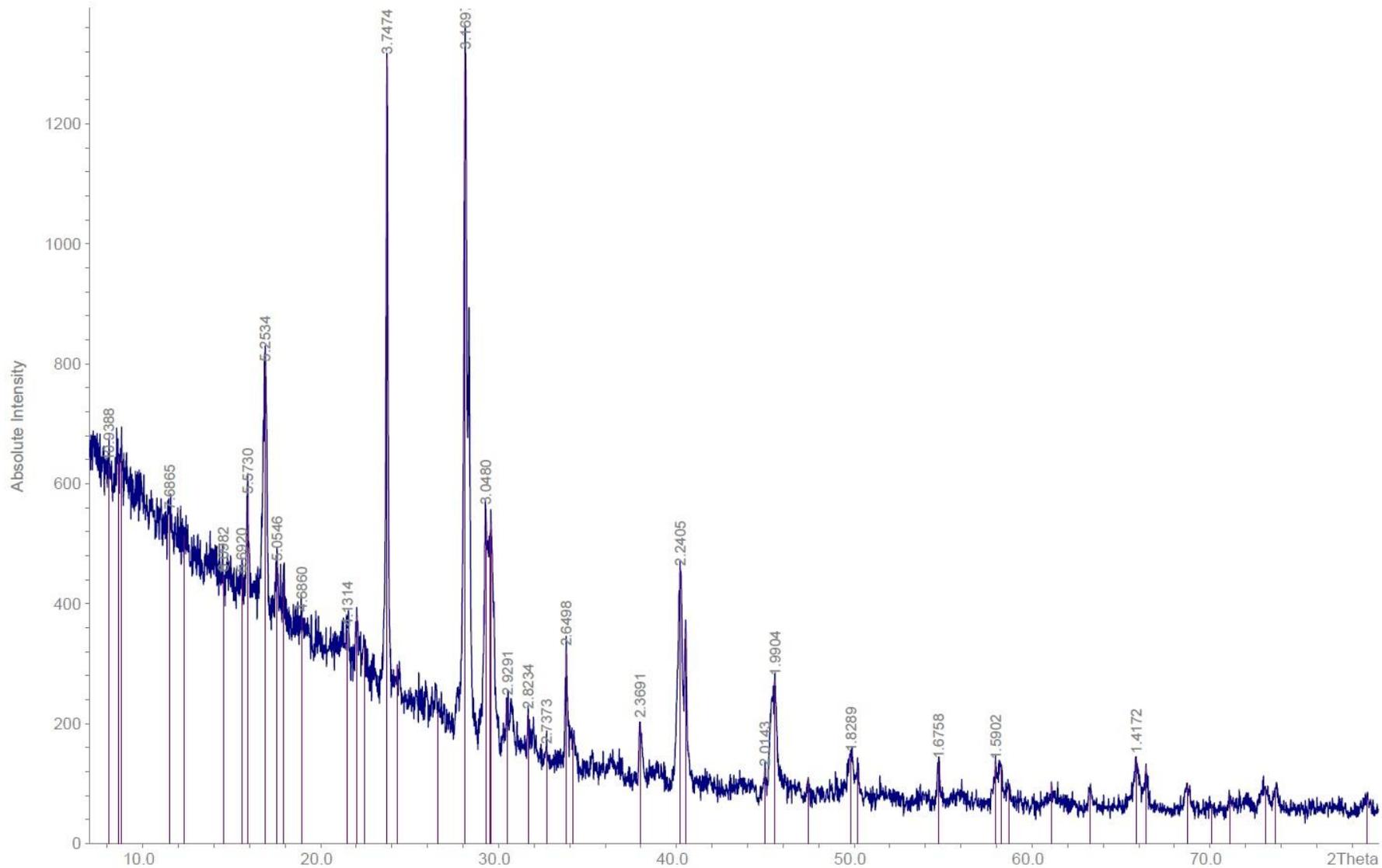


Рисунок 2.23 – Рентгенограмма образца с $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4] = 1,4$ и содержанием карбамида 5% масс.

Таблица 2.4 – Результаты рентгенофазового анализа образца с $MO = 1,4$ и содержанием карбамида 30,0% масс.

Исследуемый образец $MO=1,4$, $\omega(CO(NH_2)_2)=30\%$		$CO(NH_2)_2 \cdot NH_4Cl$		$(NH_4, K)H_2PO_4$		$(NH_4)_2HPO_4$		$CO(NH_2)_2$		KCl	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
5,58	19,79					5,59	82,1				
5,06	18,90					5,07	99,9				
4,95	19,15					4,96	63,6				
4,28	10,25	4,28	95,0								
4,13	12,78					4,14	39,4				
3,99	65,56					4,01	25,3	4,00	99,9		
3,96	22,95	3,96	65,0								
3,74	100,00			3,75	100,0						
3,61	18,14	3,59	11,0					3,62	19,8		
3,51	9,21	3,51	22,0								
3,43	8,43					3,44	16,2				
3,37	7,32					3,38	17,3				
3,22	20,22	3,25	8,0			3,23	40,8				
3,17	24,63					3,15	46,7				
3,14	51,50									3,14	99,9
3,04	31,31	3,04	15,0	3,05	40,0	3,07	43,6				
2,93	23,31	2,93	100,0								
2,91	15,92	2,91	63,0			2,89	4,2				
2,82	17,10	2,82	31,0			2,83	21,0	2,83	5,5		
2,68	6,30	2,68	16,0								
2,65	13,86	2,65	7,0	2,65	70,0						
2,59	5,91	2,59	4,0								
2,54	16,92					2,55	29,5	2,53	12,1		
2,52	8,29	2,51	6,0								
2,47	5,41					2,48	11,2				
2,44	6,14	2,43	4,0			2,44	6,6				
2,42	6,80							2,43	9,2		
2,35	8,67	2,36	4,0	2,37	70,0						
2,32	4,72	2,33	11,0								
2,30	5,63	2,32	16,0								
2,24	9,61	2,24	18,0								
2,22	22,22									2,22	59,4
2,17	7,81	2,14	4,0					2,17	4,5		
2,00	9,44	2,02	5,0	2,00	50,0			2,00	4,0		

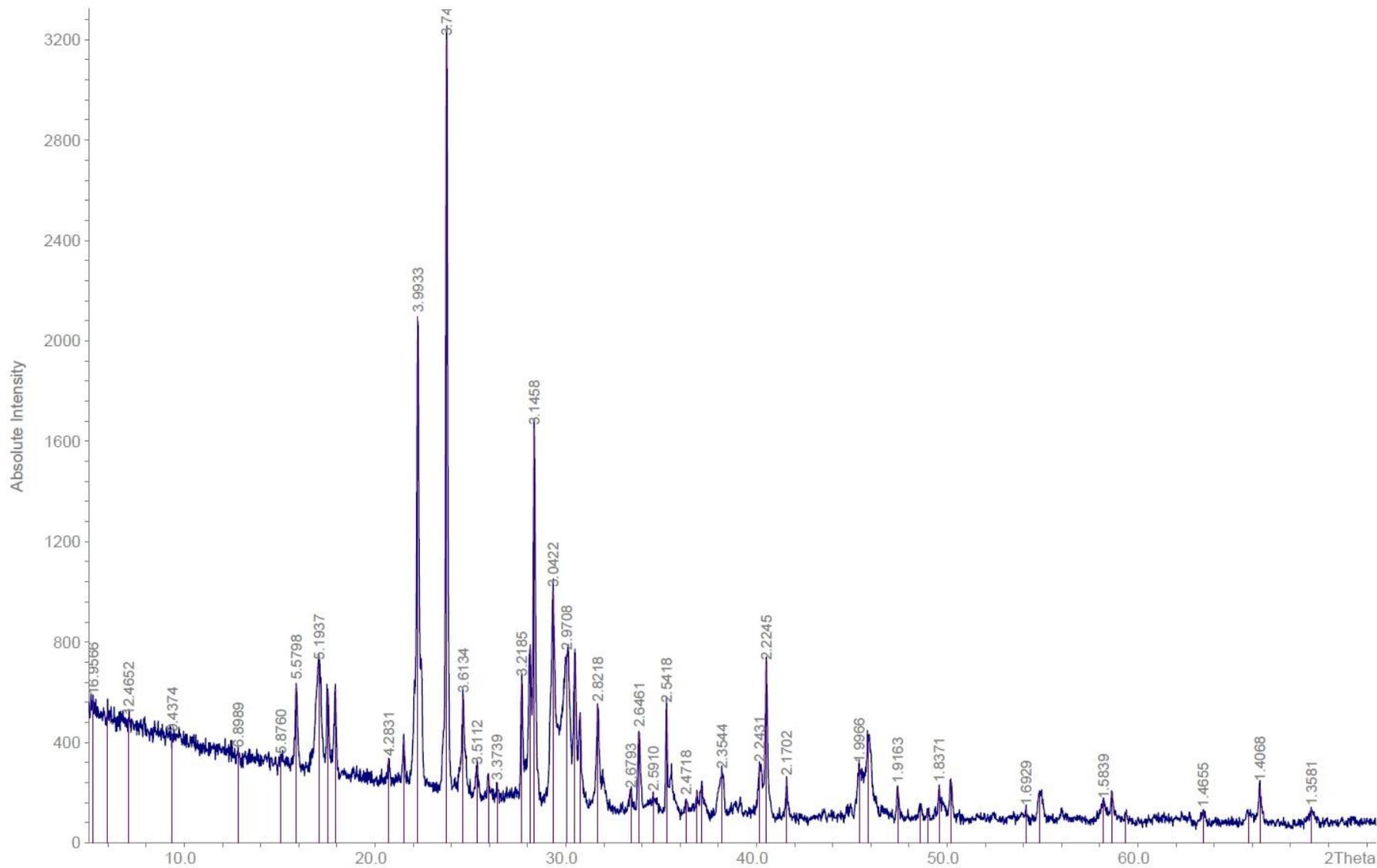


Рисунок 2.24 – Рентгенограмма образца с $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4] = 1,4$ и содержанием карбамида 30% масс.

Таблица 2.5 – Результаты рентгенофазового анализа образца с $MO = 1,6$ и содержанием карбамида 5,0% масс.

Исследуемый образец $MO=1,6$, $\omega(CO(NH_2)_2)=5\%$		$CO(NH_2)_2 \cdot NH_4Cl$		$(NH_4, K)H_2PO_4$		$(NH_4)_2HPO_4$		KCl	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
5,58	37,91					5,59	82,1		
5,26	38,45			5,24	90,0				
5,06	31,50					5,07	99,9		
5,00	20,03					5,01	20,5		
4,95	31,67					4,96	63,6		
4,13	16,42					4,14	39,4		
4,03	17,37	4,03	48,0			4,05	18,6		
4,00	18,95					4,01	25,3		
3,96	11,74	3,96	65,0						
3,75	64,69			3,75	100,0	2,78	43,1		
3,67	11,36	3,64	12,0			3,68	7,7		
3,52	8,08	3,51	22,0						
3,43	17,76					3,44	16,2		
3,37	10,49					3,38	17,3		
3,22	22,32	3,25	8,0			3,23	40,8		
3,16	100,00							3,14	99,9
3,15	46,68					3,15	46,7		
3,05	36,85			3,05	40,0	3,06	43,6		
3,04	46,50					3,05	31,0		
3,01	36,41	3,04	15,0						
2,93	11,33	2,93	100,0						
2,91	12,31	2,91	63,0						
2,88	7,46					2,89	4,2		
2,82	15,60	2,82	31,0			2,83	21,0		
2,80	13,92					2,81	20,5		
2,65	14,90	2,68	16,0	2,65	70,0				
2,62	7,30	2,65	7,0	2,62	40,0				
2,54	11,28	2,51	6,0			2,55	29,5		
2,47	12,11					2,48	11,2		
2,44	6,57					2,44	6,6		
2,37	9,66	2,36	4,0	2,37	70,0				
2,30	7,77	2,32	16,0			2,31	10,2		
2,24	42,77	2,24	18,0						
2,22	17,97							2,22	59,4
2,00	13,44	2,02	5,0	1,99	80,0	2,01	4,8		

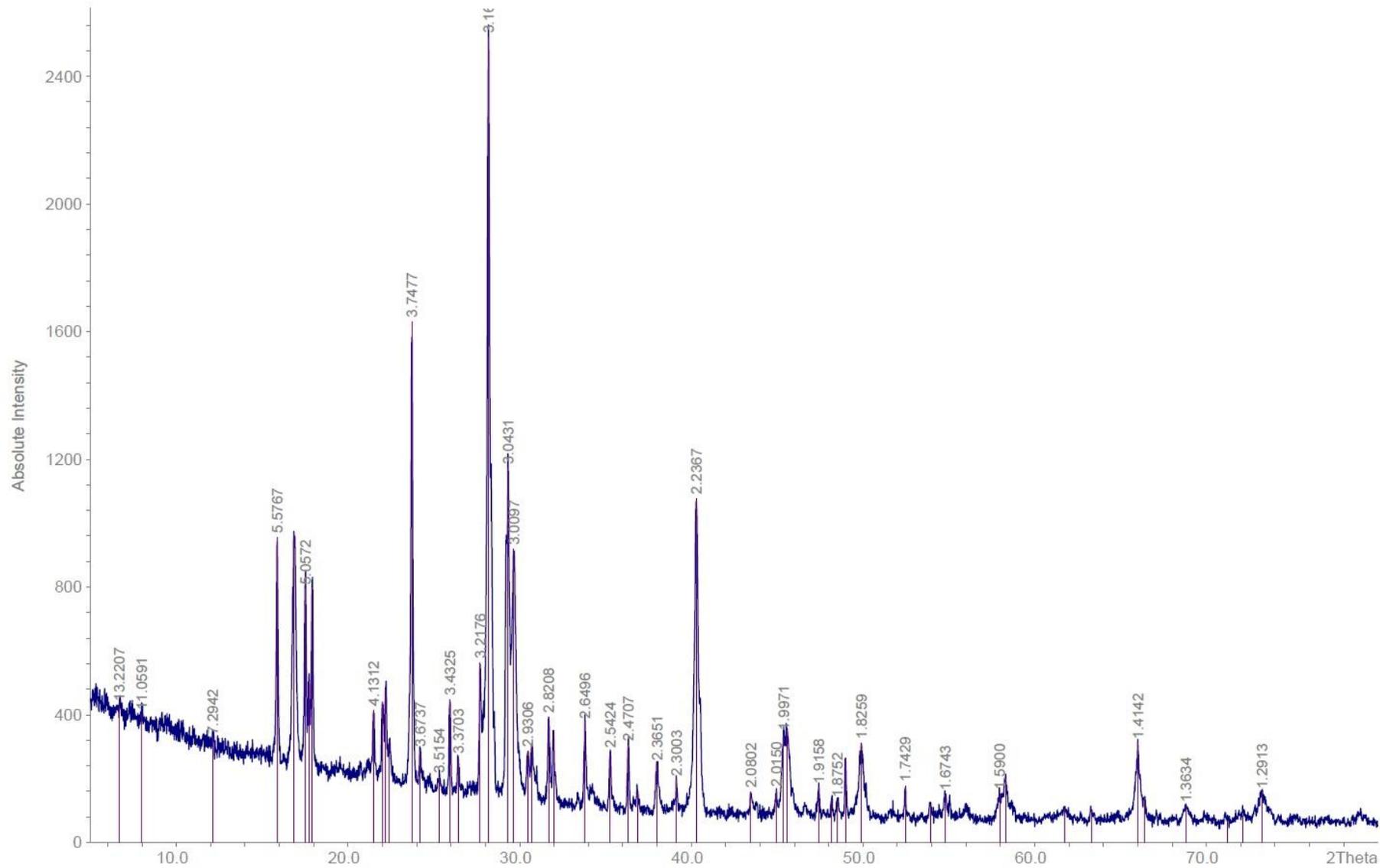


Рисунок 2.25 – Рентгенограмма образца с $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4] = 1,6$ и содержанием карбамида 5% масс.

Таблица 2.6 – Результаты рентгенофазового анализа образца с $MO = 1,6$ и содержанием карбамида 30,0% масс.

Исследуемый образец $MO=1,6$, $\omega(CO(NH_2)_2)=30\%$		$CO(NH_2)_2 \cdot NH_4Cl$		$(NH_4, K)H_2PO_4$		$(NH_4)_2HPO_4$		$CO(NH_2)_2$		KCl	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
5,57	51,65					5,59	82,1				
5,05	49,01					5,07	99,9				
4,99	30,00					5,01	20,5				
4,94	40,87					4,96	63,6				
4,13	33,48					4,14	39,4				
3,99	100,00					4,01	25,3	4,00	99,9		
3,96	32,66	3,96	65,0								
3,77	29,07					3,78	43,1				
3,73	55,14			3,75	100,0						
3,67	21,88	3,64	12,0			3,68	7,7				
3,61	33,84	3,59	11,0					3,62	19,8		
3,51	18,99	3,51	22,0								
3,43	20,65					3,44	16,2				
3,37	18,66					3,38	17,3				
3,21	29,68					3,23	40,8				
3,19	23,16					3,20	27,3				
3,16	71,73					3,15	46,7				
3,15	65,36									3,14	99,9
3,04	48,39	3,04	15,0	3,05	40,0	3,06	43,6	3,05	25,2		
2,93	32,34	2,93	100,0								
2,90	22,39	2,91	63,0			2,89	4,2				
2,82	21,51	2,82	31,0			2,82	21,0	2,83	55,0		
2,64	16,43	2,65	7,0	2,65	70,0						
2,54	20,22					2,55	29,5	2,53	12,1		
2,52	14,47	2,51	6,0								
2,47	11,28					2,48	11,2				
2,43	10,08							2,43	92		
2,42	11,19					2,44	6,6				
2,35	12,53	2,33	11,0	2,37	70,0						
2,30	9,83	2,32	16,0			2,31	10,2				
2,23	21,83	2,24	18,0					2,23	3,5		
2,22	27,63									2,22	59,4
2,17	12,78	2,14	4,0					2,17	4,5		
2,07	7,17	2,06	4,0								
2,04	6,25					2,02	8,3				
2,02	7,11	2,02	5,0								
2,01	9,15			2,00	50,0	2,01	4,6	2,00	4,0		

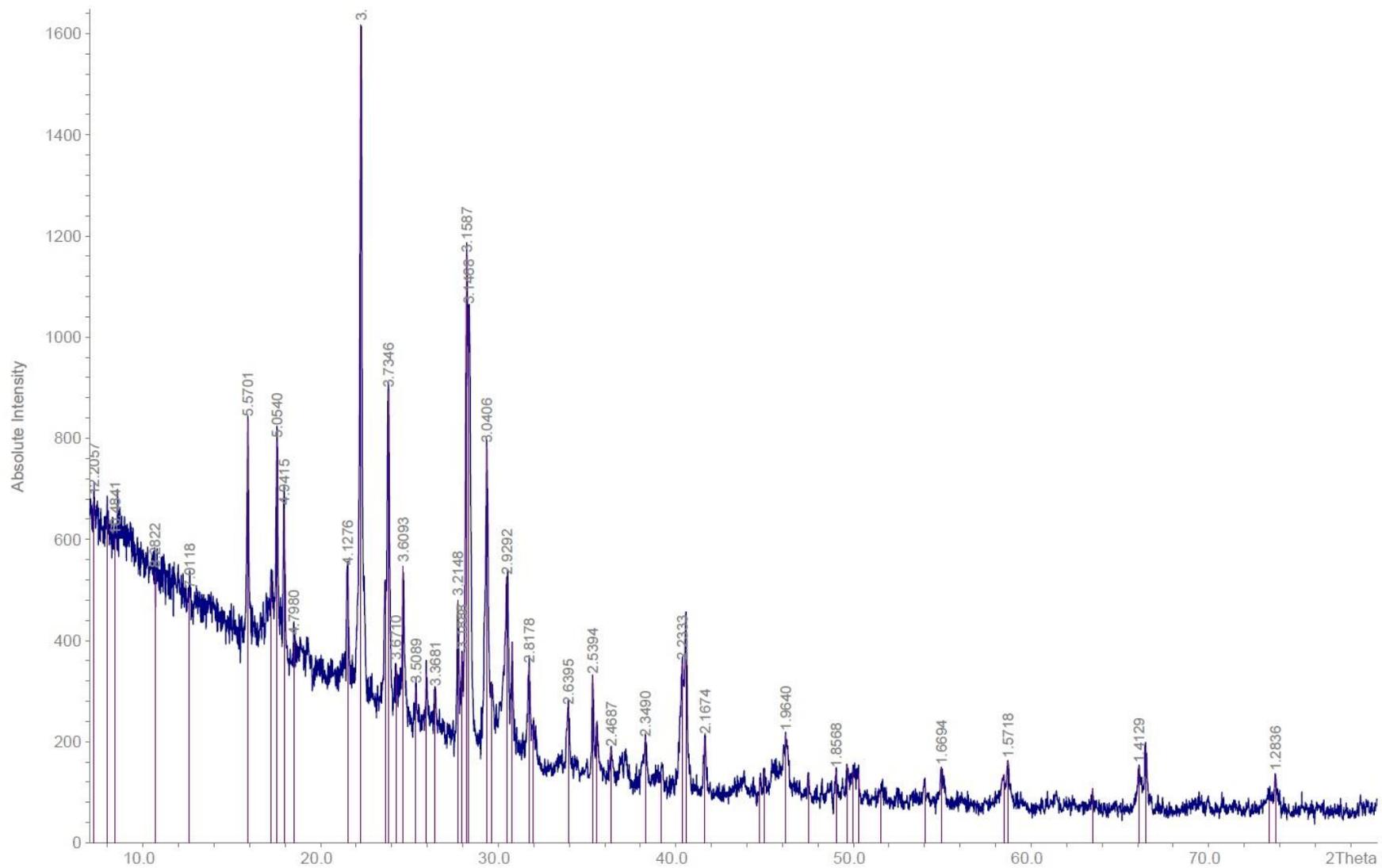


Рисунок 2.26 – Рентгенограмма образца с $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4] = 1,6$ и содержанием карбамида 30% масс.

Из представленных рентгенограмм видно, что в образцах с содержанием карбамида 5% масс. весь содержащийся в образцах карбамид конвертирует с образованием двойной соли $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$. При этом образование свободного NH_4Cl не наблюдается. В образцах с содержанием карбамида 28,5÷30,0% масс. помимо двойной соли $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ обнаружено также присутствие непрореагировавшего карбамида. Помимо указанных соединений в исследуемых образцах обнаружены KCl и $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$, а в образцах с $\text{MO} = 1,4$ и $1,6$ – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

2.2 Свойства уравновешенных марок карбамидсодержащих НРК-удобрений на основе экстракционной фосфорной кислоты из хибинского апатитового концентрата

Изучение физико-химических и структурно-механических свойств карбамидсодержащих НРК-удобрений осуществляли на примере марок 16:16:16 и 17:17:17 с различным значением МО.

Для получения заданных марок использовали экстракционную фосфорную кислоту, полученную сернокислотным разложением хибинского апатитового концентрата полугидратным способом с содержанием P_2O_5 и примесей, % масс.: P_2O_5 51,79; CaO 1,65; MgO 0,03; F 0,68; SO_3 4,684 Fe_2O_3 0,50; Al_2O_3 0,50; SiO_2 0,07.

Экстракционную фосфорную кислоту разбавляли водой до 40% P_2O_5 и далее нейтрализовали газообразным аммиаком до заданного МО, которое определяли по значению pH 10%-го водного раствора. Далее в полученную пульпу вводили сульфат аммония (квалификация «х.ч.»), измельченный карбамид (марка А) и хлористый калий (флотационный, содержание 61,09% K_2O) в количестве необходимом для получения продукта заданного состава. Температура пульпы во время ввода компонентов составляла от 60 до 80⁰С. Полученные гранулы в соответствии с классификацией [45] имели структуру, близкую с C_2 – структуре, образованной друзами более мелких частиц. Полученные гранулы высушивались в сушильном шкафу при температуре 65⁰С до остаточной влажности 0,6÷0,9%.

В таблице 2.7 и 2.8 представлены расходные коэффициенты при получении указанных марок, а таблице 2.9 и 2.10 результаты анализа содержания азота (общего и аммиачного), фосфора, калия и МО в полученных образцах.

Определение общего содержания азота осуществлялось титрометрическим методом в соответствии с [60].

Определения аммиачного азота осуществлялось титрометрическим методом в соответствии с [61].

Содержание амидной формы азота определялось по разнице общей и аммиачной форм азота.

Определение общего содержания фосфора осуществлялось дифференциальным фотометрическим методом в соответствии с [62].

Определение содержания калия осуществлялось весовым тетрафенилборатным методом в соответствии с [63].

Определение мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ в продукте осуществляли титрометрическим методом в соответствии с [64].

Определение содержания свободной воды осуществляли с использованием сушильного электрошкафа СНОЛ-3,5.3,5.3,5/3,5-И1М при температуре 65°C до постоянной массы в соответствии с [65].

Таблица 2.7 – Расходные коэффициенты при получении марки 16:16:16

Мольное отношение [NH ₃]:[H ₃ PO ₄]	Экстракционная фосфорная кислота 51,79% P ₂ O ₅	Карбамид 46,47% N	Сульфат аммония 21,21% N	Хлорид калия 60,9% K ₂ O
1,0	0,3089	0,1350	0,2951	0,2632
1,1	0,3089	0,1263	0,3001	0,2632
1,2	0,3089	0,1176	0,3051	0,2632
1,3	0,3089	0,1090	0,3102	0,2632
1,4	0,3089	0,1003	0,3152	0,2632
1,5	0,3089	0,0917	0,3202	0,2632
1,6	0,3089	0,0830	0,3253	0,2632
1,7	0,3089	0,0744	0,3303	0,2632

Таблица 2.8 – Расходные коэффициенты при получении марки 17:17:17

Мольное отношение [NH ₃]:[H ₃ PO ₄]	Экстракционная фосфорная кислота 51,79% P ₂ O ₅	Карбамид 46,47% N	Сульфат аммония 21,21% N	Хлорид калия 60,9% K ₂ O
1,0	0,3282	0,1959	0,1985	0,2796
1,1	0,3282	0,1867	0,2039	0,2796
1,2	0,3282	0,1775	0,2092	0,2796
1,3	0,3282	0,1683	0,2146	0,2796
1,4	0,3282	0,1591	0,2199	0,2796
1,5	0,3282	0,1499	0,2253	0,2796
1,6	0,3282	0,1407	0,2306	0,2796
1,7	0,3282	0,1315	0,2359	0,2796

Таблица 2.9 – Результаты анализа образцов марки 16:16:16

Молярное отношение [NH ₃]:[H ₃ PO ₄]	P ₂ O ₅ общ	N _{общ}	N _{амм}	K ₂ O	H ₂ O
1,0	16,05	15,95	9,71	16,22	0,65
1,1	16,07	16,13	10,09	16,09	0,79
1,2	16,11	15,97	10,52	16,04	0,71
1,3	15,99	16,05	10,90	16,14	0,74
1,4	16,10	16,14	11,26	16,20	0,62
1,5	16,02	16,02	11,71	16,14	0,69
1,6	16,15	16,09	12,15	15,97	0,80
1,7	16,22	16,08	12,47	16,01	0,71

Таблица 2.10 – Результаты анализа образцов марки 17:17:17

Молярное отношение [NH ₃]:[H ₃ PO ₄]	P ₂ O ₅ общ	N _{общ}	N _{амм}	K ₂ O	H ₂ O
1,0	17,06	17,04	9,11	17,09	0,65
1,1	17,11	17,10	8,75	17,15	0,71
1,2	16,96	17,05	8,31	17,21	0,75
1,3	17,15	17,16	7,92	17,02	0,79
1,4	17,06	16,96	7,41	16,94	0,83
1,5	17,09	16,93	7,05	17,03	0,78
1,6	17,13	17,06	6,58	17,12	0,81
1,7	16,98	17,01	6,08	16,97	0,82

2.2.1 Изучение гигроскопических свойств уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений

Гигроскопические свойства марок 16:16:16 и 17:17:17 оценивали путём определения коэффициента гигроскопичности. Измерение коэффициента гигроскопичности осуществляли в динамических условиях при помощи климатической камеры с внутренней циркуляцией BINDER KBF 115 при температуре 25⁰С и 80% относительной влажности воздуха (условия максимальной летней климатической нормы) для гранул диаметром 3÷4 мм.

Так же осуществлялось изучение порошкообразных образцов. Для этого гранулы измельчались и из них выделялся мелкозернистый порошок с размером частиц 0,25÷0,50 мм, который затем высушивался при 65⁰С до постоянной массы.

Образцы гранул массой 3,50±0,01 г или порошка массой 0,77±0,01 равномерно распределялись в чашке диаметром 50 мм и высотой 10 мм в один слой. Число параллельных проб для гранул – 6, для порошков – 8.

На рисунках 2.27 и 2.28 представлены результаты зависимости *K* марок 16:16:16 и 17:17:17 от МО.

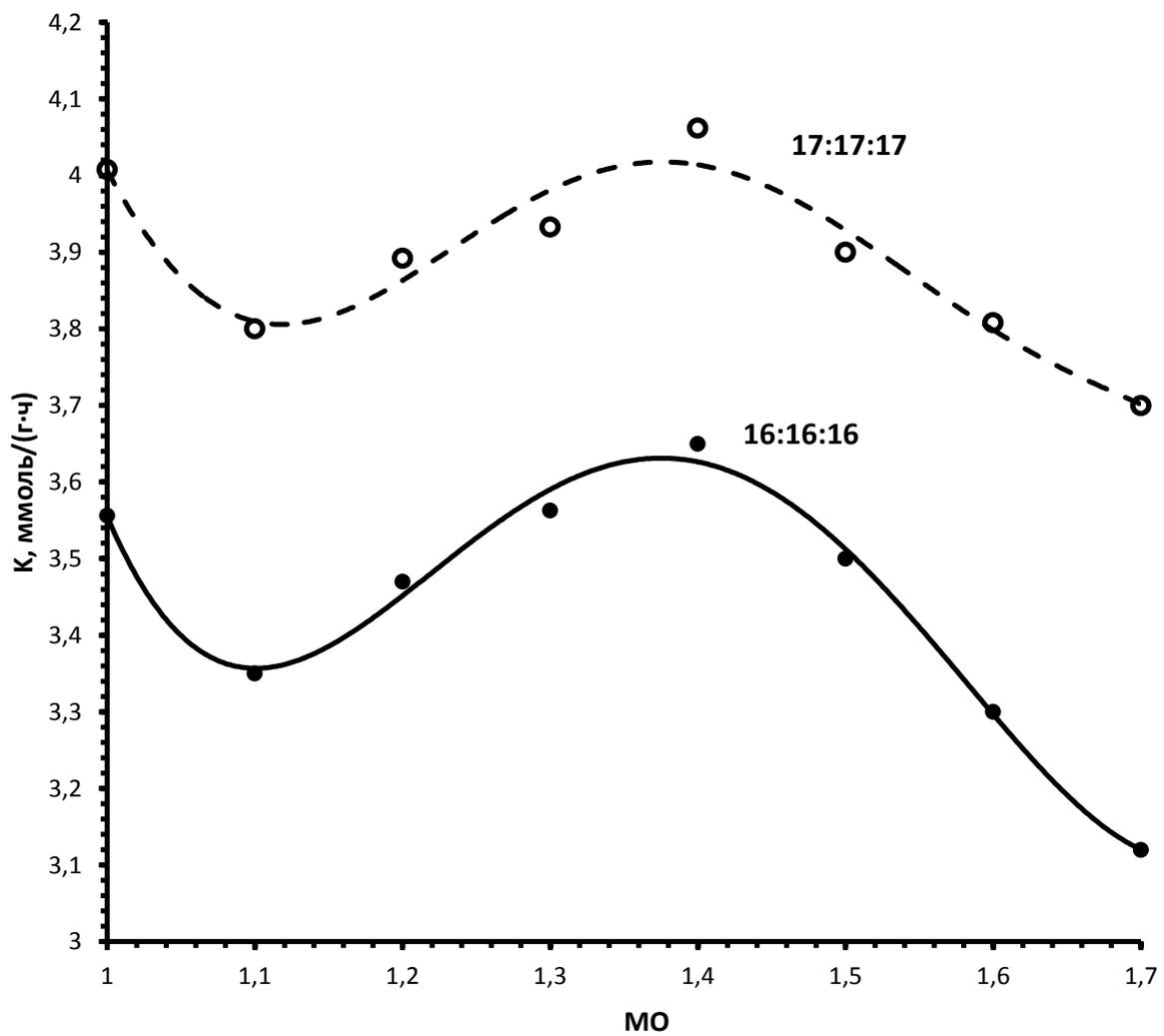


Рисунок 2.27 – Зависимость K гранул марок 16:16:16 и 17:17:17 от MO

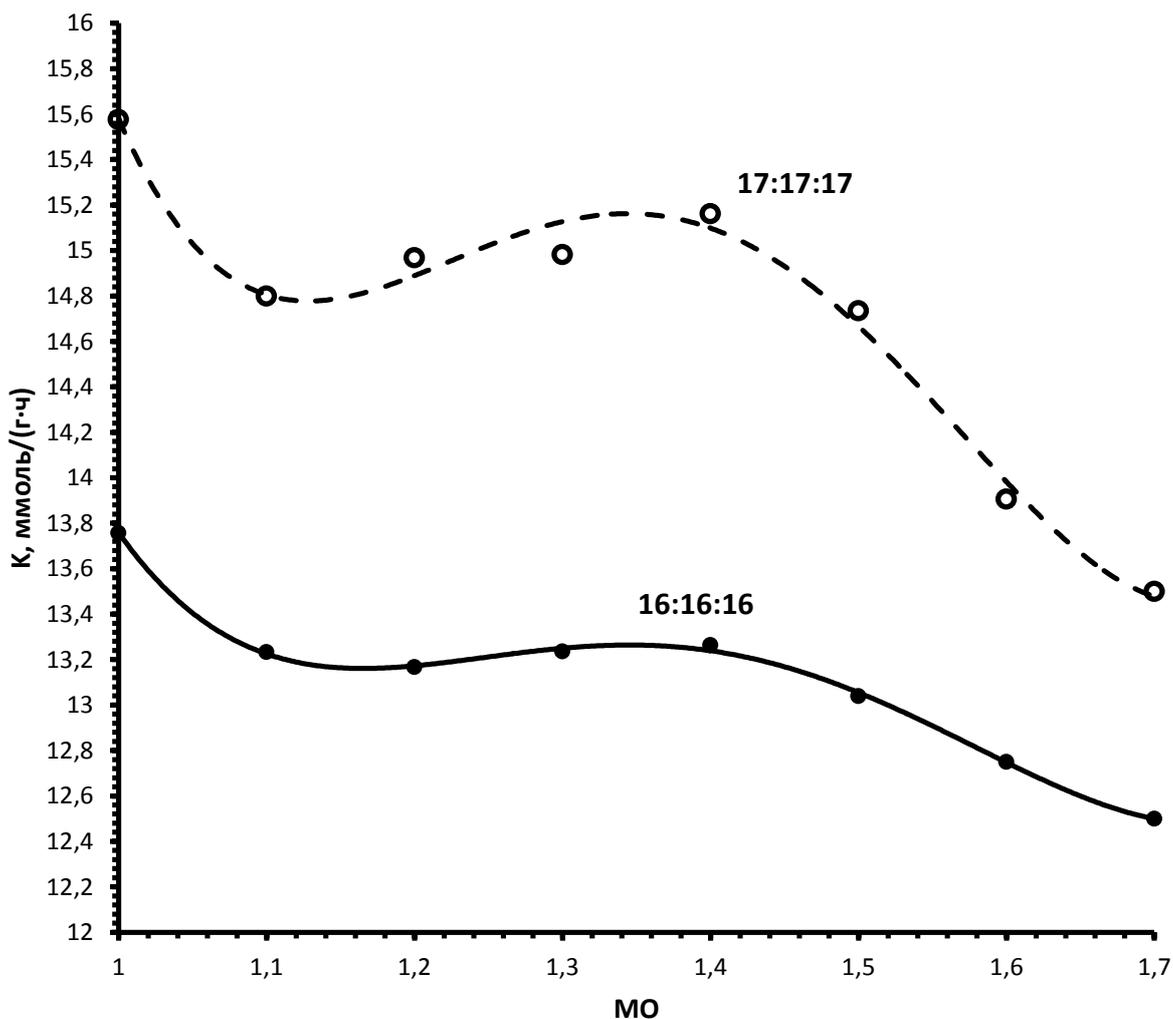


Рисунок 2.28 – Зависимость K порошков марок 16:16:16 и 17:17:17 от МО

Как видно из представленных рисунков K для марки 17:17:17 для всех значений МО выше, чем для марки 16:16:16. Это связано с более высоким содержанием карбамида в 17:17:17 при одинаковом значении МО.

Помимо этого характер изменения K от МО имеет полиэкстремальный характер, экстремальные значения которого соответствуют значениям $МО = 1,1$ и $МО = 1,4$. Такой характер изменения K объясняется сложным фазовым составом компонентов, а также различными реакциями между ними.

При увеличении МО в продукте увеличивается содержание $(NH_4)_2HPO_4$, что приводит к снижению содержания $CO(NH_2)_2$ как азотной составляющей и

уменьшению содержания $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Как было показано ранее $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ наиболее сильно влияет на гигроскопичность. По всей видимости, снижение содержания $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ приводит к уменьшению K при MO от 1,0 до 1,1. Так же можно предположить, что последующее повышение K до $\text{MO} = 1,4$ и его снижение связано с увеличением содержания $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, как это было ранее показано в главе 2.2.

Определение фазового состава образцов проводили на примере марки 16:16:16 с различными значениями MO .

Рентгенофазовый анализ проводился с использованием рентгеновского дифрактометра «X-pert Pro» («Phillips», Нидерланды) и фокусирующей камеры-монохроматора FR-552 (Нидерланды), $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение. Надёжность и достоверность рентгенограмм чистых соединений устанавливали с помощью базы данных International Centre for Diffraction Data 2011.

Термический анализ образцов проводился на дериватографе Q-1500 («МOM», Венгрия). Образцы нагревались на воздухе при атмосферном давлении в кварцевых тиглях со скоростью $2,5^\circ\text{C}/\text{мин}$. В качестве эталона использовали Al_2O_3 , предварительно прокаленный при 1000°C . Навески образцов составляли 200 мг.

Результаты рентгенофазового анализа представлены в таблицах 2.29-2.32 и на рисунках 2.33-2.34 для образцов марки 16:16:16 при $\text{MO} = 1,0, 1,2, 1,5$ и $1,7$. Результаты термического анализа представлены на рисунках 3.7-3.8 для образцов марки 17:17:17 при мольном отношении $\text{MO} = 1,1, 1,3, 1,6$ и $1,7$

Из данных таблиц 1-4 видно, что во всех исследованных образцах карбамид присутствует только в виде двойной соли $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$. При этом свободного NH_4Cl в системах не обнаружено. Также установлено присутствие твёрдых растворов $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4, (\text{NH}_4, \text{K})_2\text{SO}_4$ и непрореагировавшего KCl . В образцах с $\text{MO} = 1,3, 1,6$ и $1,7$ установлено присутствие $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Расшифровка данных термического анализа осуществлялась в соответствии с [66,67].

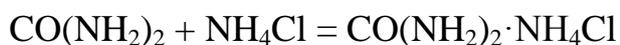
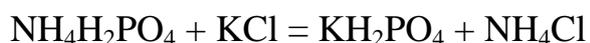
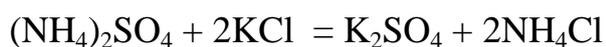
При нагревании образцов при температуре 80-100^oC начинается удаление кристаллизационной воды из различных форм фосфатов железа, алюминия и магния. Далее при температуре 111-112^oC появляется пик, соответствующий плавлению двойной соли CO(NH₂)₂·NH₄Cl. При дальнейшем нагревании происходит двухступенчатое разложение (NH₄)₂HPO₄ при температурах соответственно 125-129^oC и 140-149^oC по реакциям [68]:



Протекание этих реакций сопровождается значительной потерей массы, связанной с выделением газообразного аммиака.

При температуре около 170^oC начинается поликонденсация изоморфно-замещённого соединения типа (K,NH₄)H₂PO₄. При дальнейшем нагревании наблюдается разложение соединения типа (K,NH₄)₂SO₄ и предположительное разложение CO(NH₂)₂·NH₄Cl с последующей сублимацией NH₄Cl, о чём свидетельствует интенсивная потеря массы.

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о присутствии в системах соединений (NH₄)₂HPO₄, (NH₄,K)HPO₄, (NH₄,K)₂SO₄, CO(NH₂)₂·NH₄Cl, KCl. Полученный фазовый состав позволяет сделать вывод о протекании следующих реакций:



Не вступившие в реакцию (NH₄)₂SO₄ и NH₄H₂PO₄ образуют с K₂SO₄ и KH₂PO₄ соответствующие твердые растворы - соединения изоморфно-замещённого типа. В работе [7] было установлено, что (NH₄)₂HPO₄ не взаимодействует с KCl.

Представленные данные термического анализа подтверждают данные рентгенофазового анализа.

Таблица 2.11 – Результаты рентгенофазового анализа образца марки 16:16:16 с
 MO = 1,0

Исследуемый образец 16:16:16 MO = 1,0		CO(NH ₂) ₂ ·NH ₄ Cl		(NH ₄ ,K)H ₂ PO ₄		(NH ₄ ,K) ₂ SO ₄		KCl	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
4,29	3,85	4,28	95,0						
4,20	1,95					4,22	90,0		
4,03	5,30	4,03	48,0						
3,96	6,11	3,96	65,0						
3,75	100			3,75	100,0				
3,60	0,92	3,59	11,0			3,58	20,0		
3,51	2,99	3,51	22,0						
3,17	4,24					3,20	20,0		
3,15	4,56							3,14	99,9
3,11	2,69					3,10	20,0		
3,06	12,66			3,05	40,0	3,06	80,0		
3,05	17,82	3,04	15,0						
2,95	4,37					2,93	100,0		
2,93	12,92	2,93	100,0						
2,91	9,71	2,91	63,0						
2,83	4,84	2,82	31,0						
2,65	7,78	2,65	7,0	2,65	70,0	2,64	20,0		
2,37	3,69	2,36	4,0	2,37	70,0				
2,23	2,26					2,23	50,0	2,21	59,4
2,00	6,37	2,02	5,0	2,00	50,0	1,99	20,0		

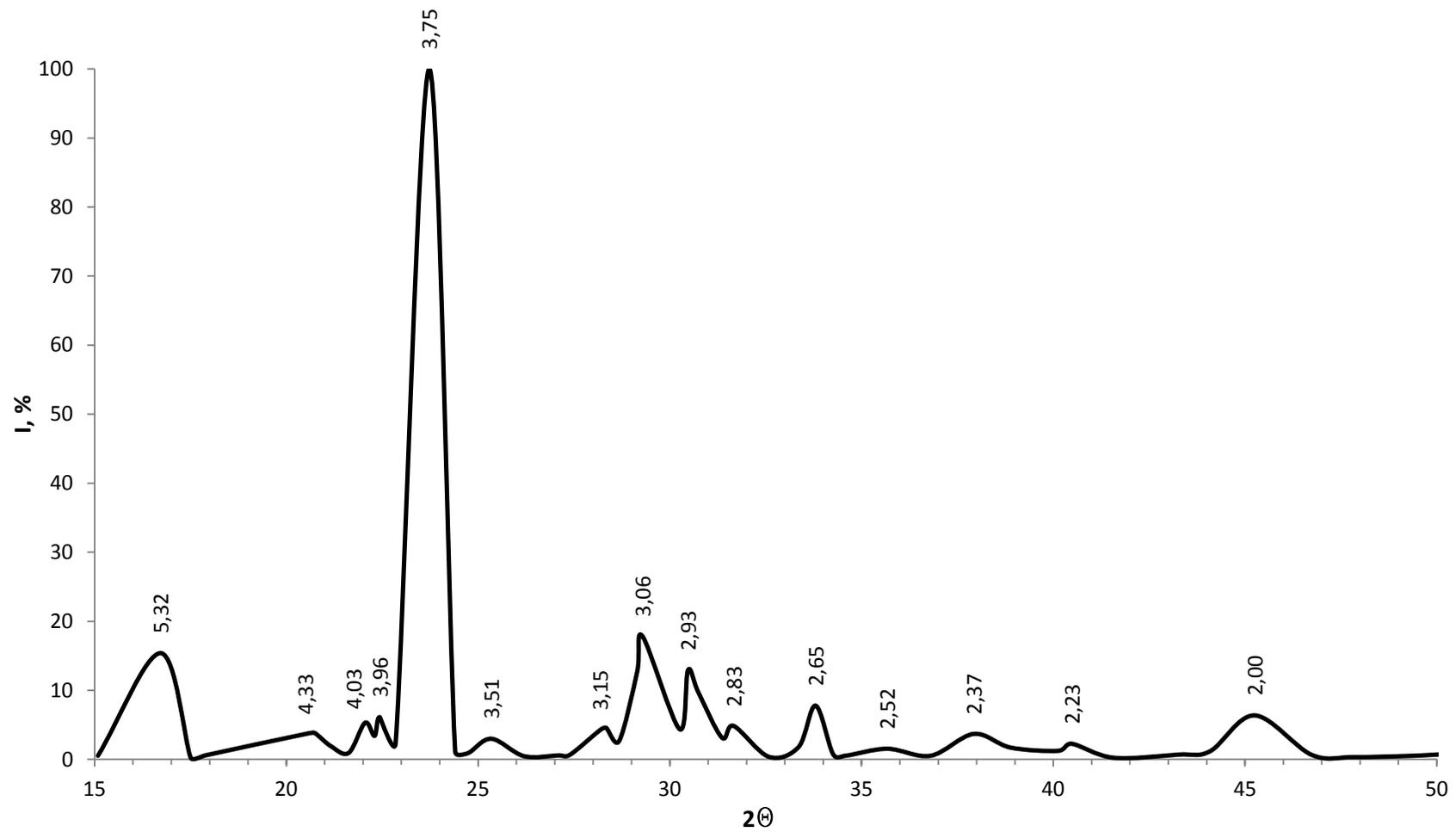


Рисунок 2.29 – Рентгенограмма образца марки 16:16:16 с МО = 1,0

Таблица 2.12 – Результаты рентгенофазового анализа образца марки
16:16:16 с МО = 1,2

Исследуемый образец 16:16:16 МО = 1,2		CO(NH ₂) ₂ ·NH ₄ Cl		(NH ₄) ₂ HPO ₄		(NH ₄ ,K)H ₂ PO ₄		(NH ₄ ,K) ₂ SO ₄		KCl	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
5,58	5,16			5,59	82,1						
5,06	12,43			5,07	99,9			5,08	20,0		
4,95	5,12			4,96	63,6						
4,28	10,80	4,28	95,0								
4,20	4,58							4,22	90,0		
4,13	5,22			4,14	39,4						
4,03	14,29	4,03	48,0	4,05	18,6						
3,96	14,68	3,96	65,0								
3,80	8,12							3,82	60,0		
3,75	100,00			3,78	43,1	3,75	100,0				
3,52	6,32	3,51	22,0								
3,22	3,86	3,25	8,0	3,23	40,8			3,20	20,0		
3,15	39,88			3,15	46,7					3,14	99,9
3,12	9,52							3,10	20,0		
3,06	37,29	3,04	15,0	3,06	43,6	3,05	40,0	3,06	80,0		
3,00	9,89			3,02	2,4						
2,93	30,24	2,93	100,0					2,93	100,0		
2,91	23,23	2,91	63,0								
2,86	7,28			2,89	4,2						
2,83	13,28	2,82	31,0	2,82	21,0						
2,68	5,31	2,68	16,0								
2,65	12,57	2,65	7,0			2,65	70,0	2,64	20,0		
2,52	4,75	2,51	6,0	2,54	17,6						
2,37	5,30					2,37	70,0				
2,36	4,47	2,36	4,0								
2,24	4,53	2,24	18,0					2,26	50,0		
2,23	11,18							2,23	50,0	2,22	59,4
2,00	11,18	2,02	5,0			2,00	50,0				

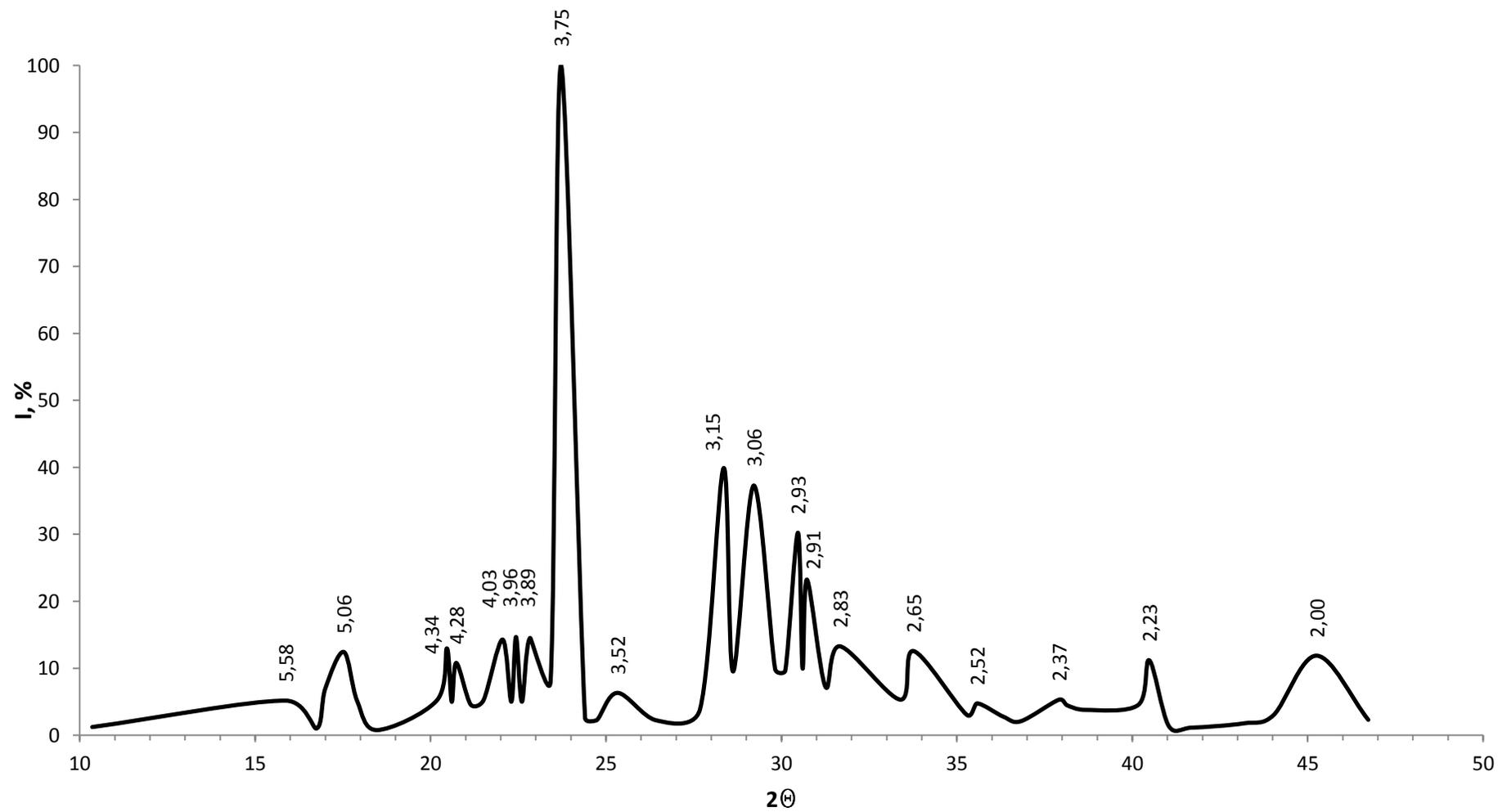


Рисунок 2.30 – Рентгенограмма образца марки 16:16:16сМО = 1,2

Таблица 2.13 – Результаты рентгенофазового анализа образца марки
16:16:16 с МО = 1,5

Исследуемый образец 16:16:16 МО = 1,6		CO(NH ₂) ₂ ·NH ₄ Cl		(NH ₄) ₂ HPO ₄		(NH ₄ ,K)H ₂ PO ₄		(NH ₄ ,K) ₂ SO ₄		KCl	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
5,58	16,87			5,59	82,1						
5,06	100,00			5,07	99,9			5,08	20,0		
5,00	7,11			5,01	20,5						
4,95	14,18			4,96	63,9						
4,28	10,55	4,28	95,0								
4,19	6,03							4,22	90,0		
4,13	11,69			4,14	39,4						
4,03	18,11	4,03	48,0	4,05	18,6						
3,96	16,72	3,96	65,0								
3,81	5,24							3,82	60,0		
3,78	14,20			3,78	43,1						
3,75	40,56					3,75	100,0				
3,68	4,12			3,68	7,7						
3,65	3,41	3,64	12,0								
3,60	2,37	3,59	11,0					3,58	20,0		
3,52	7,77	3,51	22,0								
3,44	3,59			3,44	16,2			3,43	30,0		
3,37	17,77			3,38	17,3						
3,22	13,44			3,23	40,8						
3,20	8,22			3,20	27,3			3,20	20,0		
3,15	64,18			3,15	46,7					3,14	99,9
3,11	5,48							3,10	20,0		
3,06	37,84			3,06	43,6	3,05	40,0				
3,03	22,25	3,04	15,0	3,05	31,0						
2,93	33,44	2,93	100,0					2,93	100,0		
2,91	27,26	2,91	63,0								
2,83	18,63			2,82	21,0						
2,80	5,71	2,82	31,0	2,81	20,5						
2,68	5,06	2,68	16,0								
2,65	8,10					2,65	70,0				
2,55	11,77			2,55	29,5						
2,52	8,71			2,54	17,6						
2,48	4,62			2,48	11,2			2,47	70,0		
2,37	4,64					2,37	70,0				
2,33	6,62	2,33	11,0								
2,32	6,99	2,32	16,0								
2,30	2,95			2,31	10,2			2,28	40,0		
2,25	3,92	2,24	18,0					2,26	50,0		
2,23	15,22							2,23	50,0	2,22	59,4
2,10	2,50							2,12	40,0		
2,00	9,48					2,00	50,0	1,99	20,0		

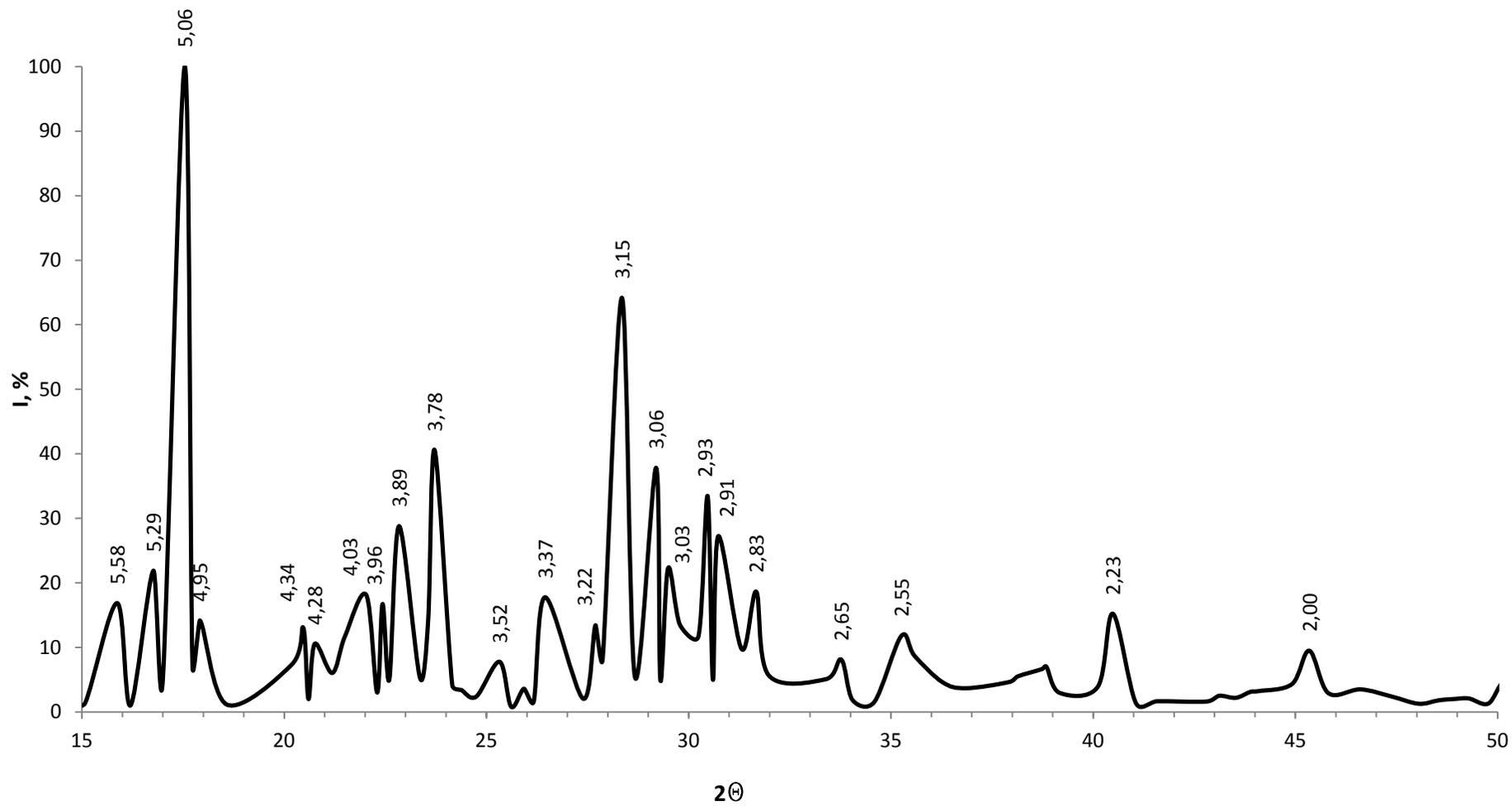


Рисунок 2.31 – Рентгенограмма образца марки 16:16:16 с МО = 1,5

Таблица 2.14 – Результаты рентгенофазового анализа образца марки 16:16:16 с МО = 1,7

Исследуемый образец 16:16:16 МО = 1,7		CO(NH ₂) ₂ ·NH ₄ Cl		(NH ₄) ₂ HPO ₄		(NH ₄ ,K)H ₂ PO ₄		(NH ₄ ,K) ₂ SO ₄		KCl	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
5,58	6,18			5,59	82,1						
5,28	4,02					5,24	90,0				
5,05	100,00			5,07	99,9			5,08	20,0		
4,95	5,09			4,96	63,6						
4,27	2,46	4,28	95,0								
4,13	4,07			3,14	39,4						
4,03	4,78	4,03	48,0	4,05	18,6						
3,96	3,97	3,96	65,0								
3,75	8,63			3,78	43,1	3,75	100,0				
3,44	1,32			3,44	16,2						
3,37	16,85			3,38	17,3						
3,22	4,49			3,23	40,8						
3,15	26,72			3,15	46,7					3,14	99,9
3,06	8,62	3,04	15,0	3,06	43,6	3,05	40,0	3,06	80,0		
2,93	7,42	2,93	100,0					2,93	100,0		
2,91	6,23	2,91	63,0								
2,82	4,47	2,82	31,0	2,82	21,0						
2,66	2,19					2,65	70,0				
2,54	3,88			2,54	17,6						
2,24	2,55	2,24	18,0					2,26	50,0		
2,23	5,14							2,23	50,0	2,22	59,4

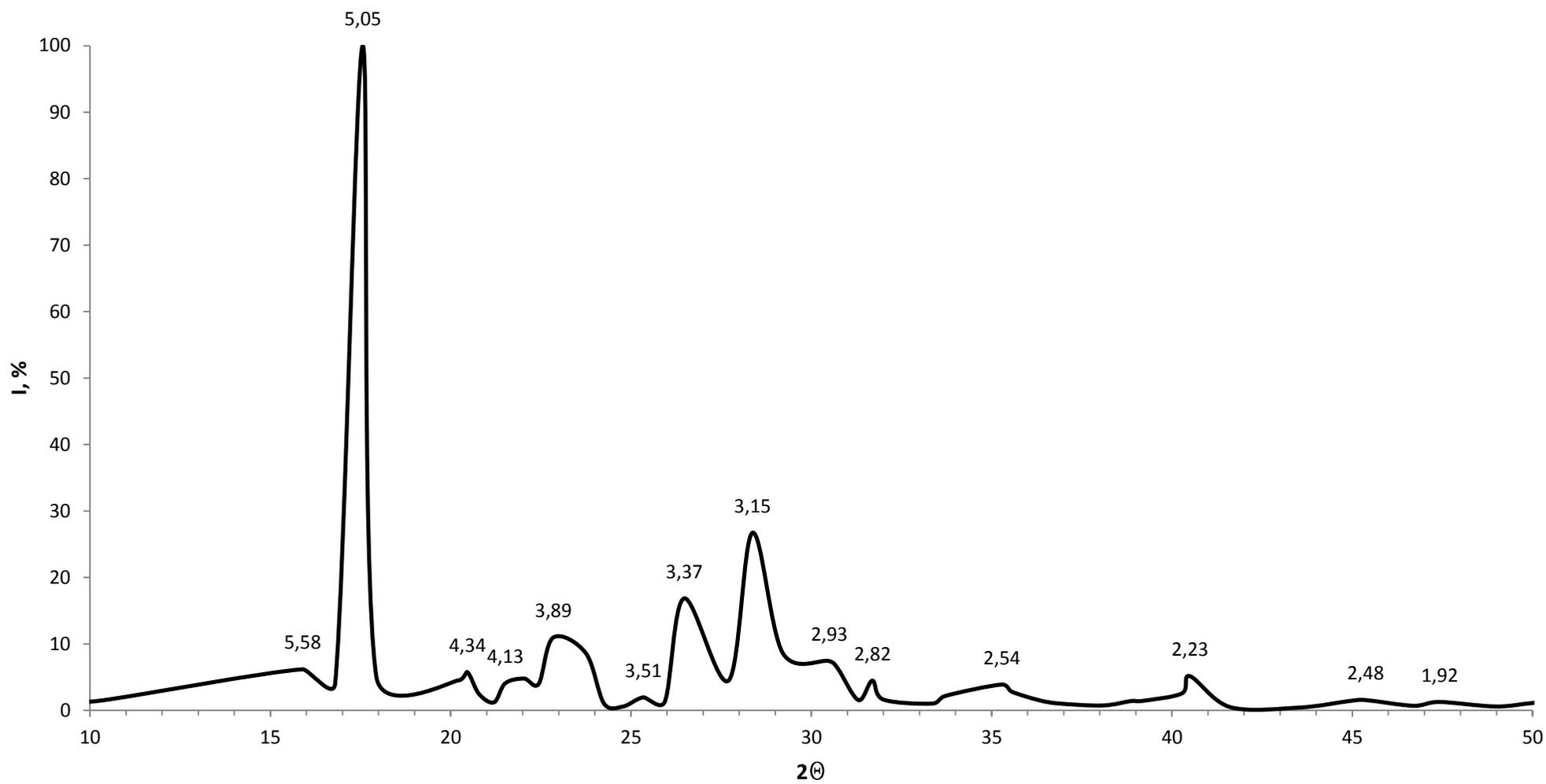


Рисунок 2.32 – Рентгенограмма образца марки 16:16:16 с МО = 1,7

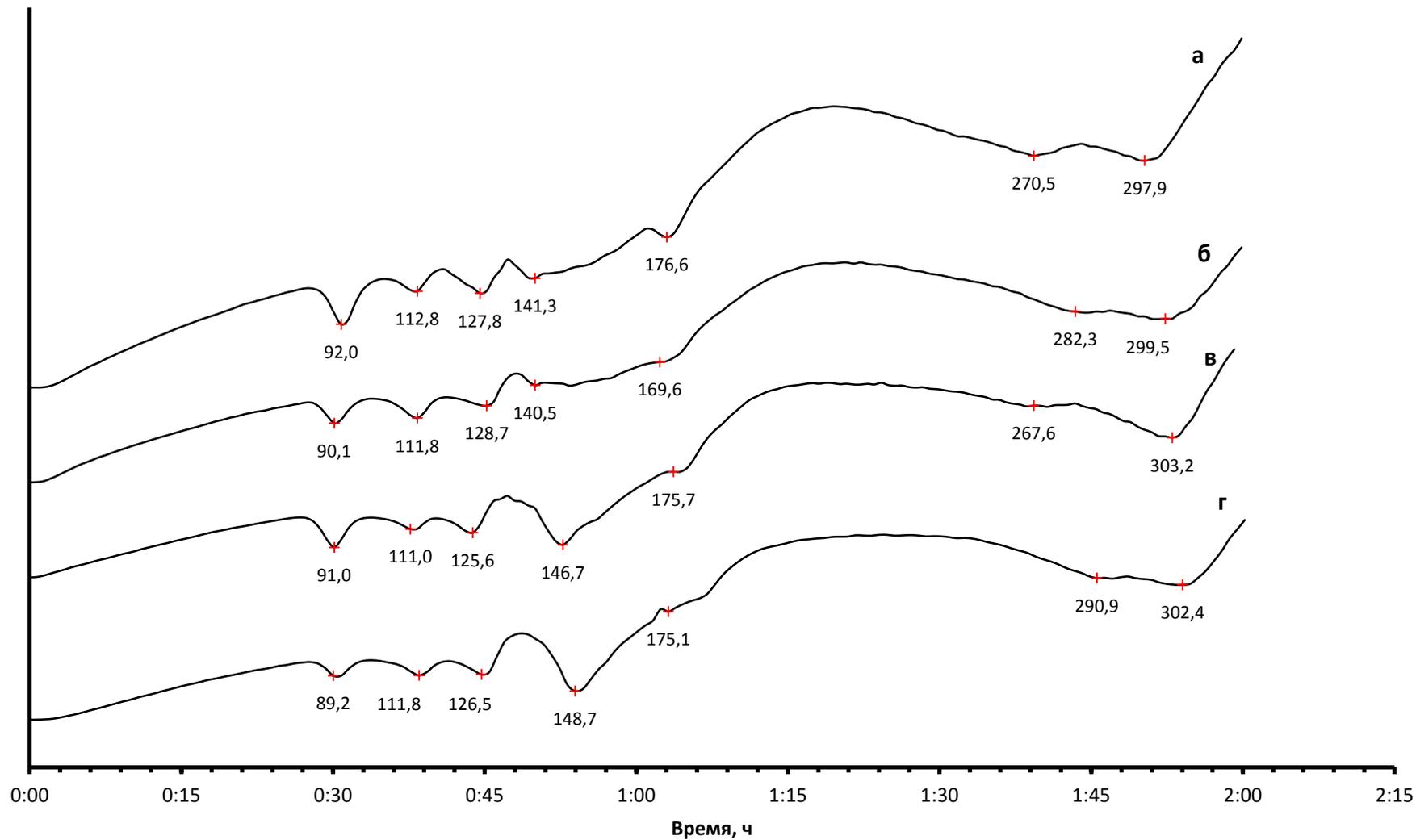


Рисунок 2.33 – Кривые дифференциально-термического анализа образцов марки 17:17:17 с различными МО:

а – МО = 1,1; б – МО = 1,3; в – МО = 1,6; г – МО = 1,7

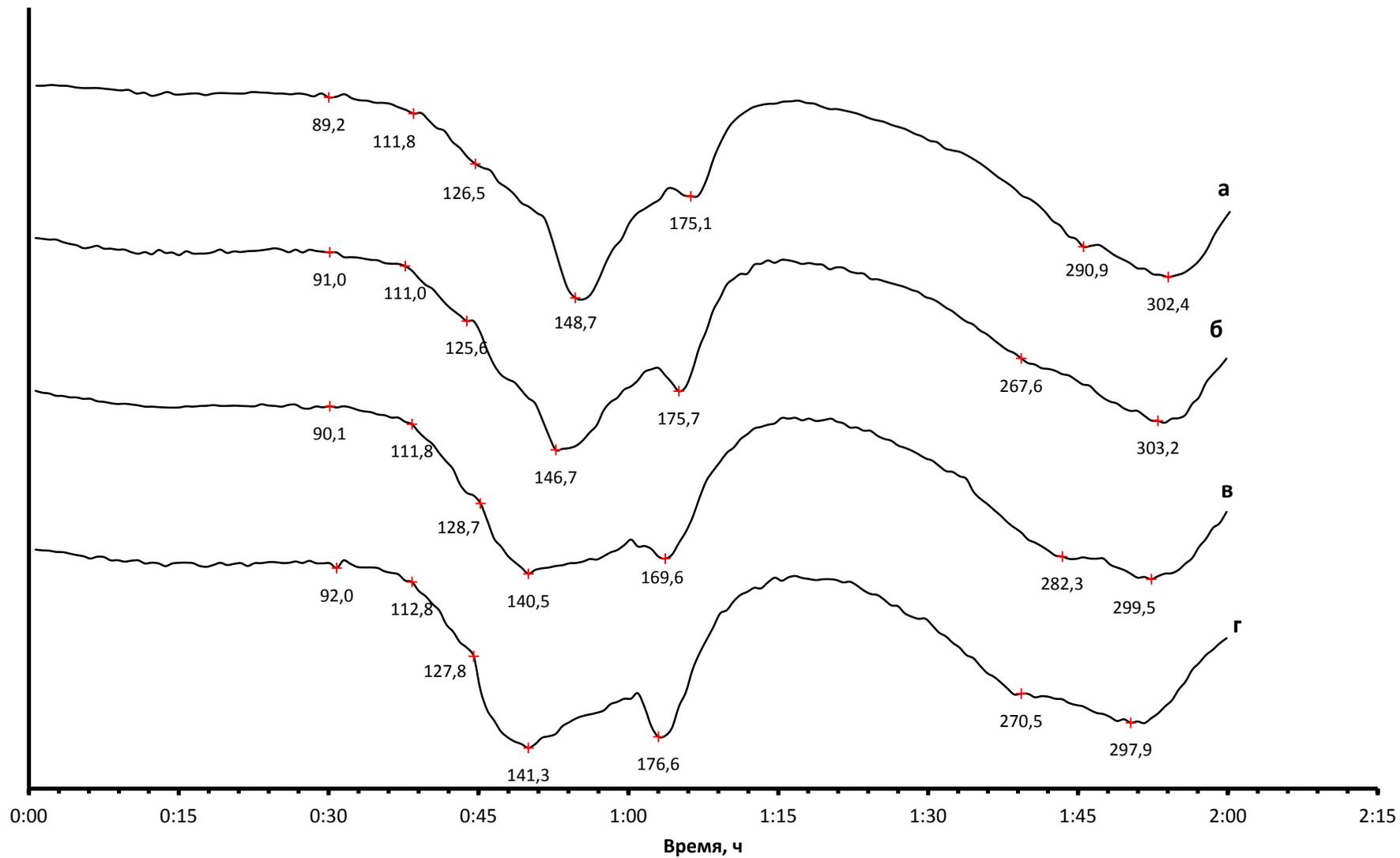


Рисунок 2.34 – Кривые дифференциально-гравиметрического анализа образцов марки 17:17:17 с различными МО:

а – МО = 1,0; б – МО = 1,3; в – МО = 1,6; г – МО = 1,7

2.2.2 Изучение слёживаемости уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений

Оценку слёживаемости проводят путём определения максимальной прочности слежавшегося в ходе испытания образца.

Существуют различные методы определения слёживаемости. В [69] представлены методы падающей иглы и метод с использованием плотномера. В обоих методах оценку слёживаемости производят по сопротивлению проникновения иглы в слой слежавшегося материала. Такие способы пригодны для определения слёживаемости однородного мелкозернистого материала. При определении слёживаемости гранулированных материалов можно воспользоваться методом с использованием ручной шаровой мельницы. Суть метода заключается в оценке степени дробления сформировавшихся цилиндрических брикетов.

В [70] определение слёживаемости производили следующим образом. Гранулированный образец необходимого гранулометрического состава засыпали в пресс-формы и выдерживали в термостате при заданных температуре (обычно 323 К) и давлении (30 кПа) в течение времени, необходимого для достижения постоянной прочности брикета. После охлаждения до комнатной температуры полученные брикеты испытывают на прочность при сжатии между двумя параллельными пластинами. Для этой цели могут быть использованы приборы МП-9С и ИПГ-1.

В данной работе определение слёживаемости осуществлялось при помощи климатической камеры BINDER KBF 115 при температуре 38⁰С и 46% относительной влажности воздуха (средняя гигроскопическая точка изучаемых продуктов) и специальных прессов, снабжённых тарированной пружиной. Нагрузка пружины на один образец составляла 16 кг/см². Продолжительность пребывания образцов в камере 4 часа и 2 часа при комнатных условиях. Слёживаемость определялась как среднее максимальное усилие на приборе МПС-3, необходимое для полного разрушения сформировавшегося

цилиндрического брикета, отнесённое к площади сечения этого брикета (размер брикета: диаметр 33 мм, высота 40 мм). На рисунке 2.35 представлены зависимости слёживаемости марок 16:16:16 и 17:17:17 от мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ в фосфатно-аммиачной пульпе.

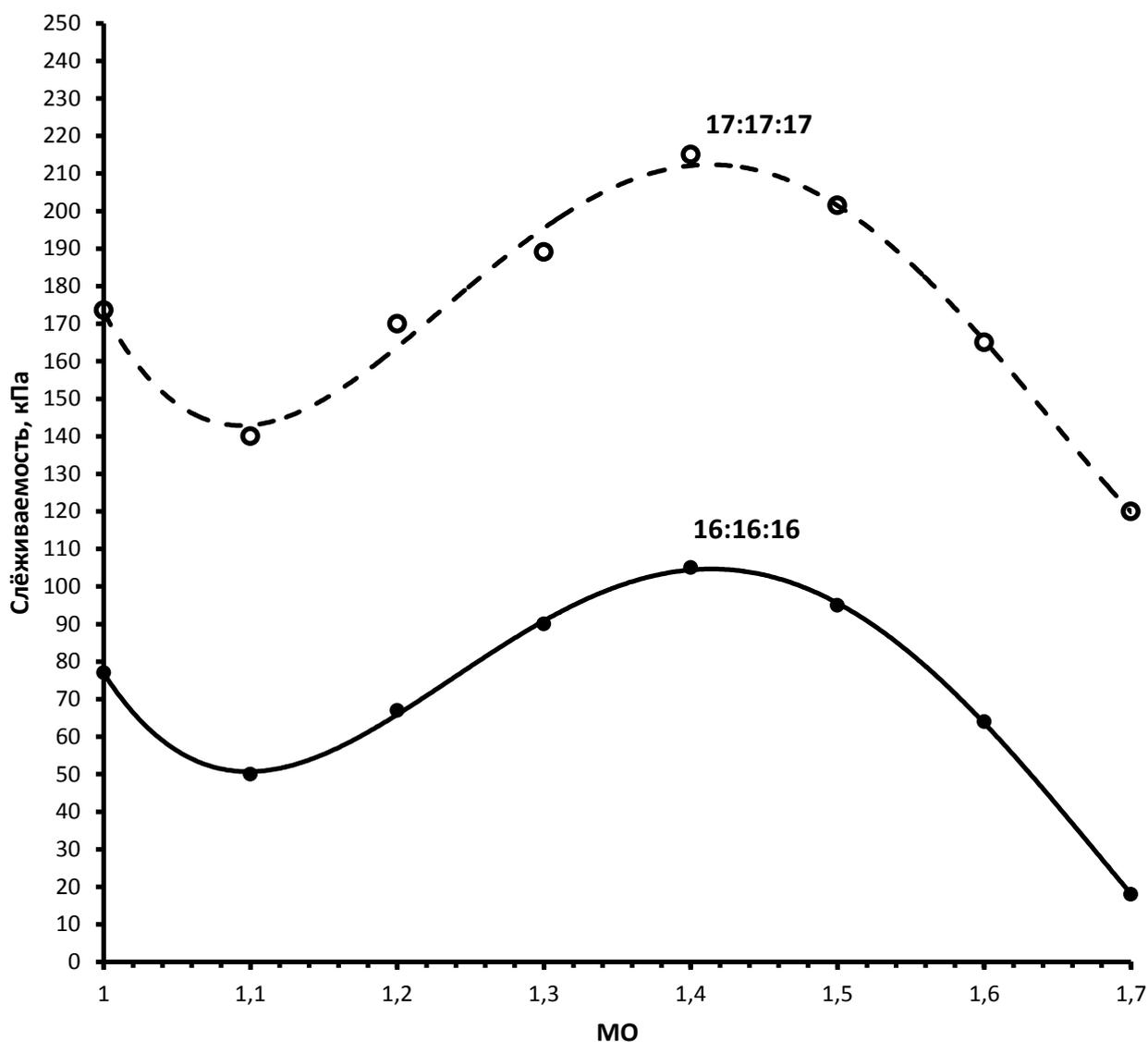


Рисунок 2.35 – Зависимость слёживаемости марок 16:16:16 и 17:17:17 от МО

Как видно из представленного графика минимум и максимум на кривых слёживаемости исследуемых марок соответствуют минимуму и максимуму на

кривых коэффициента гигроскопичности, что указывает на общность процессов гигроскопичности и слёживаемости. В соответствии с представленной ранее теорией о возникновении кристаллизационных контактов, можно предположить, что определяющим параметром является растворимость компонентов, входящих в состав продукта. Так, например, при увеличении растворимости и последующей кристаллизации образуются более прочные фазовые контакты между гранулами, что способствует увеличению слёживаемости. В процессе слёживаемости на поверхности гранул образуется плёнка метастабильного раствора, из которой происходит конденсация новой фазы с последующим образованием развитием фазовых контактов. Помимо этого, высокая растворимость способствует более быстрому проникновению воды внутрь гранулы, тем самым увеличивая значения коэффициента гигроскопичности.

2.2.3 Изучение статической прочности гранул уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений

Статическая прочность гранул P_C характеризуется величиной напряжения единичного зерна под действием одноосновного сжатия его между двумя параллельными плоскостями при медленном наращивании внешнего усилия, чтобы возникающие напряжения до определённой стадии могли релаксироваться за счёт пластических деформаций.

Для количественной оценки статической прочности гранул зернистых материалов предложено множество различных устройств с использованием манометрических, рычажно-весовых, пружинных и торсионных силоизмерителей [71].

Статическая прочность гранул P_C зависит от их способности к деформации следующим образом:

- 1) чем больше деформируемость гранул, тем выше их прочность. Увеличение влажности образца W , с одной стороны, приводит к ослаблению фазовых контактов между кристаллитами, образующими гранулу, а с другой – к увеличению деформируемости зёрен и, как следствие этого, к относительному повышению прочности гранул;
- 2) деформация гранул играет большую роль в процессах слёживания удобрений. Прочность образующихся агломератов тем больше, чем больше площадь касания двух индивидуальных гранул. В свою очередь площадь контакта зависит от приложенного давления и связанной с ним деформации гранул. Таким образом, для выяснения механизма слёживаемости удобрений необходимо знать деформируемость гранул;
- 3) характер и величина деформаций позволяют понять физико-химическую структуру гранулы.

Деформация ε гранул минеральных фосфорсодержащих удобрений обычно хорошо подчиняется закону Гука, хотя в большинстве случаев

деформация является не упругой, а пластической. Лишь при большой влажности или при относительно высоких значениях общей деформации ε зависимость

$$\varepsilon = f_1(F), \quad (3.1)$$

где F – усилие приложенное к грануле, представляется выпуклой кривой. В общем случае:

$$\varepsilon = aF^b, \quad (3.2)$$

где a, b – эмпирические коэффициенты.

Зависимость $P_C = f_2(\varepsilon)$ в большинстве случаев характеризуется вогнутой кривой и выражается уравнением:

$$P_C = m\varepsilon^n, \quad (3.3)$$

где m, n – эмпирические коэффициенты.

Зависимости $\varepsilon = f_3(W)$ и $P_C = f_4(W)$ имеют сложную полиэкстремальную синусоидальную форму. Объяснить сложный характер зависимостей довольно затруднительно. Можно предположить, что первый максимум характеризуется релаксацией внутренних напряжений в грануле в результате увеличения подвижности фазовых контактов. Дальнейшее увеличение влажности приводит к резкому снижению прочности и частичному растворению фазовых контактов. Это соответствует появлению первого минимума. Второй максимум отражает завершение образования адсорбционного монослоя воды и релаксационного напряжения структуры, второй минимум характеризует усадку гранулы под влиянием возникающих капиллярных сил на появляющихся микроменисках. С исчезновением их при полном насыщении под действием упругих сил структура вновь расширяется до исходного состояния.

Зависимость $P_C = f_4(W)$ имеет такой же полиэкстремальный характер, что и зависимость $\varepsilon = f_3(W)$, с той лишь разницей, что максимум на кривой f_3 соответствует минимуму на кривой f_4 и наоборот. Важно отметить, что полиэкстремальный характер функции f_4 наблюдается лишь при условии $\varepsilon =$

const, в противном случае минимумы на кривой не проявляются, а процессы релаксации напряжений и капиллярного сжатия характеризуются лишь небольшими перегибами на кривой [72].

В данной работе определение статической прочности осуществлялось в соответствии с [73] на приборе ИПГ-1М для гранул со средним диаметром 3,5 мм. На рисунке 2.36 представлена зависимость статической прочности гранул для марок 16:16:16 и 17:17:17 в зависимости от МО. Из представленных данных видно, что статические прочности обеих марок имеют прямолинейную зависимость и практически параллельны друг другу.

Сравнивая значения статической прочности гранул для марок 16:16:16 и 17:17:17 можно сделать вывод, что значительное влияние на прочность имеет содержание карбамида в продукте – чем выше содержание карбамида в продукте, тем ниже статическая прочность гранул. Прямолинейный характер изменения статической прочности можно объяснить прямолинейным изменением содержания карбамида в продукте в зависимости от МО.

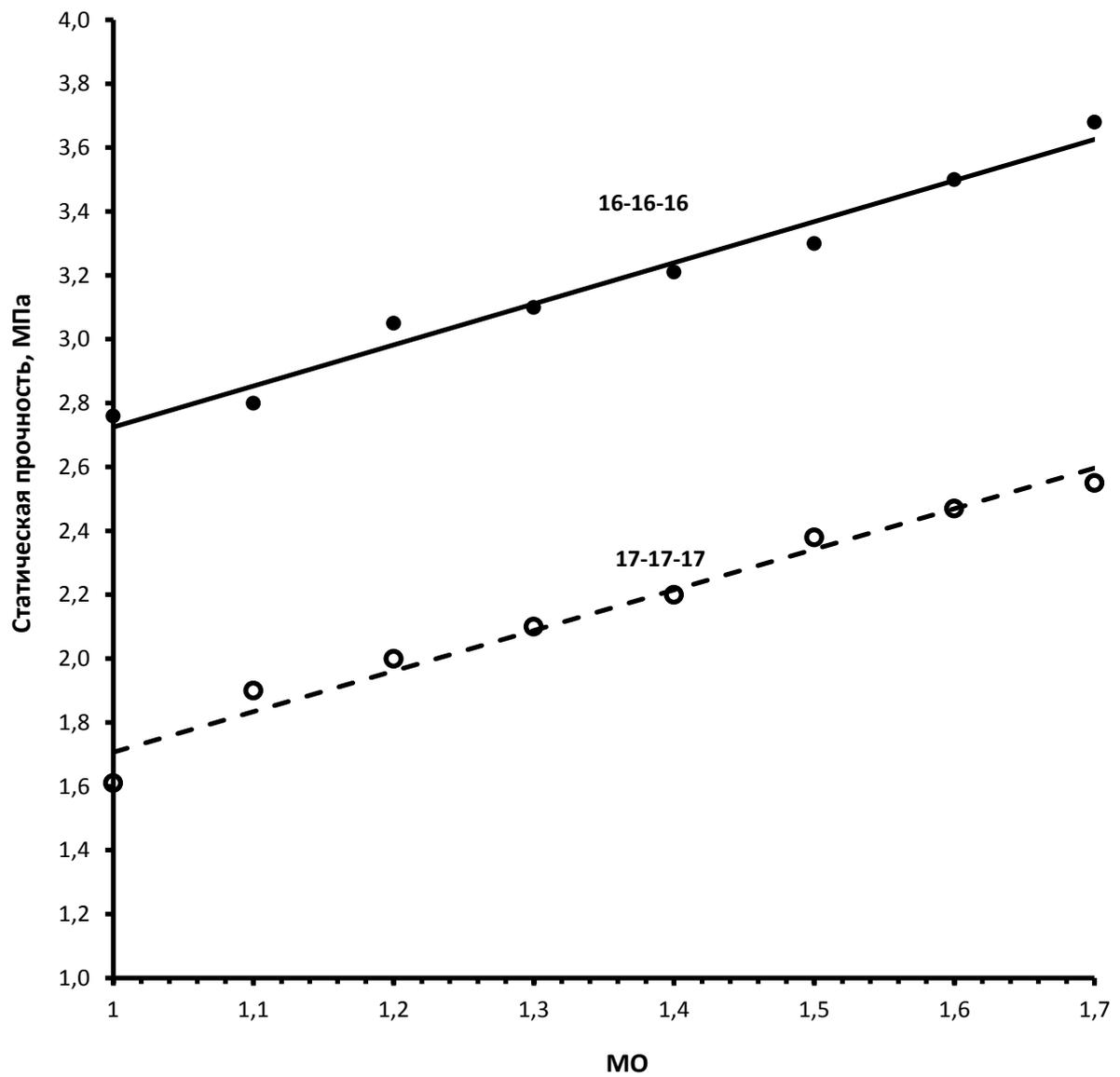


Рисунок 2.36 – Зависимость статической прочности гранул марок 16:16:16 и 17:17:17 от MO

2.3 Свойства и особенности получения карбамидсодержащих NPK-удобрений на основе экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау

Развитие современной промышленности фосфорных минеральных удобрений осуществляется таким образом, что требует вовлечения в переработку всех доступных видов фосфатного сырья. В настоящее время наилучшим видом фосфорного сырья являются апатиты хибинского месторождения, расположенного на Кольском полуострове. Однако для ряда предприятий южной части России, а также стран Средней Азии транспортировка апатитового концентрата приводит к увеличению капитальных затрат.

В связи с этим целесообразным выглядит переработка руд бассейна Каратау, среди которых наиболее перспективным является месторождение Коксу. В соответствии со СТ ТОО 38515646-003-2007 состав фосфорита Каратау месторождения Коксу следующий: P_2O_5 – не менее 24,5%, MgO – не более 2,8%, R_2O_3 – не более 3,0%, CO_2 – не более 8,0%.

Бассейн Каратау является крупнейшим в мире месторождением микрозернистых фосфоритов. Фосфориты Каратау относятся к группе пластовых микрозернистых и мелкозернистых фосфоритов осадочного происхождения и представляют собой плотные, крепкие плитчатые, иногда массивные, породы от серого, тёмно-серого до черного цвета. Среднее содержание основного компонента P_2O_5 в рудах месторождений бассейна Каратау колеблется в пределах 15÷30%, а также они характеризуются относительно повышенным содержанием железа, магния, кальция, щелочных металлов. Но при этом их отличительной чертой является малое содержание экологически вредных примесей, таких как кадмий, уран, ртуть, иттрий и другие. Так же к положительным свойствам месторождений фосфоритов

Каратау следует отнести сравнительно малое содержание в них органического углерода.

Преимущества фосфоритов Каратау:

- 1) имеет уровень радиоактивности в $4\div 15$ раз ниже, чем установленные нормами радиационной безопасности Марокканский, Сирийский, Африканский, Иорданский фосфориты;
- 2) содержит меньше элементов высокой токсичности по сравнению с сырьём африканского и ближневосточного происхождения: кадмия – в $3,2\div 22$ раза, ртути и свинца – в 5 раз, фтора и кобальта – в 1,5 раза;
- 3) руда Каратау, при экстракции из неё фосфорной кислоты не образует стойкой пены, что позволяет использовать руду более тонкого помола и увеличить её реакционную способность;
- 4) за счёт возможности более мелкого помола и реакционных свойств руда Каратау разлагается серной кислотой в течении $15\div 20$ мин;
- 5) руда Каратау менее твёрдая, чем руда африканского и ближневосточного происхождения, что позволяет сократить время размола и затраты на электроэнергию

В настоящее время на территории бассейна Каратау выявлено и разведано более 45 месторождений и рудопроявлений фосфоритовых руд с общими прогнозными запасами порядка 13,7 млрд. т руды [74].

Присутствие большого количества примесей соединений магния, железа, алюминия, кремния и фтора значительно осложняют процесс переработки фосфоритов в минеральные удобрения. Так становится затруднительной упаривание экстракционной фосфорной кислоты, полученной из фосфоритов Каратау, без предварительной очистки от примесей, что пока не нашло широкого промышленного применения. Переработка кислот и пульп из фосфоритов Каратау без предварительной очистки приводит к забивке элементов трубопроводов и аппаратуры, а также к увеличению расходных коэффициентов реагентов. Наличие примесей, прежде всего соединений

магния, значительно ухудшает способность кислот из фосфоритов Каратау к упариванию, что также ограничивает их возможности при переработке в удобрения. При температуре более 80 °С происходит разложение кремнефторида магния с образованием мелкодисперсных кристаллов фторида магния. Вязкость кислоты при этом возрастает, а при охлаждении кислота и вовсе может утратить подвижность. Таким образом, процесс упаривания фосфорных кислот из фосфоритов Каратау осуществляется, как правило, до концентрации P_2O_5 не выше 34÷37% [75].

При нейтрализации такой кислоты аммиаком получают пульпы фосфатов аммония представляющие собой сложные структурированные жидкости. Прочность структур определяется реологическими свойствами, поэтому основным оценочным понятием является вязкость [76, 77].

Для упаривания фосфатно-аммиачных пульп из фосфоритов Каратау в работе [78] была предложена схема выпарной установки под вакуумом. Отличительной особенностью такой схемы является наличие подъёмной трубы над выносной греющей камерой, обеспечивающей парообразование вне трубок греющей камеры, что способствует предупреждению инкрустации поверхности нагрева. Результаты испытаний этой установки показали возможность упарки пульпы до влажности 28÷30%. При влажности 18÷20% упарка пульпы значительно осложняется из-за увеличения её вязкости.

В работе [79] нейтрализованную аммофосную пульпу до pH 5,0÷5,5, полученную из неупаренной экстракционной фосфорной кислоты, подавали на быстро вращающийся диск распылительной сушилки и диспергировали в токе горячих топочных газов (550÷600°С), поступающих из топки параллельно высушиваемому материалу. При грануляции порошковидный продукт из распылительной сушилки и ретур от рассева высушенных гранул смачиваются до 11÷13% влаги аммофосной пульпой. Достоинством такой схемы является низкая ретурность. Однако распылительные сушилки громоздки, съём влаги при сушке аммофоса, продукта относительно термостойкого, не превышает 10÷12

кг с 1 м³ объёма в час. К тому же при строительстве завода в районе с холодной зимой для сушилок следует предусматривать большие объёмы зданий.

Другой способ переработки фосфорных кислот из фосфоритов Каратау предложен в работах [80-83]. Он заключается в частичной нейтрализации фосфорной кислоты до мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]=0,40\div 0,55$, упаривании полученной пульпы до требуемой влажности и последующей её доаммонизации. В результате проведенных авторами исследований установлено, что при таком мольном отношении растворимость соединений, входящих в состав твёрдой фазы, максимальна, благодаря чему пульпа обладает минимальной вязкостью. При $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ менее 0,50 в процессе упаривания происходит удаление фтора в газовую фазу, что может привести к сильной коррозии оборудования. При $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$, равном 0,50 и более, фтор связывается в нерастворимые соли и его унос в газовую фазу существенно сокращается, однако при этом происходит выделение в твёрдую фазу моноаммонийфосфата, что приводит к повышению вязкости пульпы. Выбор наиболее оптимального $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ для первого этапа аммонизации фосфорной кислоты определяется на основе технико-экономических показателей конкретного технологического процесса.

2.3.1 Реологические свойства кислых фосфатно-аммиачных пульп, полученных на основе переработки фосфоритов Каратау

Для проведения исследований использовалась ЭФК, полученная сернокислотным дигидратным способом путём разложения фосфоритов Каратау из месторождения Коксу. Содержание P_2O_5 и примесей в экстракционной фосфорной кислоте составляло (% масс.): P_2O_5 26,97, CaO 0,24, MgO 1,02, Al_2O_3 1,31, Fe_2O_3 0,95, F 1,19, SO_3 1,85, SiO_2 0,48, твёрдые вещества 4,20.

На рисунке 2.37 представлена зависимость МО от значения pH 10%-ого раствора фосфатно-аммиачной пульпы, полученной на основе ЭФК из ФКМК. Наличие примесей фтора и магния в ЭФК приводит к увеличению значений pH кислоты и соответствующих пульп, полученных на её основе [83].

На основании данных приведённых выше работ было принято решение, что целесообразно производить упарку кислой фосфатно-аммиачной пульпы при $[NH_3]:[H_3PO_4] = 0,5$ (pH = 2,35÷2,45), так как это позволяет избежать перехода фтористых соединений в газовую фазу и предотвратить коррозию оборудования.

Определение влажности пульпы в процессе упаривания осуществляли весовым методом с использованием порохрома в сушильном шкафу без вентиляции при температуре 105°C.

Плотность пульпы определяли пикнометрическим методом.

Вязкость пульпы определяли при помощи ротационного вискозиметра HAAKE VT 74 Plus.

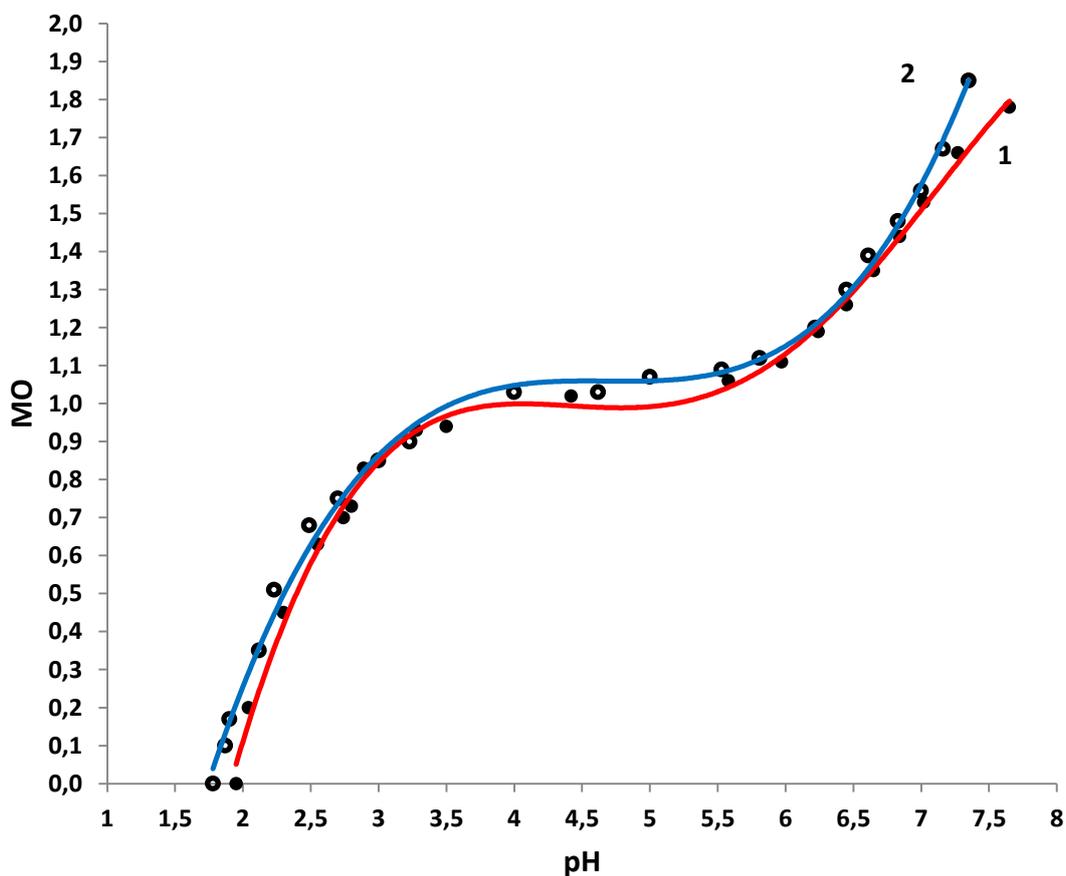


Рисунок 2.37 – Зависимость МО от pH 10%-го раствора пульпы: 1 (●) – ЭФК дигидратная неупаренная из фосфоритов Каратау (месторождение Коксу), 2 (○) – ЭФК дигидратная упаренная из хибинского апатитового концентрата

В результате построена номограмма (рисунок 2.38) для определения плотности и вязкости фосфатно-аммиачных пульп, полученных на основе неупаренной дигидратной ЭФК из ФКМК, при $МО = 0,5$ в зависимости от влажности и температуры.

Из производственного опыта известно, что пульпы вязкостью более 40 сПз с трудом транспортируются и перерабатываются. В связи с этим представляется целесообразным упаривание кислой пульпы с $МО = 0,5$ до влажности 20÷21%, что, исходя из номограммы, соответствует вязкости 30÷35 сПз.

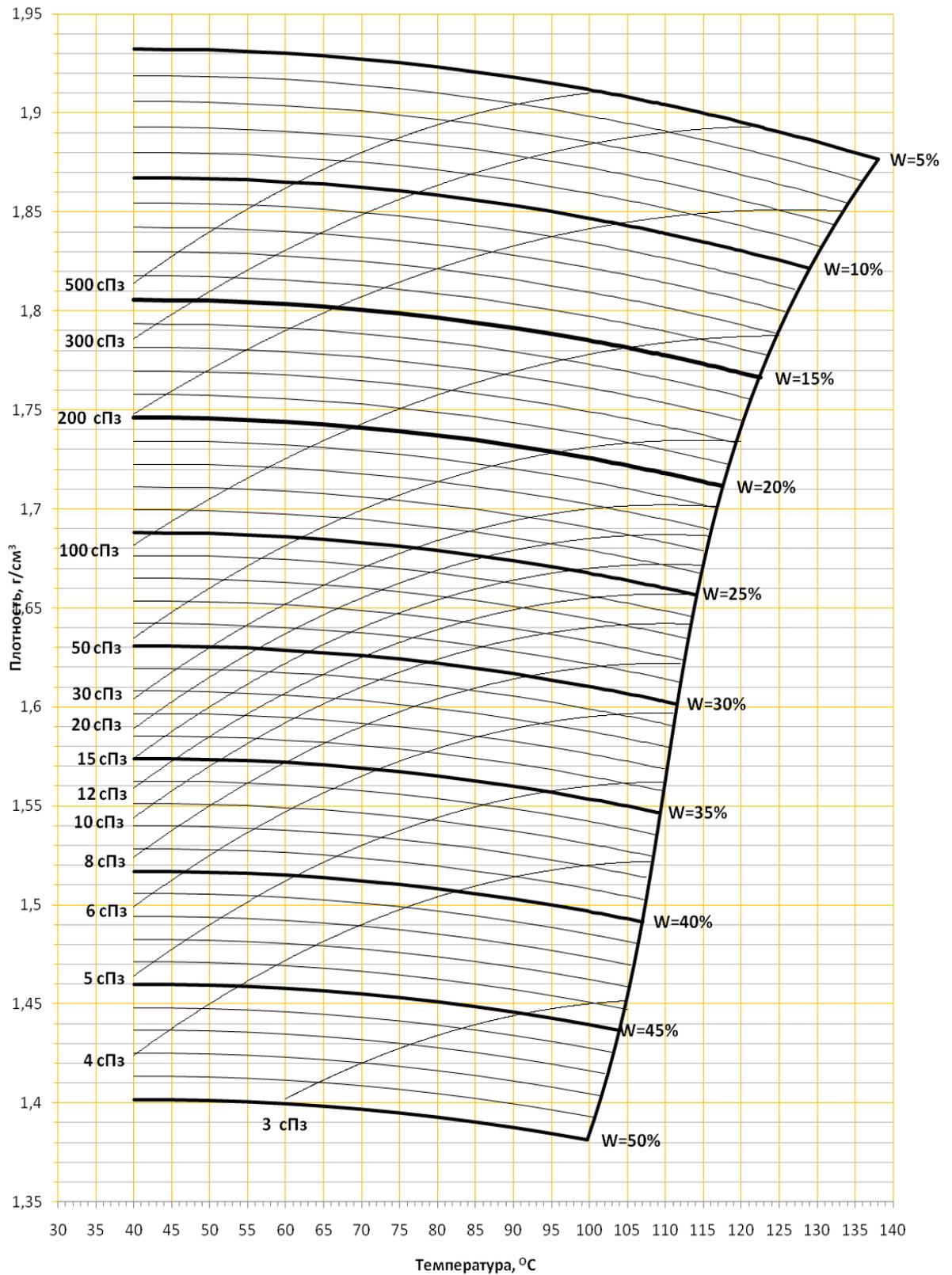


Рисунок 2.38 – Номограмма для определения плотности и вязкости фосфатно-аммиачных пульп, полученных на основе неупаренной дигидратной ЭФК из фосфоритов Каратау при $MO = 0,5$ в зависимости от влажности и температуры

2.3.2 Свойства уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений

Изучение физико-химических и структурно-механических свойств карбамидсодержащих NPK-удобрений на основе ЭФК из ФКМК осуществляли на примере марок 15:15:15 и 16:16:16 при значениях МО от 1,0 до 1,7.

ЭФК разбавляли водой, состав которой представлен выше, нейтрализовали газообразным аммиаком до заданного значения МО, которое определяли по значению рН 10%-го водного раствора. Далее в полученную пульпу вводили сульфат аммония (квалификация «х.ч.»), измельченный карбамид (марка А) и хлористый калий (флотационный, содержание 61,09% K_2O) в количестве необходимом для получения заданной марки. Температуры пульпы во время ввода компонентов составляла от 60 до 80⁰С. Полученные гранулы высушивались в сушильном шкафу при температуре 65⁰С до остаточной влажности 0,6÷0,9%.

В таблицах 2.15 и 2.16 представлены результаты расчёта расходных коэффициентов марок 15:15:15 и 16:16:16 в зависимости от МО. В таблицах 2.17 и 2.18 представлены результаты анализа.

Таблица 2.15 – Расходные коэффициенты исходных компонентов
получения марки 15:15:15

Мольное отношение в фосфатно-аммиачной пульпе $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$	ЭФК	Карбамид	Хлористый калий	Сульфат аммония
1,0	0,533	0,111	0,242	0,323
1,1	0,533	0,104	0,242	0,327
1,2	0,533	0,098	0,242	0,331
1,3	0,533	0,091	0,242	0,335
1,4	0,533	0,084	0,242	0,339
1,5	0,533	0,077	0,242	0,343
1,6	0,533	0,070	0,242	0,347
1,7	0,533	0,063	0,242	0,351

Таблица 2.16 – Расходные коэффициенты исходных компонентов
получения марки 16:16:16

Мольное отношение в фосфатно-аммиачной пульпе $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$	ЭФК	Карбамид	Хлористый калий	Сульфат аммония
1,0	0,568	0,175	0,258	0,222
1,1	0,568	0,167	0,258	0,226
1,2	0,568	0,160	0,258	0,231
1,3	0,568	0,153	0,258	0,235
1,4	0,568	0,145	0,258	0,239
1,5	0,568	0,138	0,258	0,243
1,6	0,568	0,131	0,258	0,248
1,7	0,568	0,123	0,258	0,252

Таблица 2.17 – Результаты анализа образцов марки 15:15:15

Мольное отношение в фосфатно-аммиачной пульпе $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$	Химический анализ, % масс.				
	N (общий)	N (аммиачный)	P_2O_5	K_2O	H_2O
1,0	14,99	10,07	14,96	15,04	0,78
1,1	14,59	10,18	14,69	15,79	0,63
1,2	15,17	10,29	14,88	15,47	0,67
1,4	15,46	11,67	14,89	15,29	0,61
1,6	15,09	12,02	14,63	15,48	0,68
1,7	15,20	12,60	15,01	14,92	0,71

Таблица 2.18 – Результаты анализа образцов марки 16:16:16

Мольное отношение в фосфатно-аммиачной пульпе $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$	Химический анализ, % масс.				
	N (общий)	N (аммиачный)	P_2O_5	K_2O	H_2O
1,0	15,96	8,26	15,94	16,58	0,70
1,1	16,32	8,59	15,89	16,65	0,78
1,2	15,29	9,17	16,02	16,89	0,62
1,4	15,52	9,62	16,20	16,44	0,77
1,6	15,79	10,21	16,30	16,38	0,67
1,7	16,19	11,03	16,08	16,50	0,78

Гигроскопические свойства марок 15:15:15 и 16:16:16 оценивали путём определения K . Измерение K осуществляли в динамических условиях при помощи климатической камеры с внутренней циркуляцией BINDER KBF 115 при температуре 25^oC и 80% относительной влажности воздуха (условия максимальной летней климатической нормы) для гранул диаметром 3÷4 мм.

Так же осуществлялось изучение свойств порошкообразных образцов. Для этого гранулы измельчались, и из них выделялся мелкозернистый порошок с размером частиц 0,25÷0,50 мм, который в дальнейшем высушивался при 65^oC до постоянной массы.

Образцы гранул массой 3,50±0,01 г или порошка массой 0,77±0,01 равномерно распределялись в чашке диаметром 50 мм и высотой 10 мм в один слой. Число параллельных проб для гранул – 6, для порошков – 8.

На рисунках 2.39 и 2.40 представлены результаты изучения зависимости K марок 15:15:15 и 16:16:16 от МО.

Определение слёживаемости осуществлялось при помощи климатической камеры BINDER KBF 115 при температуре 45^oC и 40% относительной влажности воздуха (средняя гигроскопическая точка изучаемых продуктов) и специальных прессов, снабжённых тарированной пружиной. Нагрузка пружины на один образец составляла 28 кг/см². Продолжительность пребывания образцов в камере 6 часов и 2 часа при комнатных условиях. Слёживаемость определялась как среднее максимальное усилие на приборе МПС-3, необходимое для полного разрушения сформировавшегося цилиндрического брикета, отнесённое к площади сечения этого брикета (размер брикета: диаметр 33 мм, высота 40 мм). На рисунке 2.41 представлены зависимости слёживаемости марок 15:15:15 и 16:16:16 от МО.

Как видно из представленных рисунков зависимости K и слёживаемости от МО, так же как и в случае с марками 16:16:16 и 17:17:17, приготовленной на основе ЭФК из ХАК, имеют полиэкстремальный характер.

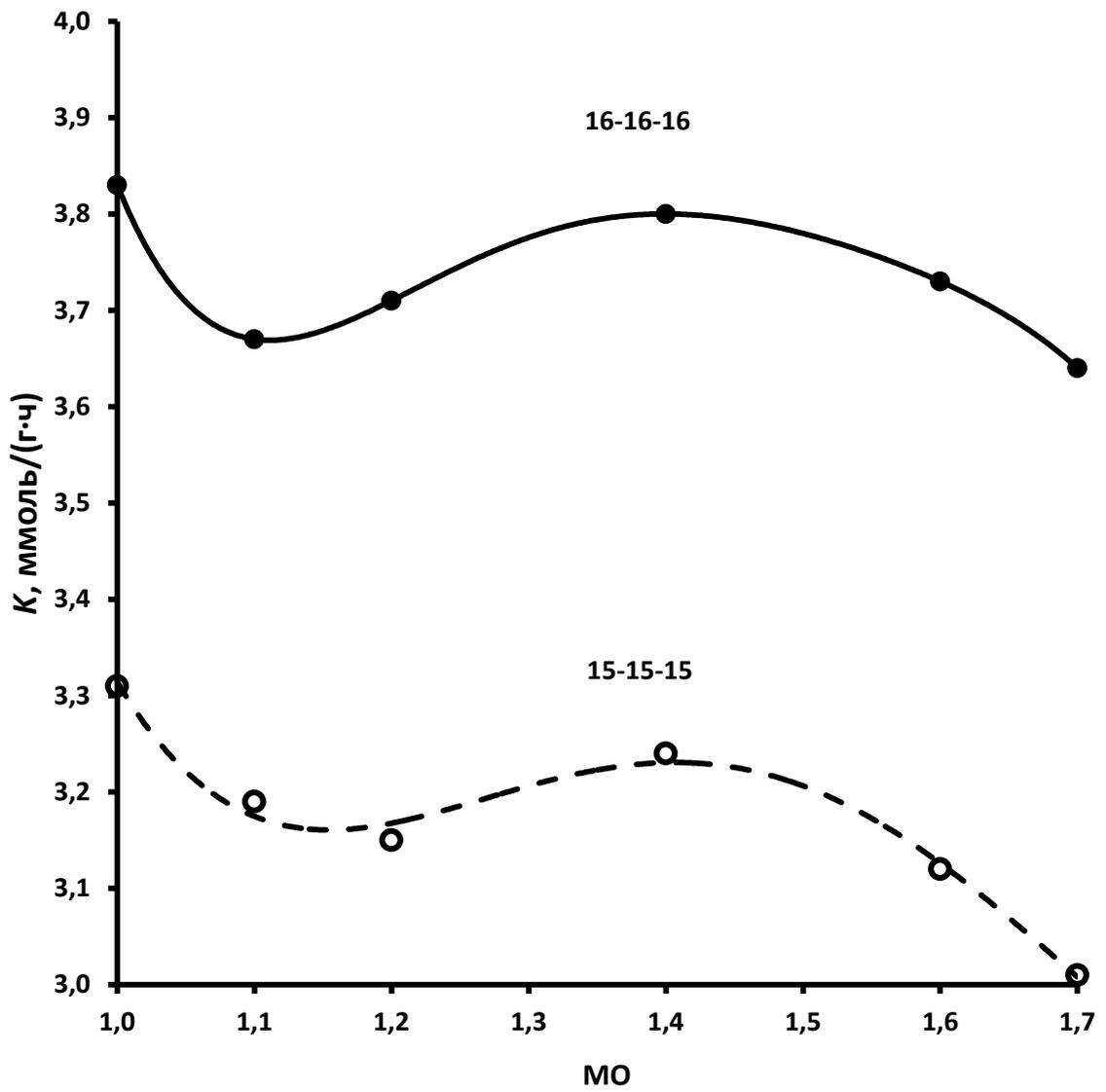


Рисунок 2.39 – Зависимость K гранул марок 15:15:15 и 16:16:16 от MO

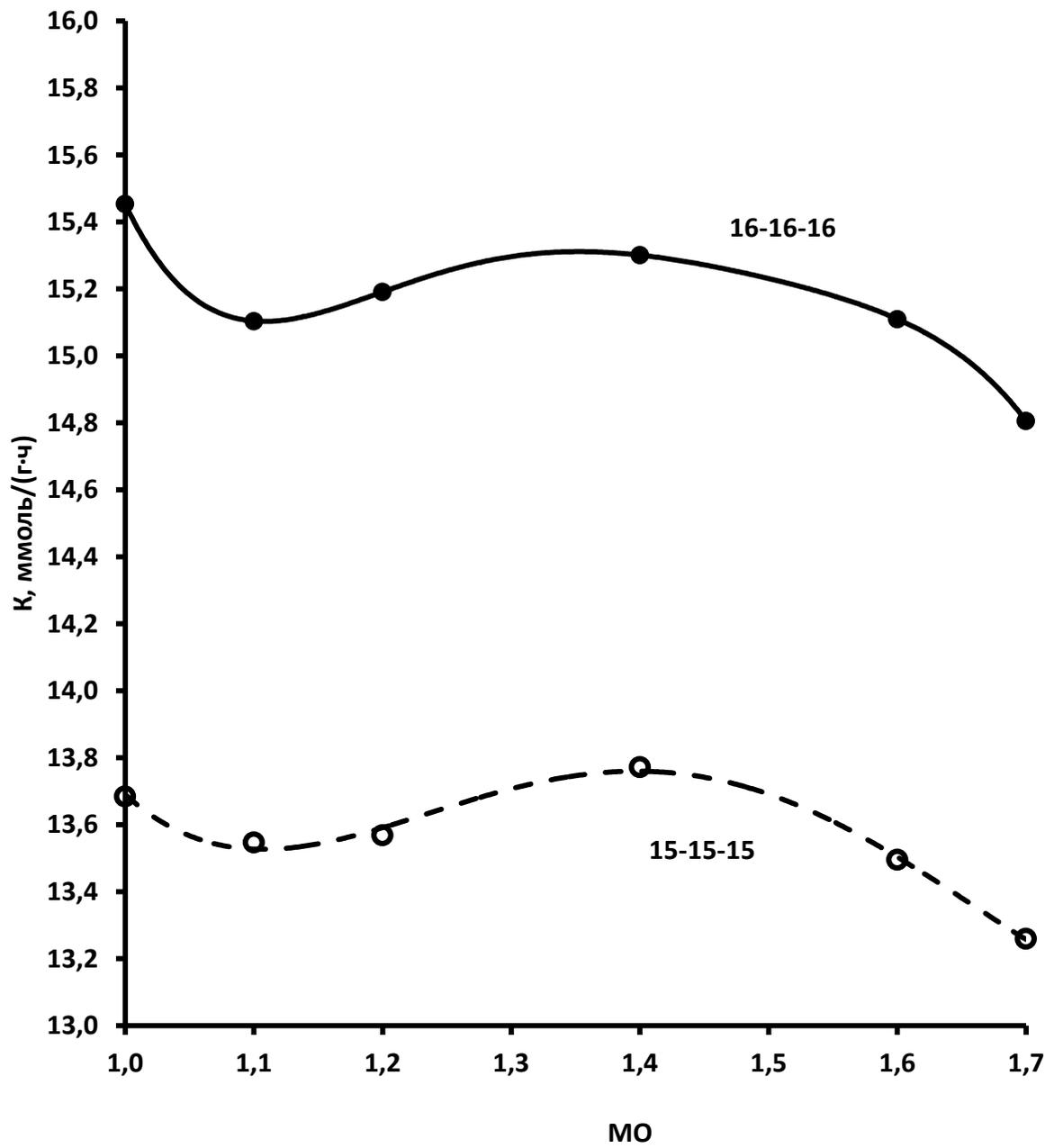


Рисунок 2.40 – Зависимость K порошков марки 15:15:15 и 16:16:16 от MO

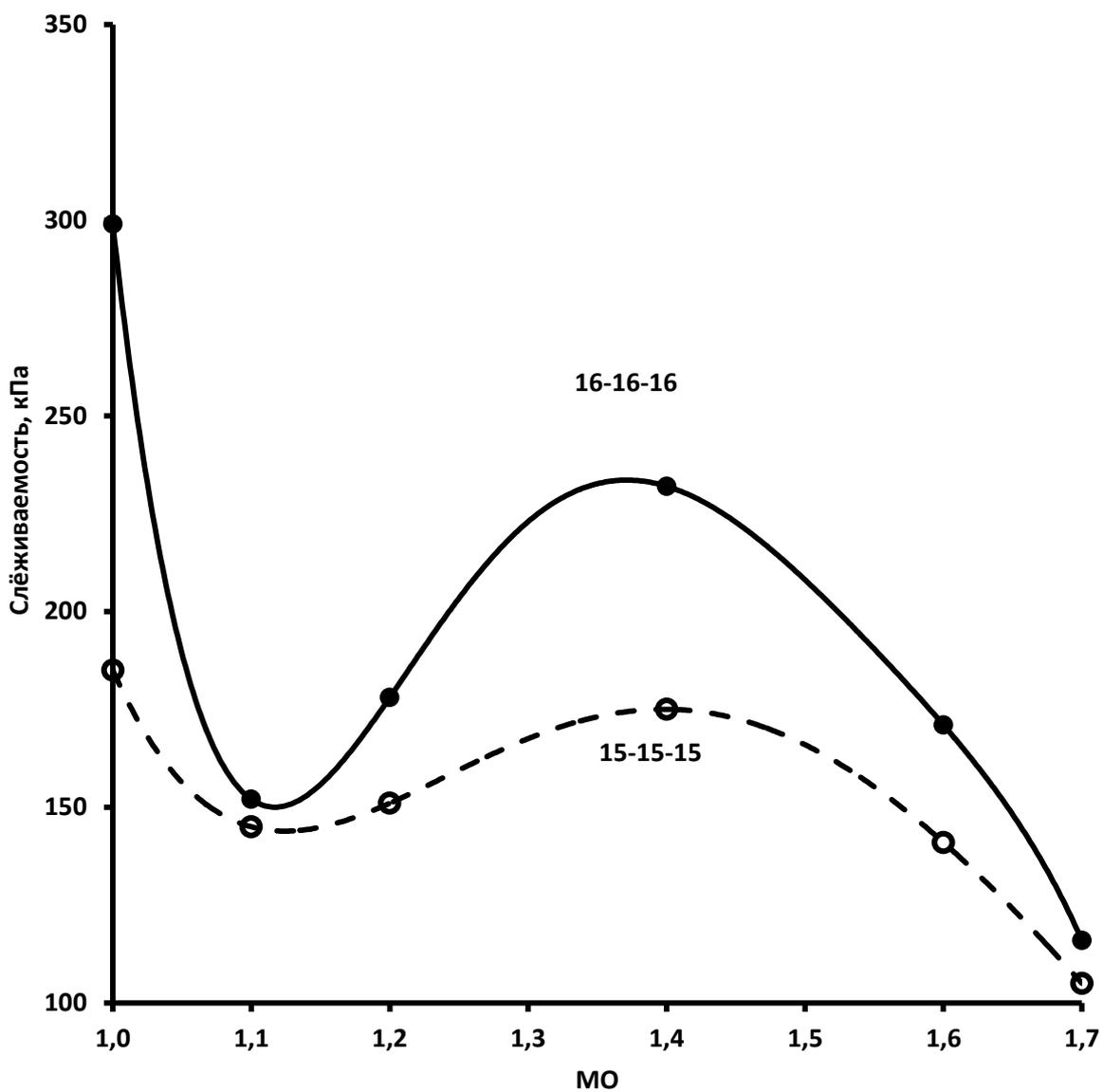


Рисунок 2.41– Зависимость слёживаемости марки 15:15:15 и 16:16:16 от MO

Определение статической прочности осуществлялось в соответствии с [73] на приборе ИПГ-1М для гранул со средним диаметром 3,5 мм. На рисунке 2.42 представлена зависимость статической прочности гранул для марок 15:15:15 и 16:16:16 в зависимости от МО. Из представленных данных видно, что статические прочности обеих марок имеют прямолинейную зависимость.

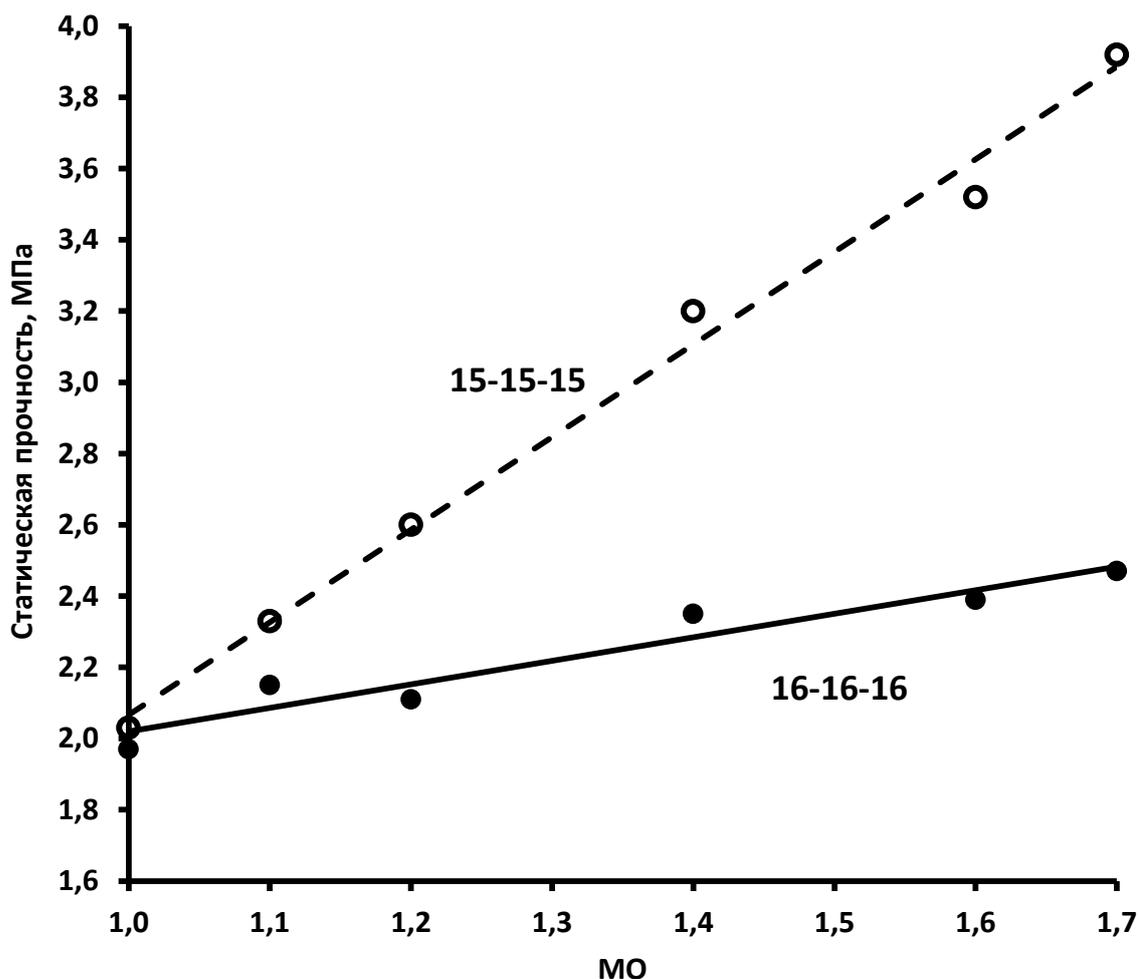


Рисунок 2.42 – Зависимость статической прочности гранул марки 15:15:15 и 16:16:16 от МО

2.4 Свойства уравновешенных марок NPK-удобрений, кондиционированных неорганическими соединениями

Одним из способов улучшения физико-химических и структурно-механических свойств гранулированных продуктов является их кондиционирование различными веществами. Под кондиционированием следует понимать технологические приёмы, направленные на улучшение качества продукта, то есть доведения его до товарных кондиций. В частности, поверхностное модифицирование (опудривание и омасливание) и использование добавок неорганических соединений, направленных на изменение структуры гранулы, являются частными случаями кондиционирования. Последний способ, названный И.М. Кувшинниковым «управляемым структурообразованием» является наиболее эффективным по сравнению с другими способами. Так в работе [84] показано, что введение добавок различных неорганических соединений ($MgSO_4$, MgO , $FeCl_3$, $Al(NO_3)_3$ и других) на стадии гранулирования нитроаммофоски способствует снижению гигроскопичности, слёживаемости и увеличению статической прочности гранул. Присутствие добавок $Mg(NO_3)_2$, $(NH_4)_2SO_4$, $NH_4H_2PO_4$ и других соединений в составе аммиачной селитры позволяет расширить интервал требуемого модификационного превращения и получить более прочные гранулы, однако, при этом наблюдается снижение гигроскопической точки [85]. Введение магнийсодержащей добавки при производстве удобрительного диаммонийфосфата способствует увеличению статической прочности гранул и снижению их слёживаемости [90]. Введение добавки K_2SO_4 и MgO при производстве приллированного карбамида позволяет получать более плотные и прочные гранулы [91]. Введение добавки трикальцийфосфата в процессе получения простого суперфосфата позволяет ликвидировать потери фтора на стадии складского вызревания монокальцийфосфата и повысить содержание усвояемого P_2O_5 в готовом продукте [92].

Однако далеко не всегда присутствие неорганических соединений в виде добавок или примесей положительно влияет на качество продукта. В работе [93] показано, что присутствие соединений фтора в составе удобрительного диаммонийфосфата приводит к снижению прочности гранул, увеличению гигроскопичности, слёживаемости и пылимости.

Таким образом, можно сделать вывод, что процесс кондиционирования неорганическими соединениями носит избирательный характер и определяется большим количеством факторов: природой добавки и продукта, способом его ввода, особенностями технологических процессов, особенностями протекающих реакций и другими.

Попытка обосновать процесс кондиционирования неорганическими соединениями гранулированных удобрений была предпринята И.М. Кувшинниковым [94]. По его мнению эффект кондиционирования достигается торможением объёмно-диффузионных потоков путём торможения движения дислокаций и предотвращения их выхода на поверхность кристаллических блоков в процессе массовой кристаллизации и гранулирования продукта. Этого можно добиться путём формирования в блоках вблизи их поверхности твёрдых растворов и двойных солей, или введением в матрицу кристалла посторонних примесей, создающих точечные дефекты замещения, которые затрудняют движение дислокаций.

2.4.1 Свойства карбамидсодержащих НРК-удобрений, кондиционированные соединениями магния

Как показано выше, использование соединений магния в качестве кондиционирующей добавки достаточно широко распространено. Присутствие соединений магния способствует эффективному улучшению качества продукта, что было показано на примере аммиачной селитры, диаммонийфосфата и нитроаммофоски.

В качестве магниевой добавки использовался каустический магнезит марки ПМК-83 в соответствии с ГОСТ 1216-87 (86,00% MgO, 2,30% CaO, 0,47% Fe₂O₃, 1,03% H₂O). Магнезит является одним из наиболее доступных на рынке веществ, содержащим магний.

Для изучения влияния магнезита на качество карбамидсодержащих НРК-удобрений использовали ЭФК, полученную сернокислотным разложением ХАК полугидратным способом, состав которой представлен выше. Введение магнезита осуществляли в кислоту перед нейтрализацией аммиаком в количестве, необходимом для получения продукта с содержанием 1,0% масс. MgO.

Гигроскопические свойства оценивали путём определения *K*. Измерение *K* осуществляли в динамических условиях при помощи климатической камеры с внутренней циркуляцией BINDER KBF 115 при температуре 25^oC и 80% относительной влажности воздуха (условия максимальной летней климатической нормы) для гранул диаметром 3÷4 мм.

Так же осуществлялось изучение свойств порошкообразных образцов. Для этого гранулы измельчались, и из них выделялся мелкозернистый порошок с размером частиц 0,25÷0,50 мм, предварительно высушенный при 65^oC до постоянной массы.

Образцы гранул массой 3,50±0,01 г или порошка массой 0,77±0,01 равномерно распределялись в чашке диаметром 50 мм и высотой 10 мм в один слой. Число параллельных проб для гранул – 6, для порошков – 8.

На рисунках 2.43 и 2.44 представлены зависимости K марок 16:16:16 и 16:16:16+1,0(MgO) от MO для гранул и порошков соответственно.

Как видно из представленных рисунков гигроскопичность гранул марки 16:16:16-1,0(MgO) ниже, чем для марки 16:16:16 при всех значения MO за исключением 1,0. Для гигроскопичности порошков наблюдается обратная зависимость – гигроскопичность 16:16:16+1,0(MgO) выше 16:16:16 при всех значениях MO.

Для выявления природы такого явления был проведен рентгенофазовый анализ образцов 16:16:16 и 16:16:16+1,0(MgO) с мольным отношением $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4] = 1,7$ в фосфатно-аммиачной пульпе с использованием рентгеновского дифрактометра «X-pert Pro» («Phillips», Нидерланды) и фокусирующей камеры-монокроматора FR-552(Нидерланды), $\text{CuK}\alpha_1$ -излучения. Достоверность обнаруженных химических соединений проверялась с использованием базы данных International Centre for Diffraction Data, 2011 (ICDD).

По результатам рентгенофазового анализа для образцов марок 16:16:16 и 16:16:16-1,0(MgO), представленных в таблице 2.19 и на рисунке 2.45 показано, что магний присутствует в виде соединений $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Наиболее вероятно, образующийся $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ взаимодействует с KCl по реакции:



Соли MgNH_4PO_4 и MgKPO_4 обладают одинаковой структурой и поэтому ион K^+ легко замещает ион NH_4^+ в MgNH_4PO_4 . Именно присутствие $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ определяет положительные свойства гранулированного продукта. Находясь на поверхности гранул, молекулы $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ концентрируют вокруг себя молекулы воды, которые сорбируются из окружающей среды. Плохая растворимость способствует тому, что $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не образует с молекулами воды легкоподвижных гидратированных солей, за счёт чего снижается миграция воды вдоль сетки

дефектов от поверхности в объём гранулы и, как следствие, снижается гигроскопичность гранул.

Влияние $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на порошкообразный материал носит совершенно другой характер за счёт того, что средний размер частиц уменьшается в среднем на два порядка. Высокая удельная поверхность и малый размер частиц способствуют тому, что сорбируемая влага легко проникает в объём зерна, нивелируя описанное выше влияние $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Таким образом, для порошкообразного материала определяющим фактором гигроскопичности становится его фазовый состав.

Можно предположить, что при $\text{MO} = 1,0$ обратный характер зависимостей связан с образованием большего количества $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ по сравнению с другими образцами.

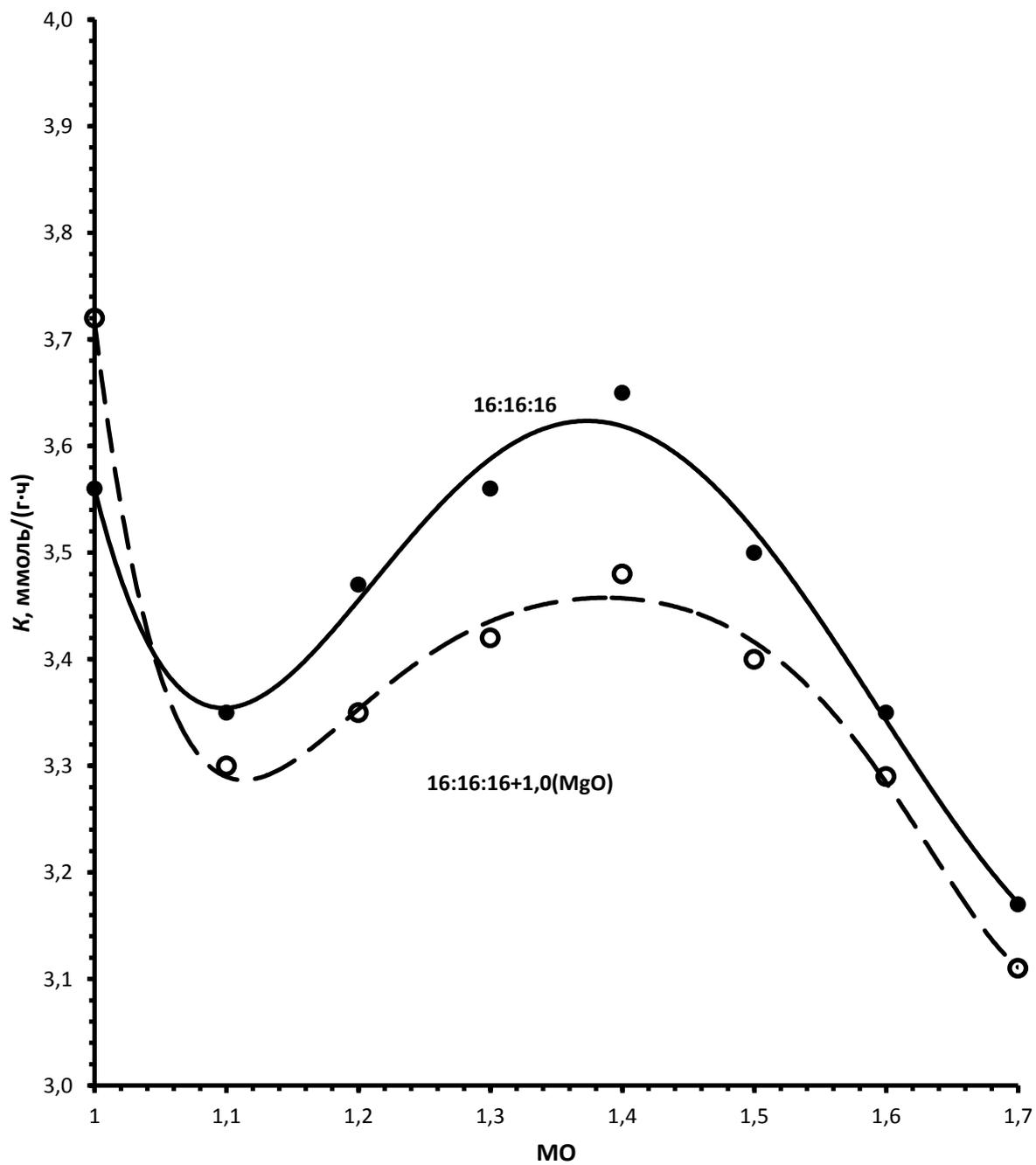


Рисунок 2.43 – Зависимость K гранул марок 16:16:16 и 16:16:16+1,0(MgO) от MO

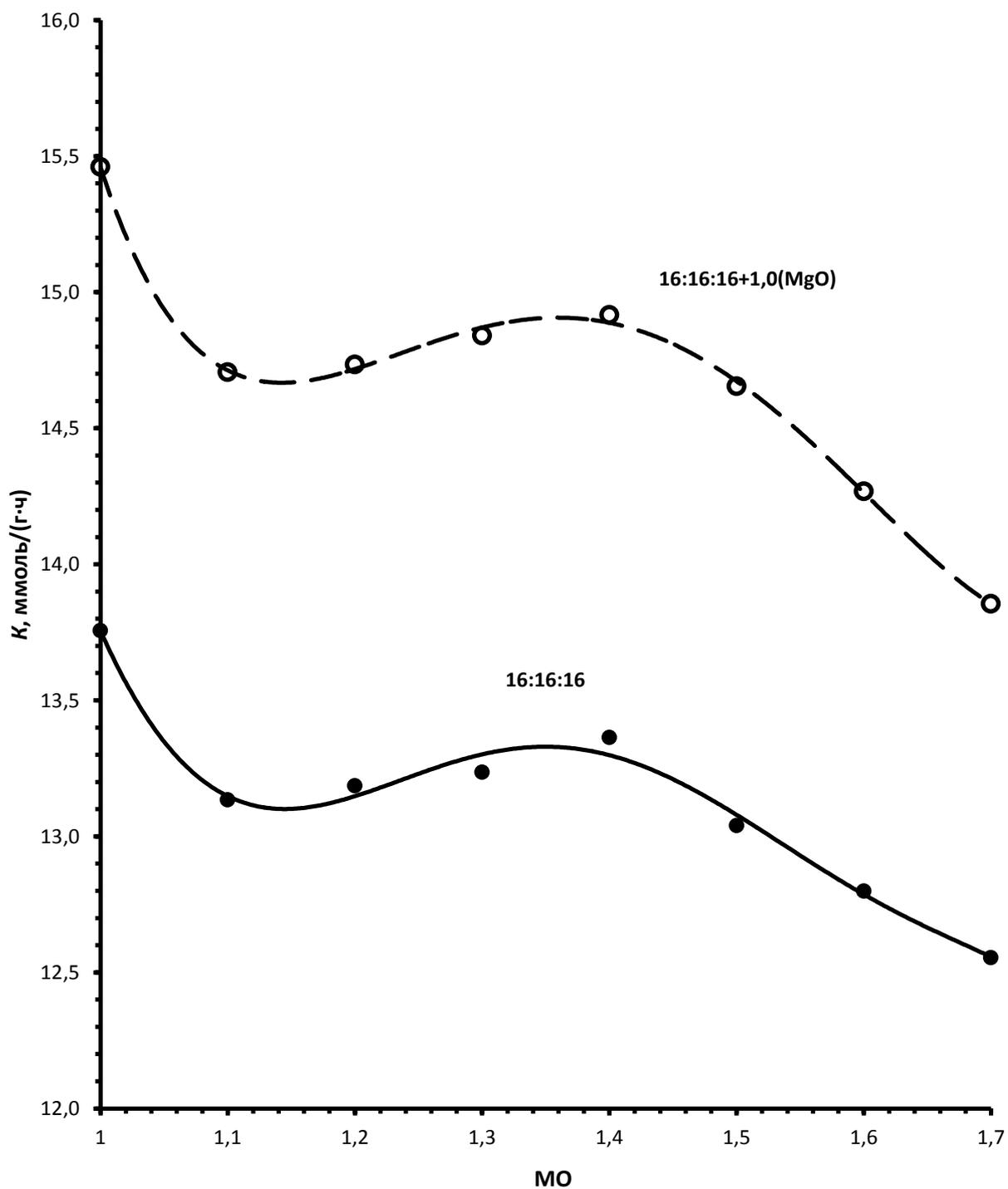


Рисунок 2.44 – Зависимость K порошков марок 16:16:16
и 16:16:16+1,0(MgO) от MO

Таблица 2.19 – Результаты рентгенофазового анализа образца марки 16:16:16+1,0(MgO) с MO = 1,7

Исследуемый образец 16:16:16+1,0(MgO)		CO(NH ₂) ₂ ·NH ₄ Cl		(NH ₄) ₂ HPO ₄		(NH ₄ ,K)H ₂ PO ₄		(NH ₄ ,K) ₂ SO ₄		KCl		MgNH ₄ PO ₄ ·H ₂ O		MgKPO ₄ ·6H ₂ O	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
8,81	3,82											8,78	100,0		
5,58	9,91			5,59	82,1									5,54	82,0
5,29	10,13					5,24	90,0								
5,06	100,00			5,07	99,9			5,08	20,0						
4,95	8,97			4,96	63,6										
4,20	4,91							4,22	90,0			4,21	31,0	4,23	100,0
4,14	7,10			4,14	39,4										
4,03	10,43	4,03	48,0	4,05	18,6									4,12	100,0
3,96	9,16	3,96	65,0												
3,77	14,11			3,78	43,1										
3,75	11,93					3,75	100,0								
3,37	15,92			3,38	17,3										
3,22	7,95			3,23	40,8			3,20	20,0					3,25	52,0
3,15	46,62			3,15	46,7					3,14	99,9				
3,06	15,15			3,06	43,6	3,05	40,0	3,06	80,0						
3,04	16,45			3,05	31,0										
2,93	19,11	2,93	100,0					2,93	100,0			2,92	11,0		
2,91	15,17	2,91	63,0												
2,82	13,43			2,83	21,0							2,80	76,0		
2,74	6,61							2,71	20,0					2,77	89,0
2,68	2,72	2,68	16,0											2,69	90,0
2,65	4,19					2,65	70,0	2,64	20,0					2,64	42,0
2,55	7,73			2,55	29,5										
2,52	4,14			2,54	17,6										
2,47	2,57			2,48	11,2			2,47	70,0			2,49	10,0		
2,32	4,43	2,33	11,0	2,31	10,2							2,33	10,0		
2,25	5,13	2,24	18,0					2,26	50,0						
2,23	8,63							2,23	50,0	2,22	59,4				
2,06	2,04							2,04	30,0						
2,00	2,90					2,00	50,0	1,99	20,0						

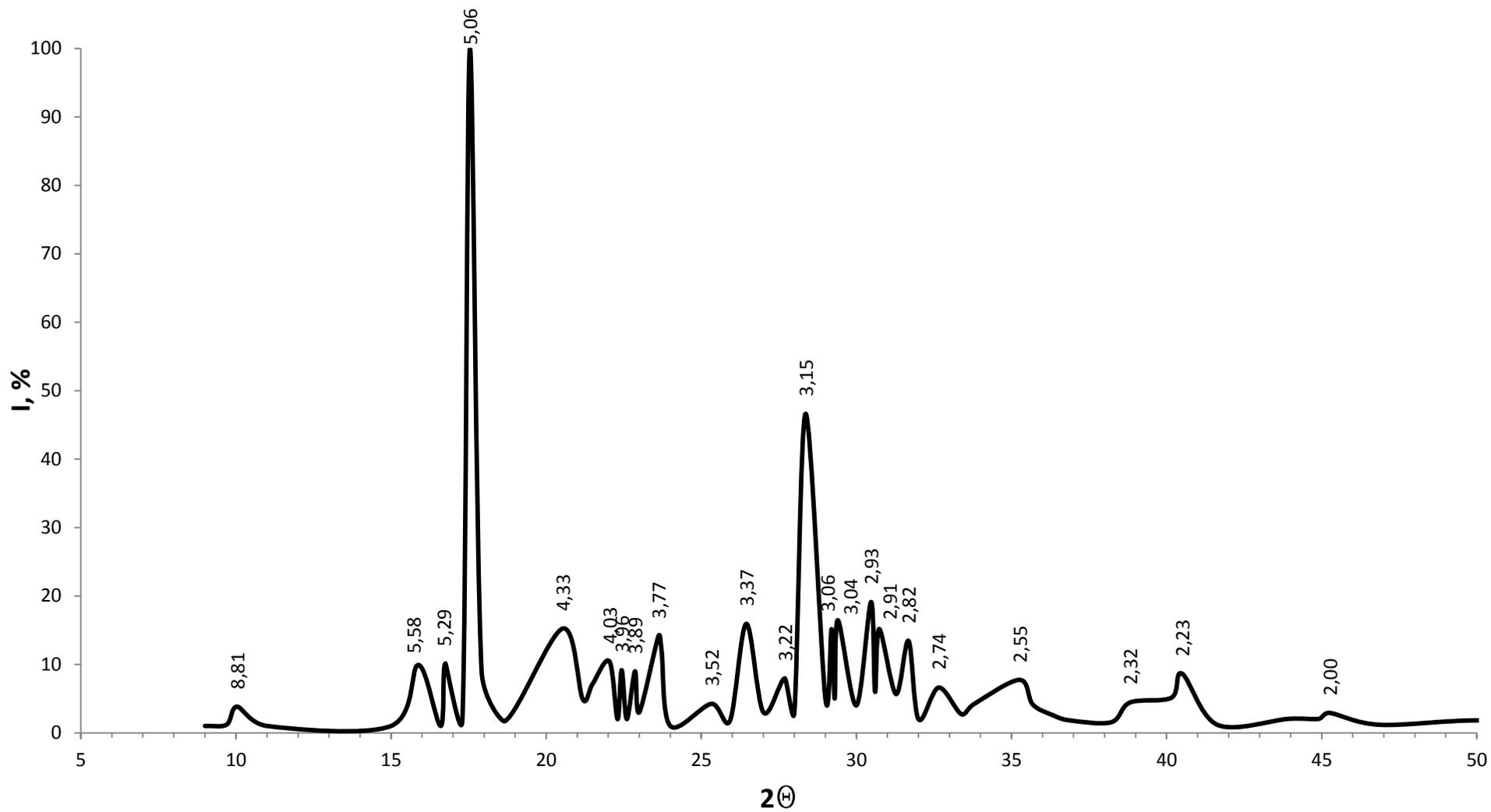


Рисунок 2.45 – Рентгенограмма образца марки 16:16:16+1,0(MgO) с МО = 1,7

Определение слёживаемости осуществлялось с использованием климатической камеры с внутренней циркуляцией BINDER KBF 115 при температуре 45⁰С и 40%-ной относительной влажности воздуха (средняя гигроскопическая точка изучаемых продуктов) и специальных прессов, снабжённых тарированной пружиной. Нагрузка пружины на один образец составляла 28 кг. Продолжительность пребывания образцов в камере 6 часов и 2 часа при комнатных условиях. Слёживаемость определялась как среднее максимальное усилие на приборе МПС-3, необходимое для полного разрушения сформировавшегося цилиндрического брикета, отнесённое к площади сечения этого брикета (размер брикета: диаметр 33 мм, высота 40 мм). Выбор более жёстких условий при определении слёживаемости по сравнению с предыдущими опытами был произведён с целью увеличения точности измерения и более чёткого установления факта влияния используемых добавок.

На рисунках 2.46 представлена зависимость слёживаемости марок 16:16:16 и 16:16:16-1,0(MgO) от МО. Как видно из представленного рисунка зависимость слёживаемости повторяет зависимость *K* гранулированного продукта, что может указывать на ряд общих закономерностей в процессе их протекания.

На рисунке 2.47 представлена зависимость статической прочности гранул марок 16:16:16 и 16:16:16-1,0(MgO) от МО. Как видно из представленных зависимостей присутствие добавки магния способствует небольшому увеличению статической прочности гранул.

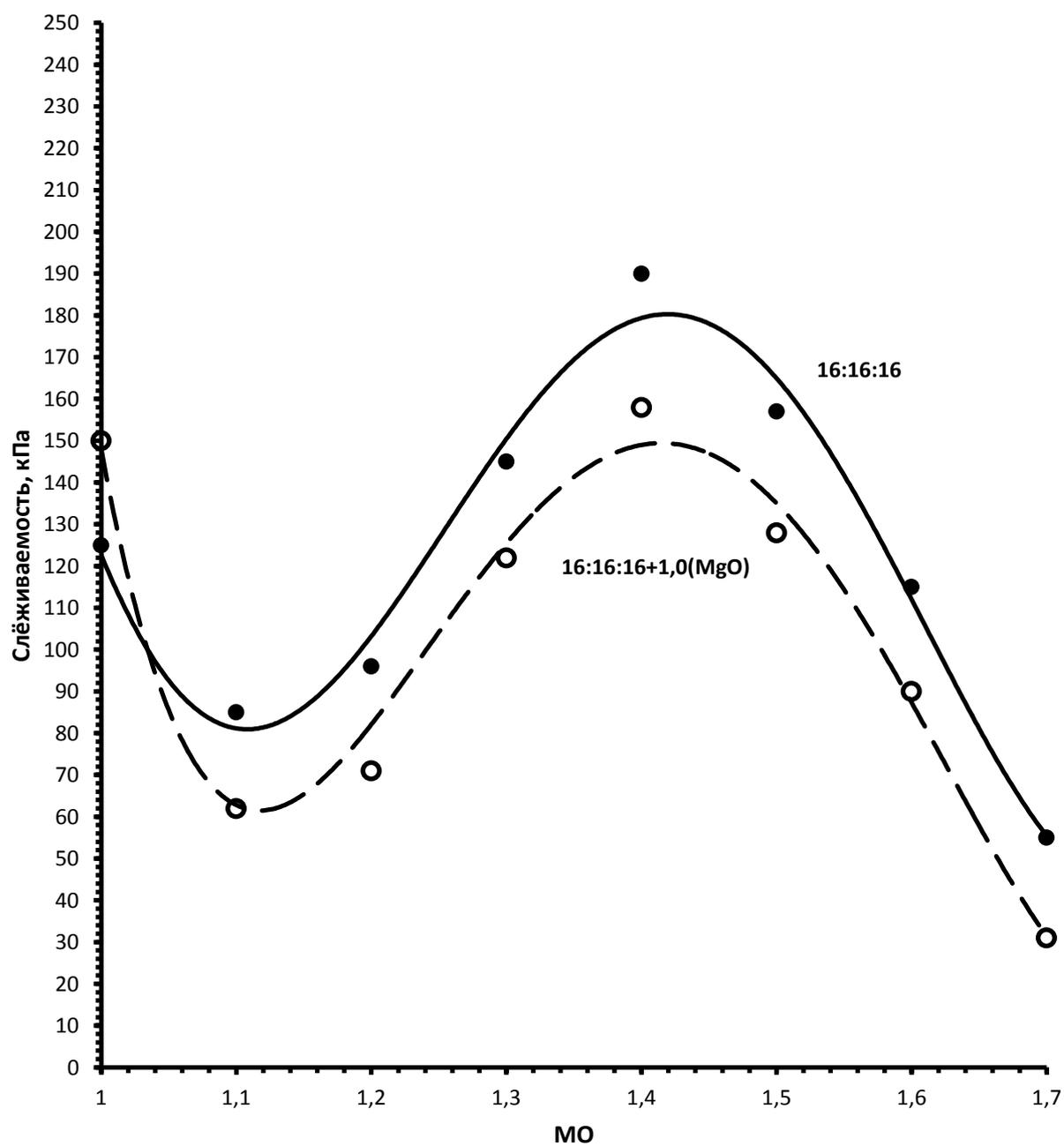


Рисунок 2.46 – Зависимость слёживаемости марок 16:16:16 и 16:16:16+1,0(MgO) от МО

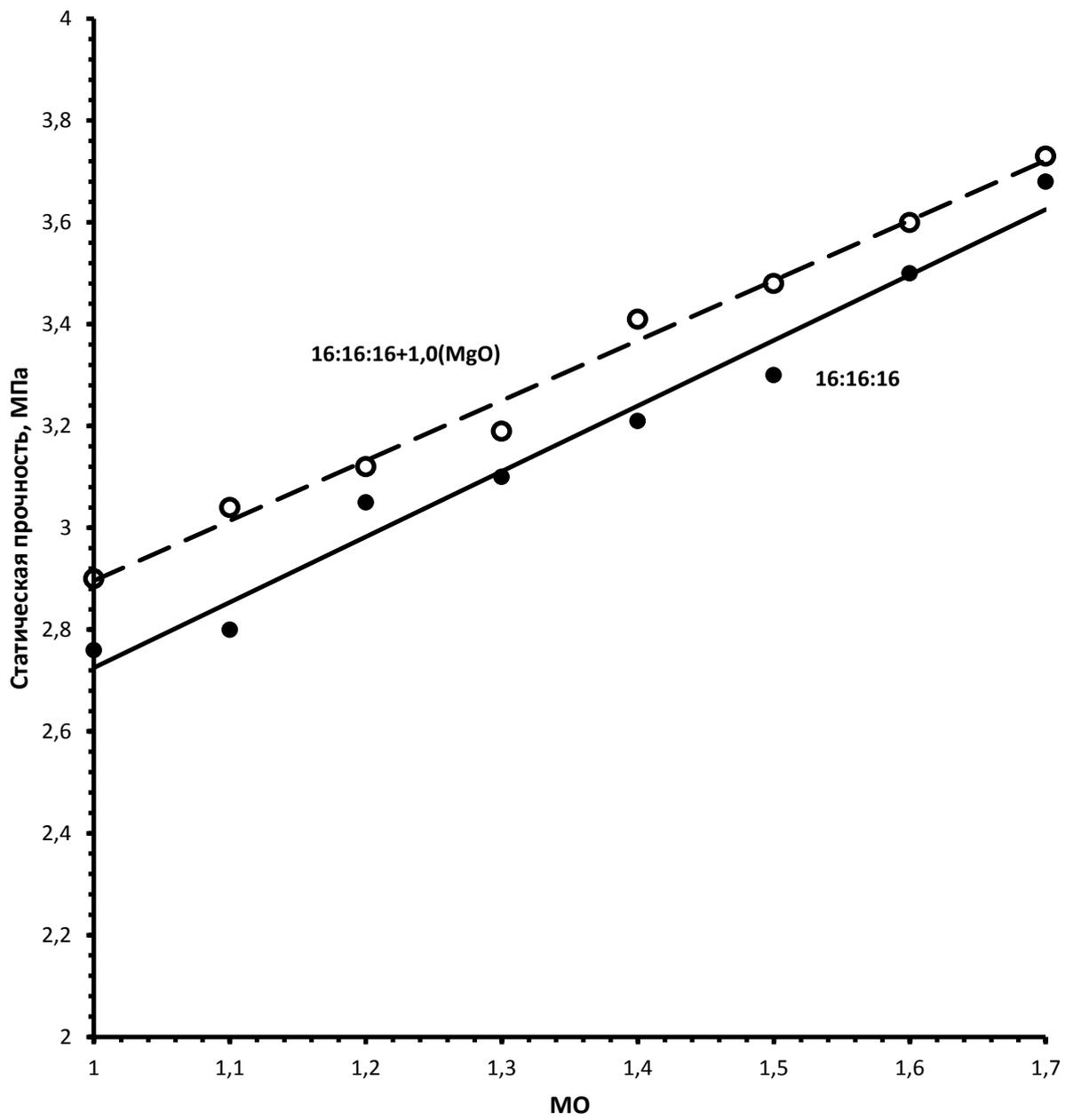


Рисунок 2.47 – Зависимость статической прочности гранул марок 16:16:16 и 16:16:16+1,0(MgO) от MO

2.4.2 Свойства карбамидсодержащих NPK-удобрений, кондиционированные борной кислотой

Борсодержащие вещества являются наиболее эффективными микроудобрениями. Среди всех микроэлементов бор имеет наибольшее значение. Отсутствие и недостаток бора в почве вызывает заболевания растений, приводящее к снижению урожайности [95].

Для проведения исследований влияния соединений бора на свойства карбамидсодержащих NPK-удобрений использовалась борная кислота (х.ч.), которую вводили в экстракционную фосфорную кислоту перед нейтрализацией газообразным аммиаком в количестве, позволяющем получить продукт с содержанием 0,25% масс. В. Изучение основных свойств (гигроскопичности, слёживаемости, статической прочности) осуществляли так же как для марки 16:16:16+1,0(MgO).

На рисунках 2.48-2.51 представлены результаты изучения гигроскопического коэффициента, слёживаемости и статической прочности образцов марки 16:16:16+0,25(B) в зависимости от мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ в фосфатно-аммиачной пульпе. Представленные результаты позволяют сделать следующие выводы: использование добавки бора в виде борной кислоты способствует увеличению статической прочности гранул и снижению их слёживаемости, тогда как коэффициент гигроскопичности как гранул так и порошков возрастает для всех значений $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$. Снижение слёживаемости на фоне увеличения коэффициента гигроскопичности происходит по всей видимости, за счёт увеличения статической прочности гранул, что приводит к снижению площади контактов между гранулами и как следствие снижению прочности образующихся фазовых контактов.

Рентгенофазовый анализ образцов, представленный на рисунке 5.52 и в таблице 2.20, показал, что бор присутствует в продукте в виде борной кислоты H_3BO_3 .

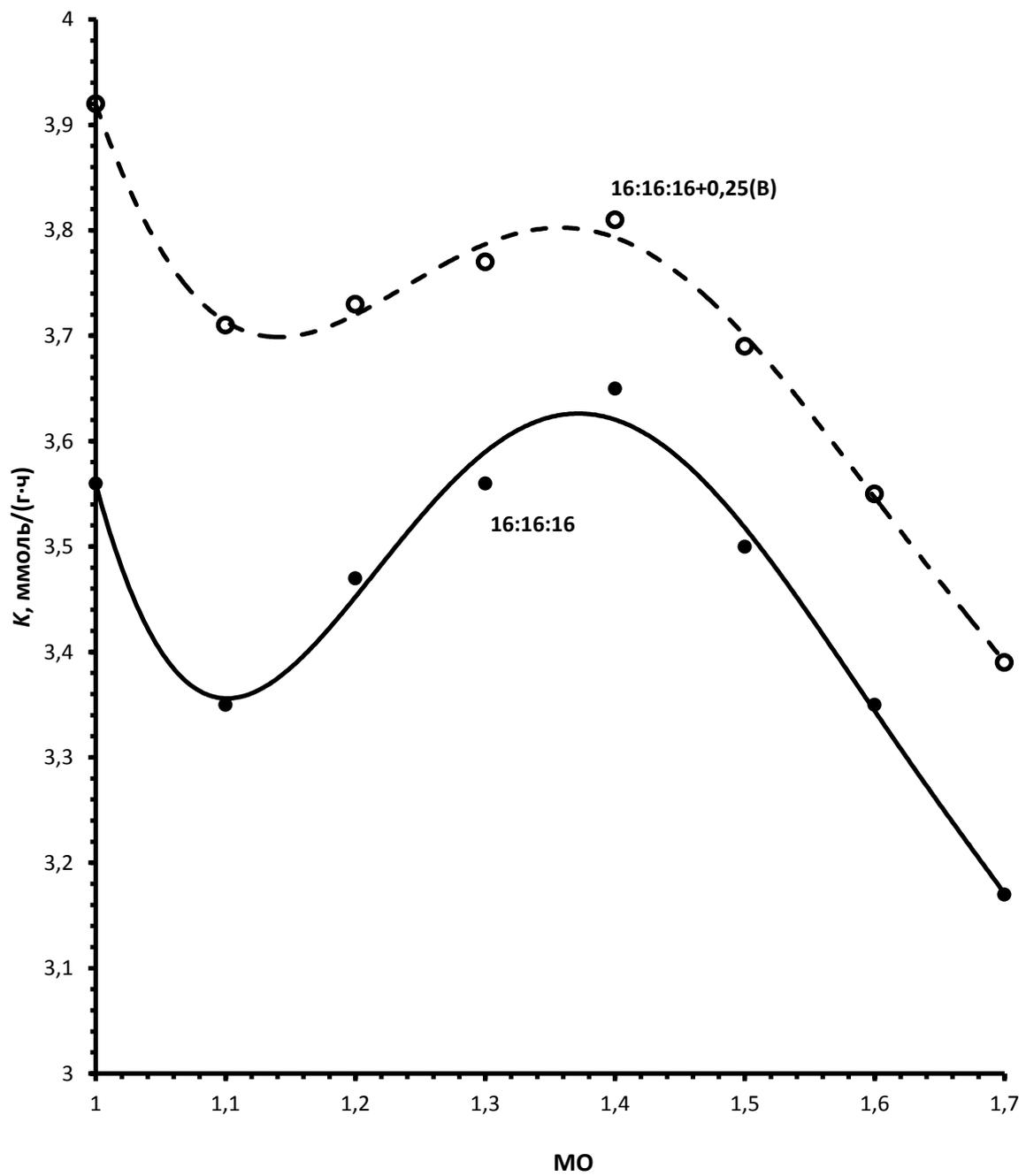


Рисунок 2.48 – Зависимость K гранул марок 16:16:16 и 16:16:16+0,25(B) MO

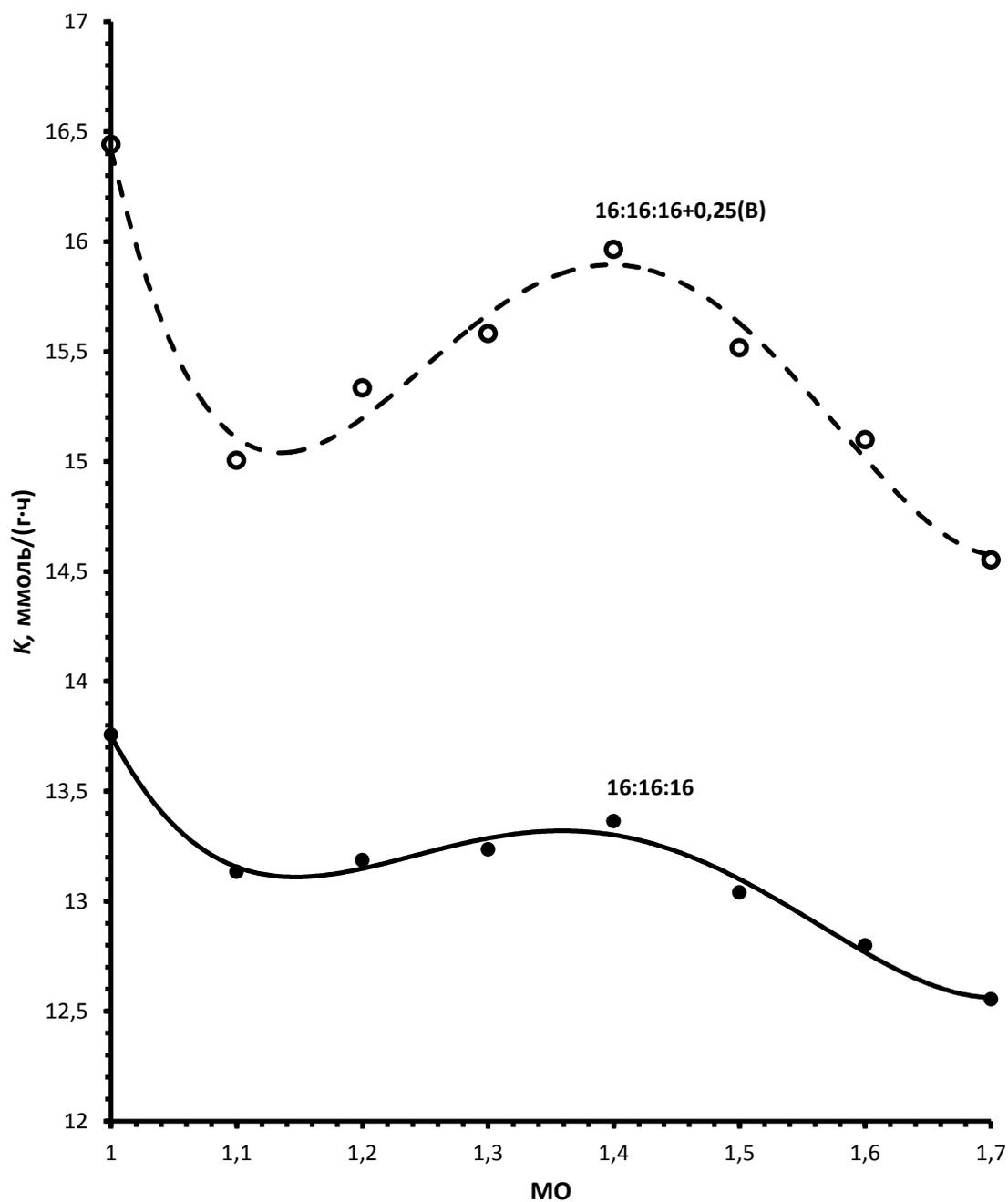


Рисунок 2.49 – Зависимость K порошков марок 16:16:16 и 16:16:16+0,25(B) от MO

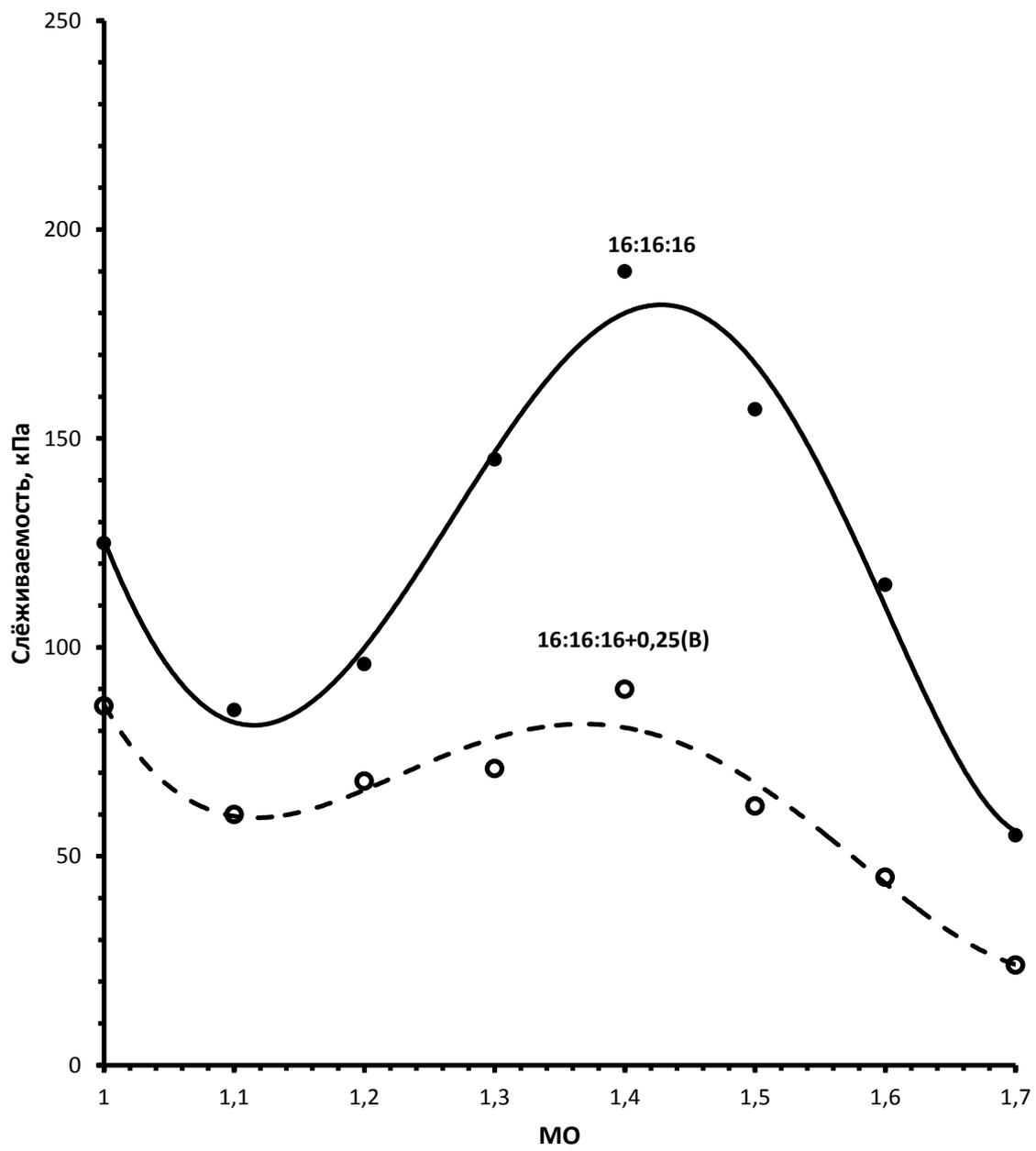


Рисунок 2.50 – Зависимость слёживаемости марок 16:16:16 и 16:16:16+0,25(B) от MO

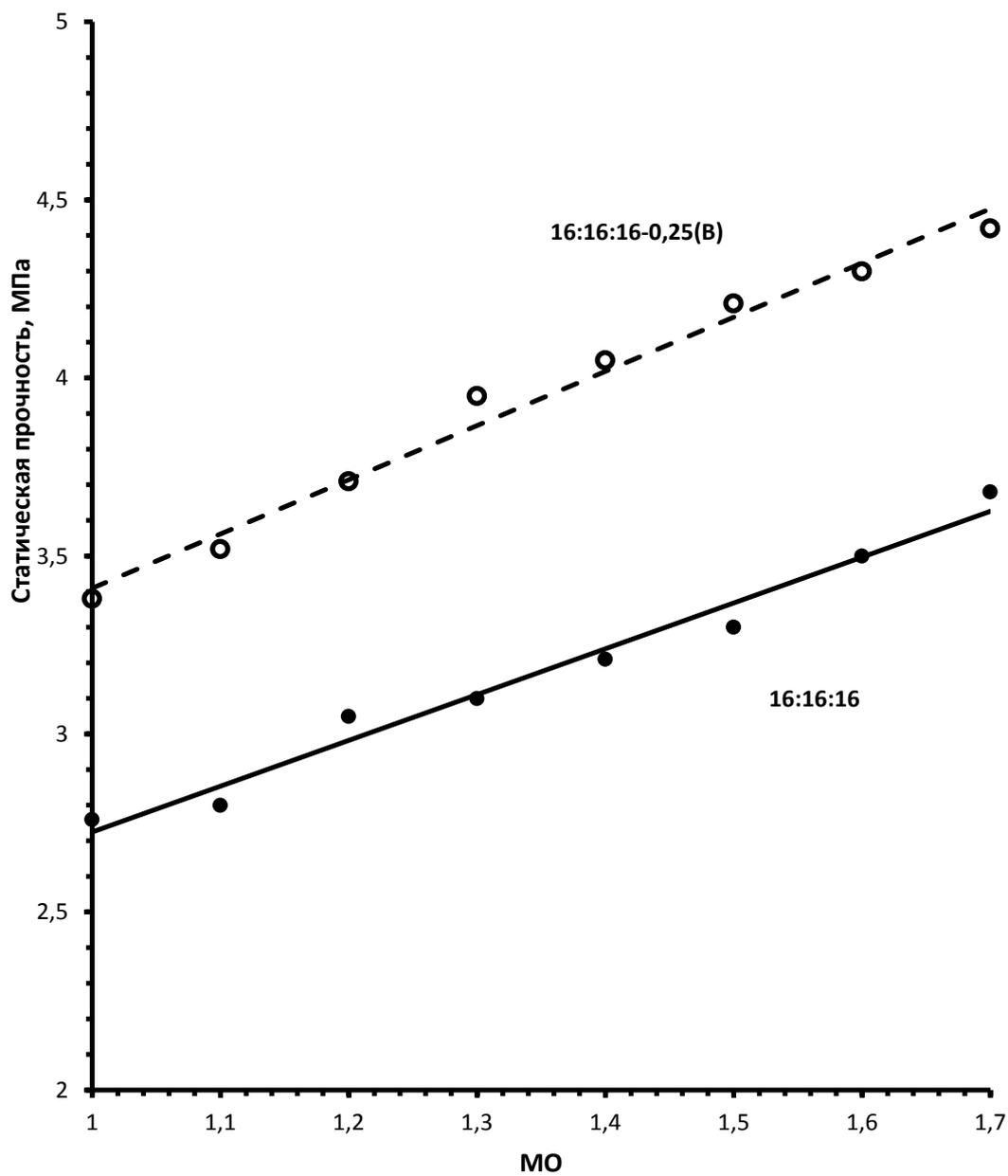


Рисунок 2.51 – Зависимость статической прочности гранул марок 16:16:16 и 16:16:16+0,25(B) от MO

Таблица 2.20 – Результаты рентгенофазового анализа образца марки 16:16:16+0,25(B)МО = 1,7

Исследуемый образец 16:16:16+0,25(B)		CO(NH ₂) ₂ ·NH ₄ Cl		(NH ₄) ₂ HPO ₄		(NH ₄ ,K)H ₂ PO ₄		(NH ₄ ,K) ₂ SO ₄		KCl		H ₃ BO ₃	
d, А	I, %	d, А	I, %	d, А	I, %	d, А	d, А	d, А	I, %	d, А	I, %	d, А	I, %
5,58	13,8			5,59	82,1								
5,26	20,8					5,24	90,0						
5,04	18,2			5,07	99,9								
4,93	12,3			4,96	63,6								
4,23	68,5							4,22	90,0				
4,02	13,1	4,03	48,0	4,01	25,3								
3,95	9,0	3,96	65,0										
3,74	17,0					3,75	100,0						
3,60	1,1							3,58	20,0				
3,19	16,2			3,20	27,3			3,20	20,0			3,18	100,0
3,14	33,7			3,15	46,7					3,14	99,9		
3,06	91,6			3,06	43,6	3,05	40,0						
3,04	25,2	3,04	15,0	3,05	31,0							3,03	10,0
2,92	100,0	2,93	100,0					2,93	100,0			2,92	10,0
2,81	13,4	2,82	31,0	2,81	20,5								
2,73	49,7							2,71	20,0				
2,65	8,6					2,65	70,0	2,64	20,0			2,64	10,0
2,54	13,8			2,55	29,5								
2,37	4,1												
2,22	25,7	2,24	18,0					2,23	50,0	2,22	59,4		
2,12	20,4							2,12	40,0				
2,00	10,6					2,00	50,0	1,99	20,0				

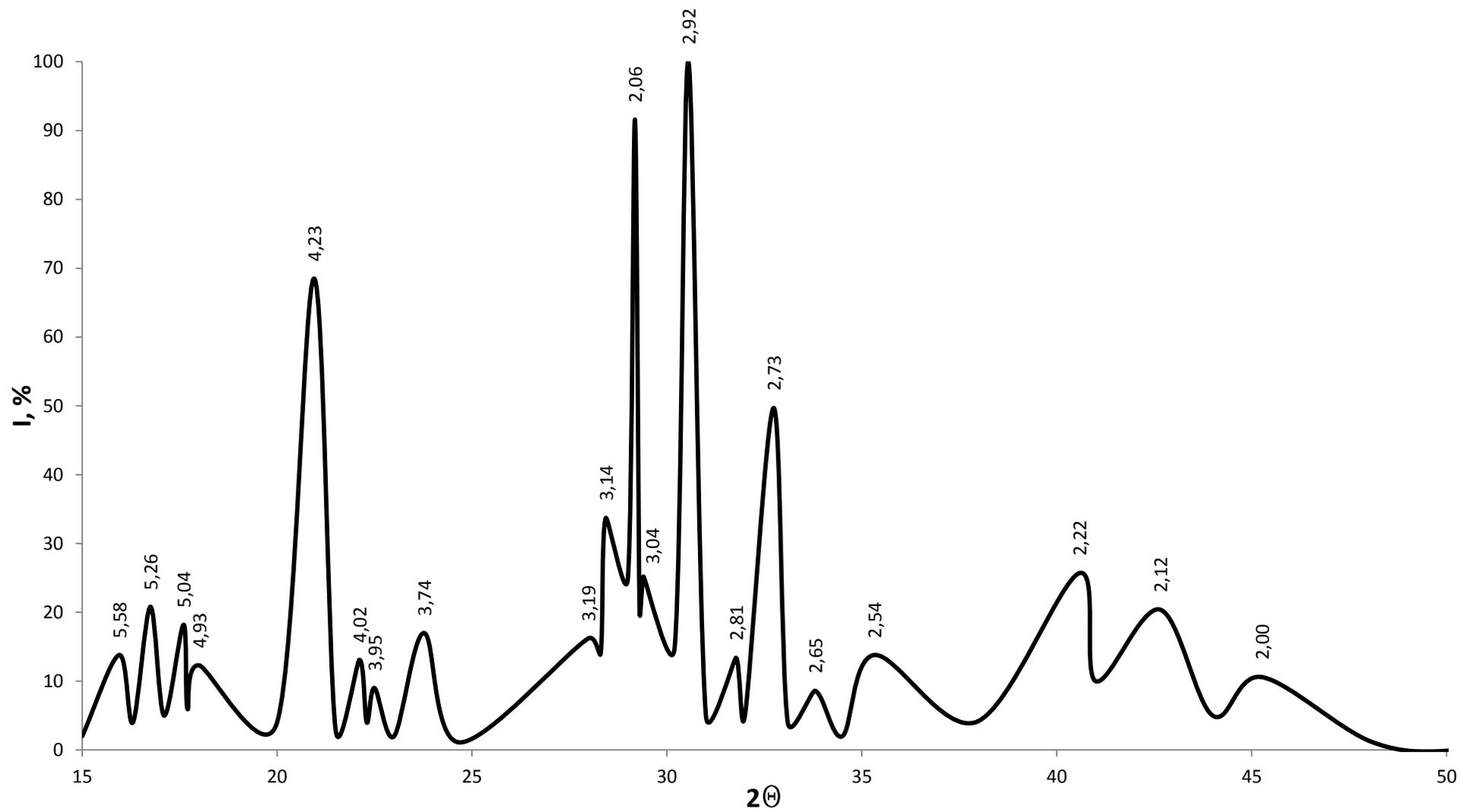


Рисунок 2.52 – Рентгенограмма образца марки 16:16:16+0,25(B) с МО = 1,7

3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КАРБАМИДСОДЕРЖАЩИХ НРК-УДОБРЕНИЙ

3.1 Технология карбамидсодержащих НРК-удобрений с использованием экстракционной фосфорной кислоты из хибинского апатитового концентрата

На рисунке 3.1 представлена технологическая схема получения карбамидсодержащих НРК-удобрений с использованием ЭФК из хибинского апатитового концентрата, в таблице 4.1 представлена расшифровка обозначений в данной схеме. В соответствии со схемой упаренная ЭФК поступает в сборник ЭФК С1, куда также осуществляется подача абсорбционной жидкости со стадии абсорбции. ЭФК, разбавленная абсорбционной жидкостью, погружным насосом Н1 перекачивается в сборник С2 для смешения с магнезитом или борной кислотой. Подача магнезита и борной кислоты осуществляется из бункеров Б4 и Б5 соответственно. Далее ЭФК поступает в трубчатый реактор ТР, где нейтрализуется жидким аммиаком до $MO = 1,4$. Полученная фосфатно-аммиачная пульпа подаётся под слой гранулируемого материала в аммонизатор-гранулятор АГ. В аммонизатор-гранулятор АГ осуществляется также подача жидкого аммиака для донейтрализации пульпы до $MO = 1,7$, ретурна, сульфата аммония, хлорида калия и карбамида. Подача карбамида может осуществляться как через ретурный цикл в гранулированном или раздробленном виде, путём подачи гранулированного карбамида через дробилку ДРЗ, так в виде плава. В последнем случае гранулированный карбамид подают в плавильное устройство П, оборудованное змеевиком с подачей пара, где в присутствии небольшого количества воды происходит плавление карбамида с последующей подачей в аммонизатор-гранулятор АГ. Последний вариант является наиболее предпочтительным, так как позволяет равномерно распределить карбамид по всему объёму гранулируемого материала. В целом же выбор способа подачи

карбамида определяется режим работы оборудования (скоростью вращения аммонизатора-гранулятора АГ, загрузкой компонентов, ретурностью, влажностью фосфатно-аммиачной пульпы, температурой и другими) и возможностью размещения дополнительного оборудования (плавильного устройства П и дробилки ДРЗ) на производственной площадке. Скорость вращения аммонизатора-гранулятора АГ необходимо поддерживать от 4 до 8 об/мин для обеспечения равномерного распределения компонентов гранулируемого материала. Полученный гранулят поступает в сушильный барабан СБ. Сушка полученных в аммонизаторе-грануляторе АГ гранул должна осуществляться при температуре топочных газов не более 250 °С во избежание разложения карбамида. Отходящие газы из аммонизатора-гранулятора АГ и сушильного барабана СБ поступают в отделение абсорбции. Высушенные гранулы из сушильного барабана через конвейер К1 и элеватор Э1 поступает на классификацию. Классификация продукта осуществляется в два этапа. Первый этап – на грохотах Г1 и Г2 с выделением мелкой и крупной фракций. Мелкая фракция и крупная фракция через дробление, а также часть готового продукта в случае необходимости, поступает на ретурный конвейер КР далее возвращаются в аммонизатор–гранулятор АГ. Второй этап является контрольным и осуществляется на грохоте Г3 и включает в себя отсев мелкой фракции, которая также поступает на ретурный конвейер КР. Продукт товарной фракции поступает далее на охлаждение в холодильник «кипящего слоя» ХКС, где охлаждается до температуры не более 40 °С. Пыль из холодильника ХКС далее поступает на очистку в конический циклон ЦК, а продукт через элеватор Э3 в барабан-кондиционер БК на обработку кондиционирующей смесью. Полученный продукт поступает на склад.

Очистка отходящих газов из аммонизатора-гранулятора АГ, сушильного барабана СБ и холодильника «кипящего слоя» ХКС осуществляется в отделении абсорбции.

Отходящие газы из аммонизатора-гранулятора АГ, включающие в себя аммиак, соединения фтора и пыль, последовательно поступают в абсорбер

Вентури АВ, который орошается абсорбционной жидкостью из сборника С6, и в пенный скоростной абсорбер АПС, который орошается абсорбционной жидкостью из сборника С5. Очищенные отходящие газы через вентилятор В6 направляются в выхлопную трубу. Отходящие газы из сушильного барабана, содержащие большое количество пыли, поступают в групповой циклон ЦГ, в котором улавливается большая часть пыли и затем поступает на ретурный конвейер КР. Далее газы поступают в абсорбер А, который орошается абсорбционной жидкостью из сборников С4 и С5. Также в абсорбер А поступают газы из конического циклона ЦК после очистки воздуха из холодильника «кипящего слоя» ХКС. Очищенные газы направляются в брызгоуловитель БР. Конденсат из брызгоуловителя БР возвращается в сборник С4, а очищенный воздух направляется в выхлопную трубу.

Использование аммонизатора-гранулятора для производства карбамидсодержащих NPK-удобрений имеет следующие преимущества по сравнению с другими типами грануляционного оборудования:

- 1) многотонажность производства;
- 2) гибкость производства, заключающейся в возможности выпуска широко ассортимента продукции;
- 3) совмещение процессов аммонизации и гранулирования;
- 4) возможность получения гранул с наиболее прочной структурой;
- 5) возможность проведения процессов с минимальной степенью разложения карбамида.

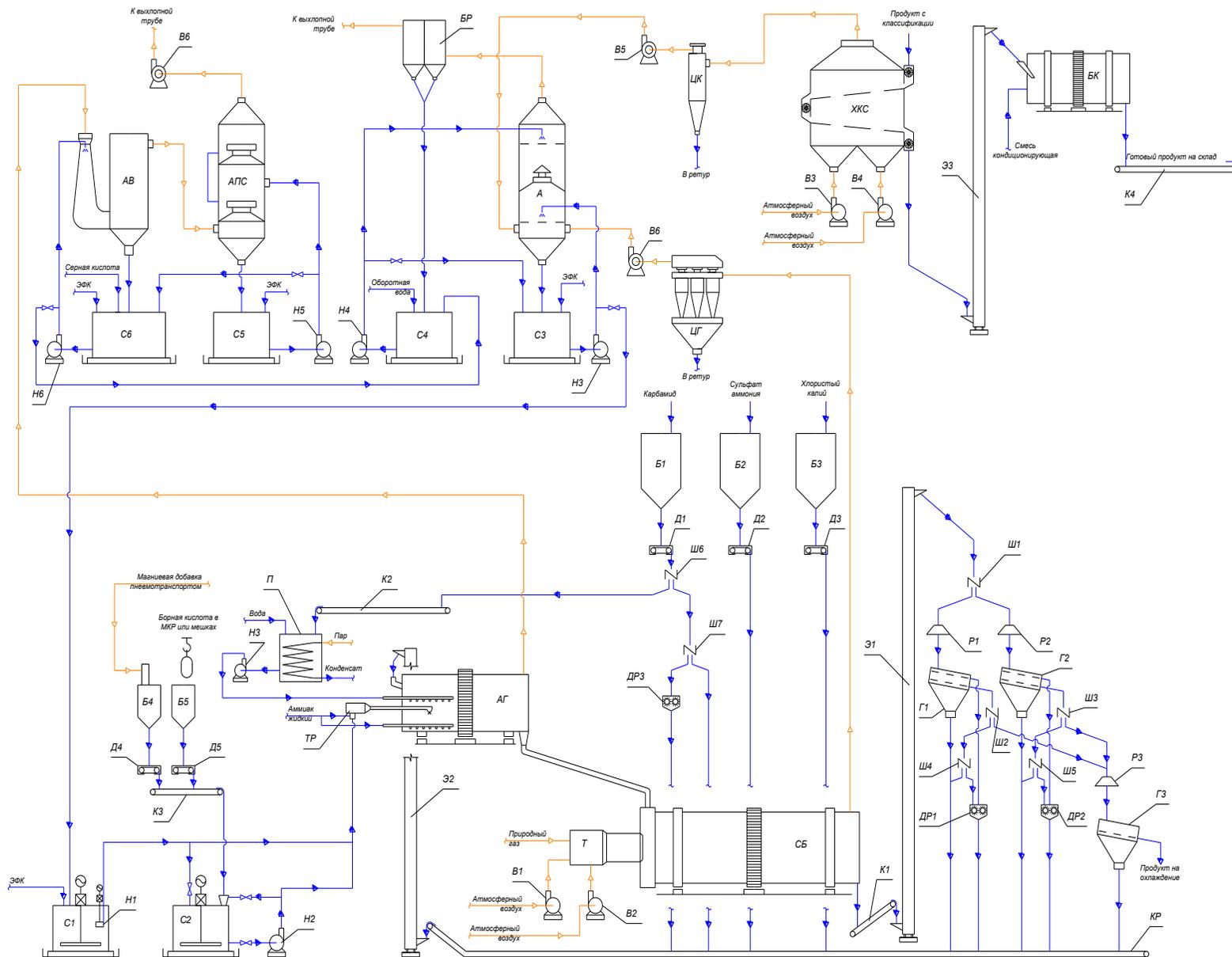


Рисунок 3.1 – Технологическая схема получения карбамидсодержащих NPK-удобрений с использованием ЭФК из хибинского апатитового концентрата (расшифровка обозначений в таблице 3.1)

Таблица 3.1 – Расшифровка обозначений к схеме на рисунке 3.1

С1	Сборник ЭФК
Н1-6	Насос
С2	Сборник смешения ЭФК с кондиционирующей добавкой
ТР	Трубчатый реактор
АГ	Аммонизатор-гранулятор
Т	Топка
СБ	Сушильный барабан
В1-6	Вентилятор
К1-4	Конвейер
Э1-3	Элеватор
Г1-3	Грохот
Ш1-7	Шибер
Д1-5	Дозатор
Б1-5	Бункер
ДР1-3	Дробилка
КР	Конвейер ретурный
Р1-3	Распределитель
П	Плавильное устройство
ХКС	Холодильник «кипящего слоя»
БК	Барабан-кондиционер
ЦК	Циклон конический
ЦГ	Циклон групповой
А	Абсорбер
СЗ-6	Сборник абсорбционной жидкости
БР	Брызгоуловитель
АПС	Абсорбер пенный скоростной
АВ	Абсорбер Вентури

3.2 Технология карбамидсодержащих NPK-удобрений с использованием экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау

На рисунках 3.2 и 3.3 представлены схемы получения карбамидсодержащих NPK-удобрений с использованием ЭФК из фосфоритов Каратау (месторождение Коксу). Результаты изучения физико-химических и структурно-механических свойств NPK-удобрений марок 15:15:15 и 16:16:16 показали, что наилучшие показатели по гигроскопичности и слеживаемости продукта достигаются при $MO = 1,1$ и $1,7$. Работа при $MO = 1,1$ сопряжена с использованием большего количества карбамида, чем при $MO = 1,7$, но позволяет избежать больших уносов аммиака на стадиях аммонизации, что в свою очередь приводит к снижению затрат на его улавливания и возврата в процесс. Эффективность использования ЭФК из фосфоритов Каратау для улавливания аммиака на стадии абсорбции ниже по сравнению с ЭФК из хибинского апатитового концентрата из-за более низкой концентрации P_2O_5 в кислоте и наличия большого количества примесей. Работа же с $MO = 1,7$ напротив, позволяет снизить норму использования карбамида, но при этом приводит к необходимости подачи всей ЭФК через стадию абсорбции.

На рисунке 4.2 представлена схема получения карбамидсодержащих NPK-удобрений с использованием ЭФК из фосфоритов Каратау (месторождение Коксу) при $MO = 1,1$. Данная схема отличается от схемы, представленной на рисунке 4.1, отличается наличием узла получения кислой фосфатно-аммиачной пульпы с $MO = 0,5$ и её упаривании. Неупаренная ЭФК из сборника С1 поступает в бак-нейтрализатор С2, где нейтрализуется газообразным аммиаком до $MO = 0,5$. Полученная кислая пульпа насосом Н2 перекачивается в выпарной аппарат с выносной греющей камерой и принудительной циркуляцией ВА. В выпарном аппарате ВА происходит упаривание кислой пульпы до влажности 20-21%, что соответствует вязкости пульпы 30-35 мПа·с. Более вязкие пульпы (более 40 мПа·с) как показывает

производственный опыт с трудом транспортируются и перерабатываются. Далее упаренная кислая пульпа поступает в сборник С7 и насосом Н7 перекачивается в трубчатый реактор ТР, где донейтрализуется жидким аммиаком до $MO = 1,1$ и поступает на гранулирование в аммонизатор-гранулятор АГ. Последующие стадии аналогичны схеме, представленной на рисунке 3.1.

На рисунке 3.3 представлена схема получения карбамидсодержащих НРК-удобрений с использованием ЭФК из фосфоритов Каратау (месторождение Коксу) при $MO = 1,7$. Большое количество аммиака в отходящих газах приводит к необходимости подачи всей ЭФК через стадию абсорбции. В соответствии с данной схемой неупаренная ЭФК поступает в сборник С1 и далее перекачивается в сборник абсорбционной жидкости С6 и далее распределяется в сборниках С3-С5. Полученная абсорбционная жидкость поступает в сборник С2 и далее направляется в выпарной аппарат ВА, в котором упаривается до влажности 20-21%. Полученная кислая пульпа через сборник С7 поступает в трубчатый реактор ТР, где донейтрализуется жидким аммиаком до $MO = 1,7$ и поступает на гранулирование в аммонизатор-гранулятор АГ. Последующие стадии аналогичны схеме, представленной на рисунках 3.1 и 3.2.

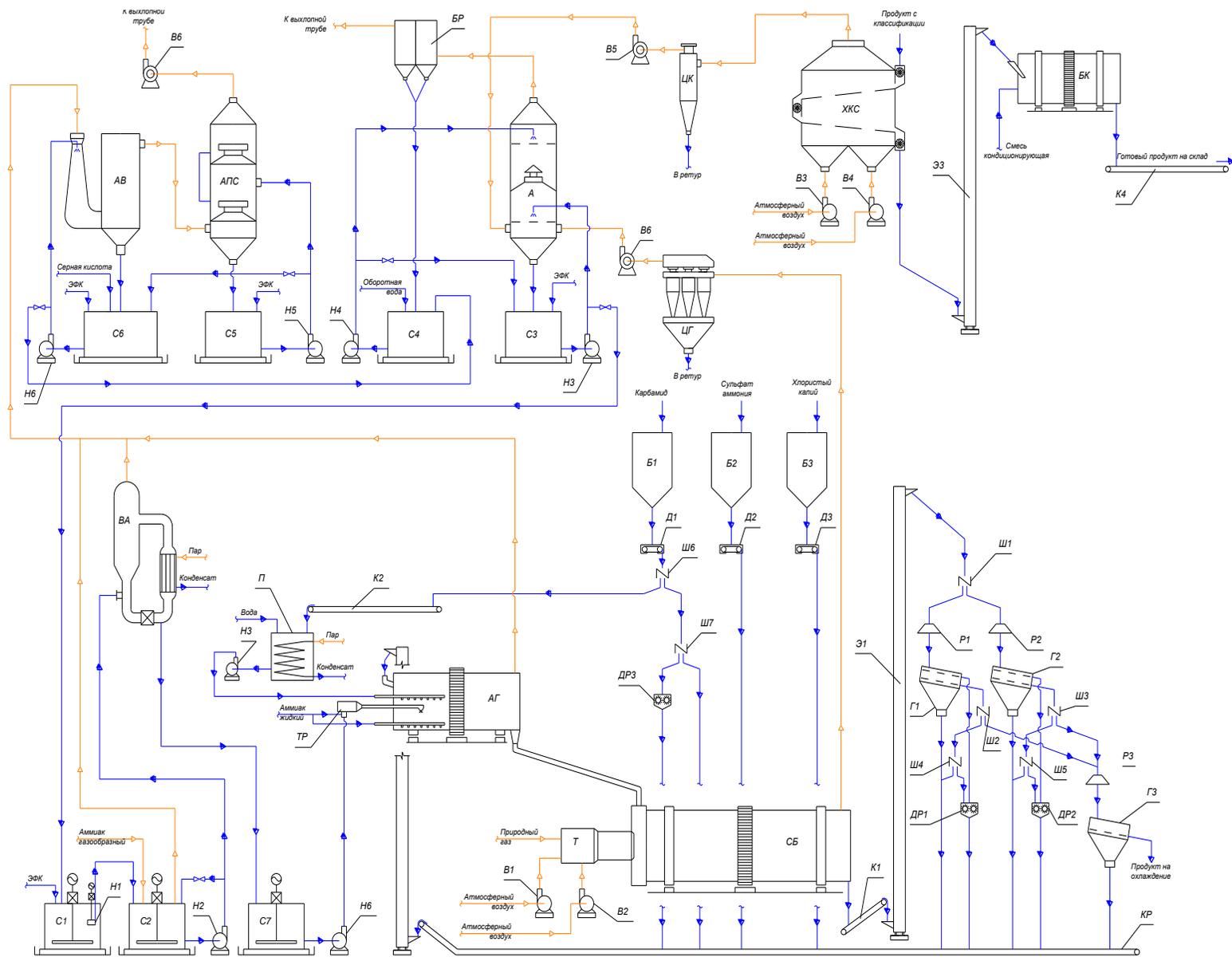


Рисунок 3.2 – Технологическая схема получения карбамидсодержащих NPK-удобрений с использованием ЭФК из фосфоритов Каратау с $MO = 1,1$ (расшифровка обозначений в таблице 3.2)

Таблица 3.2 – Расшифровка обозначений к схеме на рисунке 3.2

С1	Сборник ЭФК
Н1-6	Насос
С2	Бак-нейтрализатор
С7	Сборник упаренной кислой пульпы
ВА	Выпарной аппарат
ТР	Трубчатый реактор
АГ	Аммонизатор-гранулятор
Т	Топка
СБ	Сушильный барабан
В1-6	Вентилятор
К1-4	Конвейер
Э1-3	Элеватор
Г1-3	Грохот
Ш1-7	Шибер
Д1-5	Дозатор
Б1-5	Бункер
ДР1-3	Дробилка
КР	Конвейер ретурный
Р1-3	Распределитель
П	Плавильное устройство
ХКС	Холодильник «кипящего слоя»
БК	Барабан-кондиционер
ЦК	Циклон конический
ЦГ	Циклон групповой
А	Абсорбер
СЗ-6	Сборник абсорбционной жидкости
БР	Брызгоуловитель
АПС	Абсорбер пенный скоростной
АВ	Абсорбер Вентури

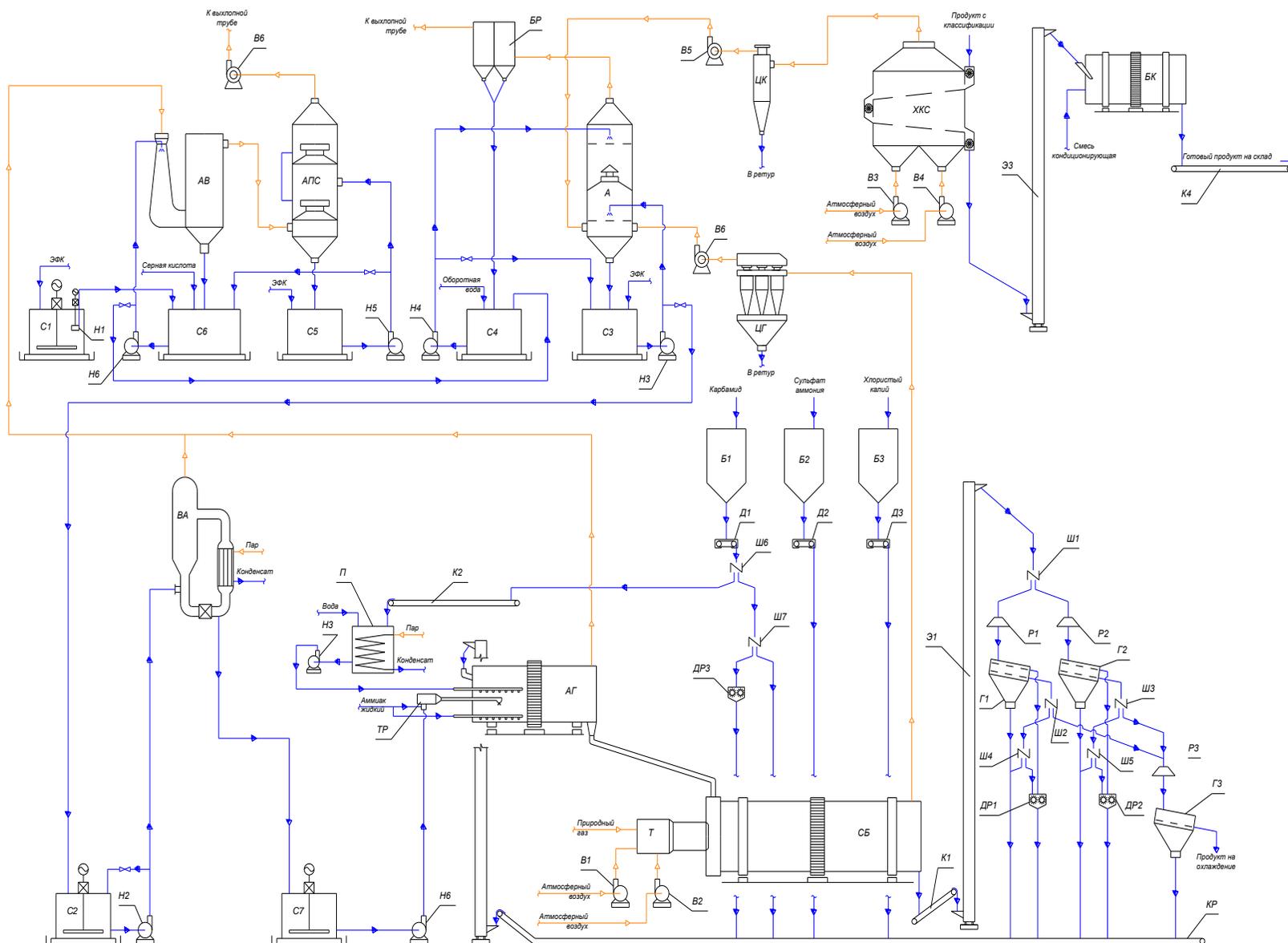


Рисунок 3.3 – Технологическая схема получения карбамидсодержащих NPK-удобрений с использованием ЭФК из фосфоритов Каратау (вариант 2)

Таблица 3.3 – Расшифровка обозначений к схеме на рисунке 3.3

С1	Сборник ЭФК
Н1-6	Насос
С2	Сборник кислой пульпы
ВА	Выпарной аппарат
С7	Сборник упаренной кислой пульпы
ТР	Трубчатый реактор
АГ	Аммонизатор-гранулятор
Т	Топка
СБ	Сушильный барабан
В1-6	Вентилятор
К1-4	Конвейер
Э1-3	Элеватор
Г1-3	Грохот
Ш1-7	Шибер
Д1-5	Дозатор
Б1-5	Бункер
ДР1-3	Дробилка
КР	Конвейер ретурный
Р1-3	Распределитель
П	Плавильное устройство
ХКС	Холодильник «кипящего слоя»
БК	Барабан-кондиционер
ЦК	Циклон конический
ЦГ	Циклон групповой
А	Абсорбер
СЗ-6	Сборник абсорбционной жидкости
БР	Брызгоуловитель
АПС	Абсорбер пенный скоростной
АВ	Абсорбер Вентури

3.3 Результаты опытно-промышленных испытаний

Опытно-промышленные испытания получения карбамидсодержащих NPK-удобрений марки 16:16:16 с МО = 1,7 были проведены на заводе ОАО «Аммофос» на технологической системе корпуса 2-70 участка №2 ПМУ. Производительность технологической системы 50 т физ. массы/ч. В таблице 4.3 представлены основные показатели технологического процесса.

Таблица 4.3 – Основные показатели технологического процесса опытно-промышленных испытаний получения марки 16:16:16

Шихта на выходе из аммонизатора-гранулятора	
температура, °С	87
МО	1,73
влажность, % масс.	2,9
Температура топочных газов в сушильном барабане	
на входе, °С	225
на выходе, °С	56
Шихта на выходе из сушильного барабана	
температура, °С	76
МО	1,71
влажность, % масс.	1,6
Температура воздуха в холодильнике «кипящего слоя» для охлаждения готовой продукции	
на входе, °С	-11
на выходе, °С	31
Температура продукта в холодильнике «кипящего слоя» для охлаждения готовой продукции	
на входе, °С	63
на выходе, °С	31

Таблица 4.3 (продолжение)

Состав отходящих газов из аммонизатора-гранулятора на входе в систему абсорбции	
аммиак, мг/м ³	908,1
фтор, мг/м ³	14,2
Состав отходящих газов из сушильного барабана и холодильника «кипящего слоя» для охлаждения готовой продукции на входе в систему абсорбции	
аммиак, мг/м ³	1242,9
фтор, мг/м ³	13,6
Общий выхлоп	
аммиак, мг/м ³	52,3
фтор, мг/м ³	3,7
Состав готового продукта	
N _{общ.} , % масс.	15,4
N _{амм.} , % масс.	13,1
N _{амид.} , % масс.	2,3
P ₂ O ₅ , % масс.	16,3
K ₂ O, % масс.	16,2
влажность, % масс.	0,9
МО	1,71

Таблица 4.3 (продолжение)

Свойства готового продукта	
до обработки кондиционирующей смесью	
статическая прочность, МПа (d = 3,0 мм)	3,7
слёживаемость, кПа (нагрузка 16 кг, экспозиция 4 ч)	166,8
пылимость, г/т	45,0
истираемость, г/(т·мин)	21,3
после обработки кондиционирующей смесью	
статическая прочность, МПа (d = 3,0 мм)	3,7
слёживаемость, кПа (нагрузка 16 кг, экспозиция 4 ч)	80,9
пылимость, г/т	22,2
истираемость, г/(т·мин)	17,9

Проведённые опытно-промышленные испытания позволили получить продукт с удовлетворительными свойствами. Статическая прочность гранул составила 3,7 МПа (при норме не менее 3,0 МПа), гигроскопичность и слёживаемость после обработки кондиционирующей смесью 3,13 ммоль/(г·ч) и 80,9 кПа соответственно. В процессе получения продукта отмечалось залипание верхних сит грохотов, рампы аммонизатора-гранулятора и насадок сушильного барабана.

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 НРК-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 НРК-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 НРК-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 НРК-удобрений уравновешенных 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 $\text{МО} = 0,5$. Получена номограмма зависимости вязкости и плотности от влажности и температуры пульпы. Установлена возможность упаривания пульпы до влажности 20÷21%, что соответствует вязкости 30÷35 сПз.

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

7. Установлено влияние кондиционирующей добавки борной кислоты на свойства (гигроскопичность, слёживаемость, статическая прочность) уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений в зависимости от МО 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 уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений с использованием различных видов фосфатного сырья, которая позволяет получать продукт с улучшенными качественными показателями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник азотчика. Т.2. М.: Химия, 1987. С. 155-159.
2. Производство аммиачной селитры в агрегатах большой единичной мощности/ М.Е. Иванов, В.М. Олевский, Н.Н. Поляков и др. – М.: Химия, 1990. С. 236-249.
3. Таубкин И.С., Саклантй А.Р., Самойленко Н.Г., Соловьёв И.В. О взрывоопасности установок для получения аммиачной селитры и удобрений на её основе/ Химическая промышленность, том 87, №3, 2010. С. 148-160.
4. Зотов А.Т. Мочевина. М.: Госхимиздат, 1963. С. 13-21.
5. Мельникова Б.П., Кудрявцева И.А. Производство мочевины. М.: Химия, 1965. С. 15-18.
6. Борисов В.М., Ажикина Ю.В., Герке Л.С., Ларин Н.С., Смирнова Е.П., Соловьёва З.И.. Физико-химические методы исследования получения новых видов гранулированных комплексных удобрений на основе мочевины и фосфатов аммония/ Труды НИУИФ. Выпуск 221. М., 1973. С. 3-25.
7. Шпунт С.Я., Борисов В.М., Гусева З.И., Ленёва З.Л., Подлеская А.В. Исследования растворимости и устойчивости фосфатов и хлоридов калия, аммония и мочевины в процессе получения карбоаммофоски/ Труды НИУИФ. Выпуск 221. М., 1973. С. 26-34.
8. Борисов В.М., Ажикина Ю.В., Гальцов А.В.. Физико-химические основы получения фосфорсодержащих удобрений.: Справочное пособие. М.: Химия, 1983. С. 109-110.
9. Сарбаев А.Н., Малышева Л.С., Герперт Г.П.. Влияние моноаммонийфосфата на разложение карбамида в концентрированных водных растворах. Журнал прикладной химии, том 36, №11, 1973. С. 2372-2376.
10. Кувшинников И.М.. Минеральные удобрения и соли: Свойства и способы их улучшения. М.: Химия, 1987. С. 169-173.
11. Кувшинников И.М., Кононов А.В., Евдокимова Л.И., Фролкина В.А., Лобачёва М.П., Троицкая С.А. Уравновешенные сложные удобрения на основе

фосфатов аммония и карбамида/ Химическая промышленность, 1989, №10. С. 747-748.

12. Борисов В.А., Ажикина Ю.В. и др. Отчёт НИУИФ № 12852/1: «Получение и изучение новых видов концентрированных комплексных удобрений». М., 1970. 185 с.

13. Борисов В.М., Абрамова Е.М., Трутнева Н.В., Веницкий Р.Л. Получение гранулированной карбоаммофоски на основе порошкообразных фосфатов аммония, хлористого калия и карбамида/ Труды НИУИФ. Выпуск 221. М., 1973. С. 114-120.

14. Шорин С.В., Михайлов Ю.И., Ксандров Н.В., Смирнов А.С., Солдатов А.В. Некоторые аспекты технологии получения сложных минеральных удобрений на основе карбамида, аммофоса и солей калия/ Химическая промышленность сегодня, 2007, №2. С. 10-15.

15. Шахова Н.А., Гришаев И.Г. и др. Новый способ получения смешанных удобрений в виде двухслойных гранул/ Химическая промышленность, 1971, №1. С. 37-42.

16. Широков С.Г., Белоусов И.П., Азбель И.Я., Кисельников В.Н., Мышелов А.Т., Белоусов А.И., Данилов А.И. Получение гранулированных карбамидфосфорных удобрений в псевдооживленном слое/ Химическая промышленность, том 11, № 5, 1973. С. 597-599.

17. Сарбаев А.Н., Кириллов И.П., Михайлов Ю.И., Литов Ю.Н. Получение гранулированного карбоаммофоса в опытно-промышленном аппарате с псевдооживленным слоем/ Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, том 16, №12, 1973.

18. Борисов В.М., Абрамова Е.М., Трутнева Н.В., Деревщикова К.П., Веницкий Р.Л., Лыков М.В. Получение карбоаммофоски методом сушки пульпы в распределительной сушилке с последующей грануляцией порошкообразного продукта/ Труды НИУИФ. Выпуск 221. М., 1973. С. 92-113.

19. Михайлов Ю.И., Сарбаев А.Н., Кириллов И.П., Ненашев Е.Н., Топоров В.А. Исследование гранулирования карбоаммофоса и карбоаммофоски

в тарельчатом грануляторе/ Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 1973, №11. С. 1695-1699.

20. Кочетков Н.В. Гранулирование минеральных удобрений. М.: Химия, 1975. С. 136-137.

21. Мурадов Г.С., Шомин И.П. Получение гранулированных удобрений прессованием. М.: Химия, 1985.

22. Кочетков Н.В. Гранулирование минеральных удобрений. М.: Химия, 1975. С. 87-88.

23. Кочетков Н.В. Гранулирование минеральных удобрений. М.: Химия, 1975. С. 112-114.

24. Рабинович Г.Л. Технология мочевины и удобрений на её основе. М., 1971.

25. United States Patent 6,821,311. Method for treating fertilizer process solution.

26. United States Patent 3,713,802. Reaction of phosphoric acid, urea, and ammonia.

27. Берёзкина Л.Г., Суходолова В.И. Применение импульсного хроматографического метода для определения изотерм сорбции паров воды растворимыми солями/ Журнал физической химии. Том 55, №1, 1981. С. 239-240.

28. Хамский Е.В. Кристаллизация в химической промышленности. М.: Химия, 1969. С. 130-149.

29. Суходолова В.И., Берёзкина Л.Г., Шомин И.П., Труханова Е.А.. Исследование сорбционных свойств новых видов удобрений/ Журнал прикладной химии. Т. 61, №3, 1988. С. 607-610.

30. Богатова Н.Ф., Будераская Г.Г., Товбин М.В. Адсорбция паров воды на кристаллах йодистого серебра/ Адсорбция и адсорбенты. №1, 1972. С. 120-123.

31. Богатова Н.Ф., Будераская Г.Г., Товбин М.В. Исследования адсорбции паров воды на кристаллах хлористого натрия/ Адсорбция и адсорбенты. №1, 1972. С. 123-126.
32. Товбин М.В., Богатова Н.Ф., Будераская Г.Г. Структура адсорбционного слоя воды на поверхности кристаллизующих реагентов/ Теоретическая и экспериментальная химия. Том 9, №5, 1973. С. 701-705.
33. Овощников Д.С., Глазнев И.С., Аристов Ю.И. Ускорение сорбции воды композитом «хлорид кальция/силикагель» в присутствии раствора соли в порах/ Кинетика и катализ, том 52, №4, 2011. С. 630-639.
34. Шкилёв В.П.. Модификация изотермы Арановича/ Журнал физической химии, том 76, №2, 2002. С. 325-330.
35. Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли: свойства и способы их улучшения. М.: Химия, 1987. С. 93-97.
36. Шевкунов С.В.. Коллективные взаимодействия в механизме сцепления зародышей конденсированной фазы с кристаллической поверхностью. 1. Пространственная организация/ Коллоидный журнал. Том 74, №5, 2012. С. 612-633.
37. Шевкунов С.Д. Доменообразование в контактном слое на границе воды и поляризующейся подложки/ Журнал физической химии, том 87, №10, 2013. С. 1686-1692.
38. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Пер. с англ. Т. 1. Физическая адсорбция. М.: Гос. издат. Иностран. Лит-ры, 1948. С. 138-169.
39. Малкин А.И. Закономерности и механизмы эффекта Ребиндера/ Коллоидный журнал. Том 74, №2, 2012. С. 239-256.
40. Кучумова В.М., Кочанова Л.А., Лямина Л.И., Савенко В.И., Щукин Е.Д. Влияние электролитов на хрупкое разрушение монокристаллов при контактных взаимодействиях/ Физико-химическая механика материалов. Том 26, №1, 1990. С. 70-75.
41. Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли: свойства и способы их улучшения. М.: Химия, 1987. С. 97-102.

42. Королёв В.П. Гидратированные числа ионов Na^+ и Cl^- в водном растворе мочевины/ Журнал структурной химии. Том 52, №4, 2011. С. 759-763.
43. В.Н. Афанасьев, А.Н. Устинов. Сольватация хлорида и сульфата магния в водных растворах в расширенном диапазоне температуры 278,15÷323,15 К/ Журнал структурной химии. Том 49, №5, 2008. С. 919-919.
44. Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли: свойства и способы их улучшения. М.: Химия, 1987. С. 119-124.
45. Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли: свойства и способы их улучшения. М.: Химия, 1987. С. 12.
46. Гегузин Я.Е. Диффузия по реальной кристаллической поверхности// Поверхностная диффузия и растекание. М.: Наука, 1969. С. 11-77.
47. Гегузин Я.Е., Кагановский Ю.С. Исследование диффузии на поверхности щелочногалоидных кристаллов в связи их с реальной структурой. Поверхностная диффузия и растекание. М.: Наука, 1969. С. 81-90.
48. Позин М.Е., Копылев Б.А., Тумаркина Е.С., Бельченко Г.В. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ. Под общей редакцией проф. М.Е. Позина. Ленинград, 1963. С. 96-102.
49. ГОСТ 20851.4-75. Удобрения минеральные. Метод определения воды.
50. Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли: свойства и способы их улучшения. М.: Химия, 1987. С. 90-93.
51. Пагалешкин Д.А., Гришаев И.Г., Долгов В.В. Исследование гигроскопичности смесей нитрата и сульфата аммония/ Химическая технология, №10, 2011. С. 593-597.
52. Ребиндер П.А., Сегалова Е.Е.. Возникновение кристаллизационных структур твердения и условия развития их прочности// Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды. П.А. Ребиндер. М.: Наука, 1979. С. 86-95.
53. Амелина Е.А.. Контактные взаимодействия в дисперсных структурах// Физико-химическая механика природных дисперсных системах/ Под ред. Е.Д.

Щукина, Н.В. Перцова, В.И. Осипова, Р.И. Злочевской. М.: Изд-во МГУ, 1985. С. 6-19.

54. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика как новая область знаний// Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды. М.: Наука, 1979. С. 28-39.

55. Конторович С.И. Кристаллизационное структурообразование в дисперсных системах// Физико-химическая механика природных дисперсных системах/ Под ред. Е.Д. Щукина, Н.В. Перцова, В.И. Осипова, Р.И. Злочевской. – М.: Изд-во МГУ, 1985. С. 19-28.

56. Полак А.Ф., Бабков В.В., Андреева Е.П. Твердение минеральных вяжущих веществ. – Уфа: Башк. Кн. Изд-во, 1990. С. 132-142.

57. Черечес Г.Х., Воробьёв Н.И., Дормешкин О.Б., Гаврилюк А.Н. Исследование влияния карбамида на растворимость в системе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.// Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. Науч.-техн. конф., Минск, 2010. С. 83-86.

58. Основы технологии комплексных удобрений/ А.В. Кононов, В.Н. Стерлин, Л.И. Евдокимова. М.: Химия, 1988. С. 90-96.

59. Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли: Свойства и способы их улучшения. М.: Химия, 1987. С.88-90.

60. ГОСТ 30181.7-94 «Удобрения минеральные.Метод определения массовой доли азота в сложных удобрениях (в аммонийной и амидной формах гипохлоритным методом)».

61. ГОСТ 30181.8-94 «Удобрения минеральные.Метод определения массовой доли аммонийного азота в сложных удобрениях (хлораминовый метод)».

62. ГОСТ 20851.2-75 «Удобрения минеральные. Метод определения фосфатов».

63. ГОСТ 20851.3-93 «Удобрения минеральные.Методы определения массовой доли калия».

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

65. ГОСТ 20851.4-75 «Удобрения минеральные. Метод определения воды».

66. Зайцев П.М., Тавровская А.Я., Подлесская А.В., Портнова Н.Л. Термическая стабильность компонентов минеральных удобрений. Сообщение 1. Нитраты, фториды, кремнефториды, фосфаты аммония, калия, кальция, алюминия и железа/ Труды НИУИФ. Выпуск 240. Инструментальные методы анализа и исследования в производствах серной кислоты, минеральных удобрений и кормовых фосфатов. М., 1982. С. 154-167.

67. Зайцев П.М., Тавровская А.Я., Подлесская А.В., Портнова Н.Л. Термическая стабильность компонентов минеральных удобрений. Сообщение 2. Сульфаты аммония, калия, железа, кальция и алюминия. Соединения магния/ Труды НИУИФ. Выпуск 240. Инструментальные методы анализа и исследования в производствах серной кислоты, минеральных удобрений и кормовых фосфатов. М., 1982. С. 168-185.

68. Доходова А.Н., Кармышов В.Ф., Сидорина Л.В. Производство и применение аммофоса. М.: Химия, 1977. С. 28-38.

69. Позин М.Е., Копылев Б.А., Тумаркина Е.С., Бельченко Г.В. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ. Л.: Госхимиздат, 1963. С. 102-108.

70. Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли: Свойства и способы улучшения. М.: Химия, 1987. С. 131-133.

71. Кувшинников И.М. Минеральные соли и удобрения: Свойства и способы их улучшения. М.: Химия, 1987. С. 68-76.

72. Геладзе Л.Б., Кувшинников И.М., Грипас А.И. Физико-механические свойства гранул минеральных удобрений/ Труды НИУИФ. Технология производства минеральных удобрений. Выпуск 231. Москва, 1977. С. 126-132.

73. ГОСТ 21560.2-82. Удобрения минеральные. Метод определения статической прочности.

74. Елкондиева Г.Б. Каратаусский бассейн – крупнейшая фосфатная база Евразии. Фосфатное сырьё: производство и переработка. Материалы Международной научно-практической конференции. М., 2012. С. 21-30.

75. Основы технологии комплексных удобрений/А.В. Кононов, В.Н. Стерлин, Л.И. Евдокимова. – М.: Химия, 1988. С. 68-71.

76. Технология фосфорных и комплексных удобрений /Под ред. С.Д. Эвенчика и А.А. Бродского. М.: Химия, 1987. С. 186-188.

77. Конюхова Е.Б., С.К. Мурашова, В.Ф. Кармышов. Исследование вязкости пульп аммофоса, полученных на основе фосфоритов Каратау/ Труды НИУИФ. Технология производства минеральных удобрений. Выпуск 231. М., 1977. С. 49-54.

78. Попов Н.П.. Выпарные аппараты в производстве минеральных удобрений. Ленинград: Химия, 1974. С. 61-81.

79. Воскресенский С.К., Милованова С.К., Дохолова А.Н. Получение фосфорной кислоты, аммофоса и преципитата из фосфоритов Каратау методом серноокислотного разложения/ Труды НИУИФ. Производство фосфорных удобрений. Выпуск 215. М., 1971. С. 15-26.

80. Основы технологии комплексных удобрений/А.В. Кононов, В.Н. Стерлин, Л.И. Евдокимова. М.: Химия, 1988. С. 225-231.

81. Кононов А.В., Трутнева Н.В., Ленева З.Л., Евдокимова Л.И. Количество и состав твёрдой фазы, образующийся при аммонизации экстракционной фосфорной кислоты из рядовых руд бассейна Каратау в интервале изменения рН 1,3-2,5/ Химическая промышленность, 1983, №7. С. 417-419.

82. Кононов А.В., Трутнева Н.В., Евдокимова Л.И. Влияние мольного отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ на вязкость пульп фосфатов аммония/ Химическая промышленность, 1982, №12. С. 729-731.

83. Евдокимова Л.И. Разработка процессов получения комплексных удобрений на основе порошковидных фосфорсодержащих компонентов: дисс. ...канд. техн. наук. М., 1984. 188 с.

84. Комаров Е.П. Разработка технологии неслёживающейся нитроаммофоски кондиционированием неорганическими солями: автореф. дис. ...канд. тех. наук. М., 1985. 16 с.

85. Иванов М.Е., Олевский В.М., Поляков Н.Н. и др. Технология аммиачной селитры/ под ред. док.тех. наук проф. В.М. Олевского. М.: Химия, 1990. С. 36-49.

86. Турдиалиев У.М., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Каймаков Д.А., Беглов Б.М. Аммиачная селитра с добавкой бентонита Лагонского месторождения/ Химическая промышленность, том 90, №2, 2013. С. 119-127.

87. Маденов Б.Д., Реймов А.М., Сейтназаров А.Р., Курбаниядов Р.К., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Азотно-фосфорное удобрение, получаемое введением в плав аммиачной селитры фосфоритной муки Чилисайского месторождения/ Химическая промышленность, том 89, №7, 2012. С. 327-332.

88. Бардин С.В., Гиниятуллин Р.И., Синельников Ю.В., Мирзакулов Х.Ч. Разработка технологии получения нитрата фосфата аммония/ Химическая промышленность сегодня, 2011, №8. С. 7-16.

89. Пак В.В., Тен А.В., Приманов Н.Н., Беглов Б.М. Исследование процесса получения аммиачной селитры, фосфатизированной с помощью аммофоса/ Химическая промышленность, том 88, №7, 2011. С. 361-368.

90. Норов А.М., Овчинникова К.Н., Малявин А.С., Соколов В.В., Пагалешкин Д.А., Бушуев Н.Н., Размахнина Г.С., Грибков А.Б., Литус А.А., Грибкова Л.А. Влияние содержания магния на физические свойства удобрительных фосфатов аммония. Мир серы, N, P и K. №2, 2012. С. 19-28.

91. Кольшкин А.С. Модифицирование гранул приллированного карбамида и технология получения комплексных НК- и NMg-удобрений на основе карбамида: дисс. ... канд. техн. наук. Пермь, 2005. 128 с.

92. Брахим Ш., Ермаков В.Ф., В.Ф. Кармышов, Спиридонова И.А., Гришина Е.Ф., Соболев Б.П., Чакрян Г.А. Влияние добавки трикальцийфосфата на перераспределение фтора в процессе получения простого суперфосфата/

Труды НИУИФ. Исследования в области кормовых фосфатов и экстракционной фосфорной кислоты. Выпуск 262. М., 1992. С. 5-14.

93. Черненко Ю.Д., Норов А.М., Гришаев И.Г., Овчинникова К.Н., Малявин А.С., Соколов В.В., Бушуев Н.Н., Пагалешкин Д.А., Грибков А.Б., Литус А.А., Дмитриева Л.А. Влияние содержания фтора на физические свойства удобрительных фосфатов аммония/ Переработка и утилизация попутных фтористых соединений и извлечение редкоземельных металлов в производстве минеральных удобрений. Научно-практический семинар. М., 2011. С. 19-28.

94. Кувшинников И.М. Минеральные соли и удобрения: Свойства и способы их улучшения. М.: Химия, 1987. С. 204-225.

95. Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот), ч.1, изд. 4-е, испр. Л.: Химия, 1974. С. 315-319.