

Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова

УДК 661.152.3'1'2'3:631,842.4

На правах рукописи

**КЫДЫРАЛИЕВА АЗИЗА ДОСЫМБЕККЫЗЫ**

**Совершенствование технологии аммиачной селитры с целью улучшения физико-химических и агрохимических характеристик**

6D072000 - Химическая технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора философии (PhD)

Научные консультанты  
доктор технических наук,  
профессор Бестереков У.Б.,  
доктор технических наук,  
профессор РХТУ  
им. Д.И. Менделеева,  
Петропавловский И.А.

Республика Казахстан  
Шымкент, 2020

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ</b> .....	4
<b>ОПРЕДЕЛЕНИЯ</b> .....	6
<b>ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ</b> .....	7
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	8
<b>1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР</b> .....	15
1.1 Характерные свойства аммиачной селитры.....	15
1.2 Статистика производства и потребления аммиачной селитры.....	17
1.3 Современное состояние производства и проблемные вопросы применения аммиачной селитры.....	22
1.4 Удобрительные смеси сложного состава, получаемые на основе аммиачной селитры, перспектива их выпуска и использования.....	27
1.5 Возможности улучшения потребительских, агрохимических и физико-химических свойств аммиачной селитры.....	33
1.6 Фосфоритная мука-перспективная добавка для производства аммиачной селитры с улучшенными свойствами.....	35
1.7 Хлорид калия - удобрительная композиция, доступная для повышения агрохимической ценности аммиачной селитры.....	38
Выводы по первому разделу.....	41
<b>2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ</b> .....	42
Выводы по второму разделу.....	50
<b>3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ В РАСТВОРАХ, КИСЛОТНОЙ АБСОРБЦИИ АММИАКА</b> .....	51
3.1 Кинетика и равновесие процесса термического разложения аммиачной селитры в растворах.....	51
3.2 Результаты исследований процесса термического разложения аммиачной селитры в ее кипящих растворах .....	56
3.3 Результаты исследований процессов термического разложения аммиачной селитры и кислотной абсорбции аммиака, их балансовые сведения .....	61
Выводы по третьему разделу.....	66
<b>4 ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ФОСФАТНЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЙ РК</b> .....	68
4.1 Состав и свойства фосфоритной муки месторождения Чилисай.....	68
4.2 Состав и свойства фосфоритной муки месторождения Кокжон.....	74
Выводы по четвертому разделу .....	80
<b>5 УСТАНОВЛЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ УЛУЧШЕНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИНЕРАЛЬНО - СОЛЕВЫХ ДОБАВОК</b> .....	81
5.1 Результаты исследований по улучшению характеристик аммиачной селитры с использованием фосфоритной муки.....	81
5.2 Результаты исследований по улучшению характеристик аммиачной	

селитры с использованием фосфоритной муки и хлорида калия.....	86
5.3 Химизм и термодинамические основы улучшения характеристик аммиачной селитры с использованием фосфатно-калиевых минеральных добавок.....	92
5.4 Оптимизация процесса улучшения состава и свойств аммиачной селитры с использованием минерально-солевых добавок.....	94
Выводы по пятому разделу .....	103
<b>6 ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ С УЛУЧШЕННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ .....</b>	<b>104</b>
6.1 Технологические основы и принципиальная технологическая схема получения аммиачной селитры с улучшенными характеристиками.....	104
6.2 Материальный баланс производства аммиачной селитры по усовершенствованной технологии.....	107
Выводы по шестому разделу .....	117
<b>7 ОПЫТНО - ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ УСОВЕР - ШЕНСТВОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ .....</b>	<b>118</b>
7.1 Технологическая схема и описание опытного участка производства аммиачной селитры АО «КазАзот».....	119
7.2 Результаты опытно - промышленных испытаний усовершенство - ванной технологии производства аммиачной селитры.....	123
7.3 Экономическая эффективность производства аммиачной селитры улучшенных состава и свойств.....	128
7.4 Практические рекомендации по модернизации традиционной технологии производства аммиачной селитры на АО «КазАзот».....	131
Выводы по седьмому разделу .....	134
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>135</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....</b>	<b>138</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ.....</b>	<b>154</b>

## НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 31340-2013 Предупредительная маркировка химической продукции. Общие требования

ГОСТ 8.579-2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Требования к количеству фасованных товаров в упаковках любого вида при их производстве, расфасовке, продаже и импорте

ГОСТ 2.105-95 Единая система конструкторской документации. Общие требования к текстовым документам

ГОСТ 12.1.018-93 Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрыво-безопасность статического электричества. Общие требования

ГОСТ 27025-86 Реактивы. Общие указания по проведению испытаний

ГОСТ 20851.2-75 Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4919.1-77 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления растворов индикаторов

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрий гидроксид. Технические условия

ГОСТ 4198-75 Реактивы. Калий фосфорнокислый однозамещенный. Технические условия

ГОСТ 3765-78 Реактивы. Аммоний молибденово - кислый. Технические условия

ГОСТ 21560.1-82 Удобрения минеральные. Метод определения гранулометрического состава

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные

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

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные общего назначения. Общие технические условия

ГОСТ 4234-77 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4523-77 Магний серно - кислый 7-водный. Технические условия

ГОСТ 18300-87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 17299-78 Спирт этиловый технический. Технические условия

ГОСТ 4212-2016 Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 20851.4-75 Удобрения минеральные. Методы определения воды

ГОСТ 8136-85 Оксид алюминия активный. Технические условия

ГОСТ 3956-76 Силикагель технический. Технические условия

ГОСТ 14870-77 Продукты химические. Методы определения воды

ГОСТ 30181.4-94 Удобрения минеральные. Метод определения суммарной массовой доли азота, содержащегося в сложных удобрениях и селитрах в аммонийной и нитратной формах (метод Деварда)

ГОСТ 3769-78 Реактивы. Аммоний серноокислый. Технические условия

ГОСТ 12871-2013 Хризотил. Общие технические условия

ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 25794.1-83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно - основного титрования

ГОСТ 30181.6-94 Удобрения минеральные. Метод определения массовой доли азота в солях аммония (в аммонийной форме формальдегидным методом)

ГОСТ 1625-89 Формалин технический. Технические условия

ГОСТ 4919.2-77 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления буферных растворов

ГОСТ 6341-75 Реактивы. Кислота янтарная. Технические условия

ГОСТ 7328-2016 Меры массы общего назначения и образцовые. Технические условия

ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 22180-76 Реактивы. Кислота щавелевая. Технические условия

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

ГОСТ 21560.5-82 Удобрения минеральные. Метод определения рассыпчатости

ГОСТ 2226-88 Мешки бумажные. Технические условия

ГОСТ 2-2013 Селитра аммиачная. Технические условия

ГОСТ 6981-94 Железный купорос. Технические условия

ГОСТ 3826-82 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками

Технические условия

ГОСТ 24363-80 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия.

ГОСТ 25794.2-83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для окислительно-восстановительного титрования

ГОСТ 2184-2013 Кислота серная техническая. Технические условия

ГОСТ 3760-79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 10398-2016 Реактивы и особо чистые вещества. Комплексонометрический метод определения содержания основного вещества

ГОСТ 24596.5-2015 Фосфаты кормовые. Метод определения показателя активности водородных ионов

## ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применены следующие термины с соответствующими определениями:

Аммиачная селитра (АС) - химическое соединение  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , бесцветное кристаллическое вещество, содержащее 60% кислорода, 5% водорода и 35% азота (по 17,5% в аммиачной и нитратной формах).

Прочность - свойство гранул минерального удобрения, характеризующее его способность сохранять размеры и форму под воздействием внешних сил.

Слеживаемость - свойство продукта, образовывать фазовые контакты сцепления между зернами минерального удобрения при определенных внешних условиях, склонностью его частичек срастаться в единую монолитную массу.

Насыпная плотность - масса единицы объема сыпучего вещества, определяемая в  $\text{т/м}^3$ .

Гигроскопичность - способность к поглощению влаги.

Полиморфизм - способность существовать в различных модификациях, при атмосферном давлении в определенной области температур.

Абсорбция - процесс поглощения вещества в объеме сорбента.

Абсорбат - вещество, абсорбированное в объеме сорбента.

Минеральные удобрения - продукты неорганического происхождения, изготавливаемые промышленно - заводским путем в результате химической или механической обработки неорганического сырья.

Комплексные удобрения - удобрения, содержащие не менее двух питательных элементов.

Гранулирование - это технологический процесс превращения материала в более или менее однородные по размеру гранулы.

Производительность - показатель, характеризующий количество продукции, изготовленной в единицу времени.

Себестоимость - совокупность материальных и трудовых затрат предприятия в денежном выражении, необходимых для изготовления и реализации продукции.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей диссертации применены следующие обозначения и сокращения:

- АС - аммиачная селитра;
- ИТН - пользователь тепла нейтрализации;
- САИ - скоростной аммонизатор - испаритель;
- КАС - карбамидно-аммиачная смесь;
- ИАС - известково - аммиачная селитра;
- АФУ - азотно-фосфорное удобрение;
- САФУ - сложное азотно - фосфатное удобрение
- САК - слабая азотная кислота;
- ФМ - фосфоритная мука;
- СМУ - сложные минеральные удобрения;
- БГС - барабан - гранулятор - сушилка;
- БГСХ - барабан - гранулятор - сушилка - холодильник;
- СГК - сушилка - гранулятор - классификатор;
- КСП - конденсат сокового пара;
- КГП - конденсат греющего пара;
- УНД - установка насосная-дозировочная;
- ПСМУ - производство сложных минеральных удобрений;
- ТОО - товарищество с ограниченной ответственностью;
- США - Соединённые Штаты Америки;
- ЕЭС - Европейское экономическое сообщество;
- МАФ - моноаммонийфосфат;
- НРК - азотно-фосфорно-калийное;
- ДТА - дифференциально - термический анализ;
- РФА - рентгено - фазовый анализ;
- ИК - инфракрасный;
- ФЭЖ - фотоэлектроколориметр;
- ММ - магнитная мешалка;
- ДРОН - дифрактометр рентгеновский общего назначения;
- РЭМ - растровый электронный микроскоп;
- ТЭО – технико – экономическое обоснование
- рН - водородный показатель;
- $\Delta G_T$  - изменение энергия Гиббса, кДж/моль;
- $\Delta S_T$  - изменение энтропия, кДж/моль · К;
- Т, К - градусы в Кельвинах;
- $\Delta H$  - тепловой эффект реакции, кДж/моль;
- $\tau$  - продолжительность процесса, мин.

## ВВЕДЕНИЕ

**Общая характеристика работы.** Диссертационная работа посвящена усовершенствованию традиционной технологии производства аммиачной селитры и улучшению ее физико-химических и агрохимических свойств. Целевые задачи диссертационной работы были реализованы в результате смешения раствора аммиачной селитры (АС) концентрации 64 - 71%, рН не более 2, температуры 110 - 130°C с фосфоритной мукой (ФМ) и хлоридом калия, с получением суспензионной смеси концентрации 80 - 85% и рН 6.47 ÷ 6.65, которая в дальнейшем подвергается грануляции и сушке по традиционной технологии с получением целевого продукта с улучшенными агрохимическими и потребительскими свойствами. При смешении раствора аммиачной селитры (АС) концентрации 64 - 71%, с ФМ, вследствие химического взаимодействия последней с избыточной азотной кислотой и продуктами термического разложения АС, а также полученных при этом вторичных продуктов между собой, образуются новые продукты удобрительной ценности, и этим, а также калиевой композиционной составляющей смеси обеспечивается комплексная природа получаемых конечных продуктов. Таким образом, комплексного состава производные новые удобрительные композиции производятся по упрощенной схеме, в которой, в отличие от традиционной схемы производства АС, отсутствуют стадии вторичной выпарки и донейтрализации аммиаком аммонизированного раствора азотной кислоты.

Усовершенствованная технология была разработана в условиях ЮКУ им. М. Ауэзова, прошла опытные испытания на опытном участке действующего производства АС АО «КазАзот». На основе полученных результатов выработаны практические рекомендации по модернизации традиционной технологии АС.

**Актуальность проблемы.** Аммиачная селитра занимает одно из ведущих мест в аграрном секторе, является доступным по цене безбалластным, крупнотоннажным, концентрированным азотным удобрением, и практически повсеместно находит наиболее широкое применение в качестве универсального удобрительного средства. Вместе с тем в последние годы как производители, так и потребители аммиачной селитры стали свидетелями множества проблемных фактов, обусловленных взрывами и пожарами, имевшими место при производстве, хранении, транспортировке и применении аммиачной селитры. В 2001 и 2003 годы имели место взрывы на производственных складах аммиачной селитры в городах Тулуза и Сеи-Ромен-ан-Жарес. Подобный случай имел место в Северной Корее при транспортировке аммиачной селитры в 2004 году. В этом же году в цехе аммиачной селитры АО «Азот» в Грузии имел место пожар в грануляционной башне в результате нарушений правил технической эксплуатации. В 2005, 2007 и 2020 годы произошли взрывы на Украине на складе аммиачной селитры и в морском порту города Бейрут Ливана, в результате которых имели место человеческие жертвы, производствам и окружающей среде был нанесен весомый материальный



ущерб и экологический урон. В силу этого, в частности, Китай, Индонезия, Турция, Колумбия, Австралия, Германия, Ирландия, Филиппин, Алжир, Перу и др. ввели полный запрет на ввоз и использование аммиачной селитры, а в странах ЕЭС, США на аммиачную селитру установлена заградительная пошлина. Все это в определенной мере стало отрицательно сказываться на объеме выпуска, экспорта и импорта аммиачной селитры, во многих странах мира. В силу этого, на текущий момент времени, практически повсеместно, перед производителями важнейшей удобрительной продукции - АС стоят актуальнейшие вопросы, требующие своевременного и должного практического решения, которые обусловлены острой необходимостью повышения ее потребительских и агрохимических свойств за счет исключения ее взрыво и огнеопасности при сохранении ее основных физико - химических свойств на уровне действующих нормативных требований.

Поэтому разработка новых технологических решений по усовершенствованию традиционной технологии производства аммиачной селитры путем перевода ее без коренной модернизации на выпуск на основе первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты стабилизированных комплексных удобрений с улучшенными потребительскими, агрохимическими и физико-химическими свойствами, представляет собой актуальную задачу современной химической технологии неорганических веществ.

**Цель работы.** Научно обоснованное усовершенствование традиционной технологии производства аммиачной селитры, которая позволяет получить на ее основе стабилизированные удобрения с улучшенными потребительскими, агрохимическими и физико-химическими свойствами.

Для достижения цели диссертационных исследований решались нижеследующие задачи:

- исследование закономерностей кинетики и равновесия процессов термического разложения аммиачной селитры в растворах, азотно-кислотной абсорбции продукта термического разложения аммиачной селитры - аммиака, составление материальных балансовых сведений о их результатах;
- подбор композиционных и модифицирующих добавок к раствору аммиачной селитры, изучение их состава и свойств;
- изучение химизма и термодинамическое обоснование процессов, лежащих в основе получения аммиачной селитры улучшенного состава и свойств с использованием первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты и минерально - солевых добавок;
- планирование и постановка исследований по отработке режимных параметров, оптимизации изучаемых процессов по регулированию содержания питательных элементов в целевых продуктах;
- синтез экспериментальных образцов аммиачной селитры улучшенных характеристик и их анализ;
- усовершенствование технологии получения аммиачной селитры с улучшенными потребительскими и агрохимическими свойствами на основе

первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты и минерально - солевых добавок;

- опытно - промышленные испытания разработанной технологии в условиях АО «КазАзот», ее ТЭО и выработка практических рекомендаций по внедрению разработки в производство;

**Объекты исследования.** Аммиачная селитра (ГОСТ 2-2013); фосфоритная мука месторождений Чилисай и Кокжон; образцы аммиачной селитры улучшенного состава и свойств.

**Методы исследования.** В работе использовались современные экспериментально - аналитические, кинетические, термодинамические, химические, комплексометрические, титрометрические, перманганатометрические, потенциометрические, фотоколориметрические, гравиметрические методы, а также вычислительно-математические приемы обработки экспериментальных данных; традиционные способы проведения лабораторных и опытно - промышленных испытаний. Достоверность результатов экспериментов обеспечивалась применением современных технических средств физико-химического анализа - растрового электронного микроскопа (РЭМ) марки JEOL, JSM6490LV, спектрофотометра SPECORD 75, ИК-фурье спектрометра ShimadzuIR Prestige-21, рентгено-фазового анализатора ДРОН-3, дифференциально - термического (ДТА) THERMOSCAN-2, измерителя влажности Mettler Toledo, измерителя прочности гранул ИПГ-1М.

**Научная новизна:**

1. Впервые установлены закономерности процесса термического разложения аммиачной селитры в растворах. Выяснено, что аммиачная селитра в растворах способна подвергаться термическому разложению, результируя в области комнатных температур степень термического разложения 0,1% при константе равновесия процесса  $62 \cdot 10^{-7}$  моль/л, и при температуре 110°C - степень разложения 4,0%, константу равновесия  $4751 \cdot 10^{-7}$  моль/л;

2. Установлено, что степень термического разложения аммиачной селитры в ее растворах зависит от концентрации: чем ниже концентрация аммиачной селитры в растворе, тем выше степень термического разложения, и наоборот. При концентрациях аммиачной селитры в растворе ниже 65% степень ее термического разложения превышает 6,0%, а при концентрациях выше 95 % - снижается практически до нуля;

3. Выяснено, что энергия активации процесса термического разложения аммиачной селитры в ее растворе составляет 4,07 Дж/моль, что данный процесс лимитируется диффузионным отводом продуктов термического распада аммиачной селитры в объем раствора;

4. Впервые в экспериментальной практике поставлены целевые исследования по получению достоверных балансовых данных о процессах термического разложения аммиачной селитры в ее кипящих растворах и полноценной утилизации продукта терморазложения аммиачной селитры - аммиака абсорбционным поглощением азотной кислотой. При этом

установлено, что с увеличением концентрации азотной кислоты в сорбционном растворе степень разложения аммиачной селитры возрастает, и наоборот.

5. Выявлен и термодинамически обоснован химизм процессов, использованных в основе разработки усовершенствованной технологии получения аммиачной селитры улучшенного состава и свойств.

6. Предложена математическая модель расчетного определения удельных расходов аммиачной селитры, фосфоритной муки и хлорида калия для приготовления исходной суспензионной смеси; методом рототабельного планирования-моделирования второго порядка Бокса - Хантера получено адекватное уравнение регрессии для оценки соотношений питательных элементов в целевых продуктах; выполнена оптимизация процесса получения аммиачной селитры улучшенного состава и свойств.

**Основные положения, выносимые на защиту** представляющие собой итог исследований, изложенных в экспериментальной части работы:

- результаты кинетических и равновесных исследований процессов термического разложения аммиачной селитры в ее кипящих растворах и абсорбционного поглощения азотной кислотой продукта терморазложения аммиачной селитры - аммиака;

- материальные балансовые сведения о результатах кинетических и равновесных исследований процессов термического разложения аммиачной селитры в ее кипящих растворах и абсорбционного поглощения азотной кислотой продукта терморазложения аммиачной селитры - аммиака;

- результаты комплексных исследований состава и свойств фосфоритной муки месторождений Чилисай, Кокжон, образцов целевых продуктов, представляющих собой аммиачную селитру улучшенного состава и свойств.

- химизм и термодинамика процессов, имеющих место в среде первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты в присутствии фосфоритной муки и хлорида калия;

- методика расчетного определения удельных расходов аммиачной селитры, фосфоритной муки и хлорида калия для приготовления исходной суспензионной смеси;

- результаты исследований по оптимизации влияния удельных расходных показателей аммиачной селитры, фосфоритной муки и хлорида калия на регулируемые соотношения питательных элементов - азота, пятиоксида фосфора и оксид калия в целевых продуктах;

- усовершенствованная технология получения аммиачной селитры улучшенного состава и свойств на основе первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты, фосфоритной муки и хлорида калия, ее материальные балансы;

- результаты опытно-промышленных испытаний усовершенствованной технологии получения аммиачной селитры улучшенного состава и свойств на основе аммонизированного раствора азотной кислоты, фосфоритной муки и хлорида калия;

- результаты ТЭО разработанной технологии, практические рекомендации по внедрению ее в практику работы действующего производства аммиачной селитры.

### **Практическая значимость работы.**

1. На основании выполненных исследований разработаны и предложены новые технологические решения по усовершенствованию традиционной технологии производства аммиачной селитры путем перевода ее на выпуск на основе первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты и минерально-солевых композиционных добавок - фосфоритной муки и хлорида калия новых производционных образцов аммиачной селитры улучшенного состава и свойств, основное преимущество которых в отличие от аммиачной селитры, производимой традиционным способом, заключается в их термостабильности и высокой агрохимической ценности. Разработанная технология не требует коренной модернизации традиционной технологии производства аммиачной селитры, главным образом отличается от последней тем, что в ней исключены вторая стадия выпарки и донейтрализации аммонизированного раствора азотной кислоты. Поэтому разработанная технология представляет собой упрощенный вариант действующей технологии производства аммиачной селитры.

2. Результатами настоящих исследований установлено, что новые производционные образцы аммиачной селитры улучшенного состава и свойств производятся на технологическом оборудовании действующего производства аммиачной селитры при соблюдении всех режимных параметров их работы по традиционной схеме.

3. Результаты обработки экспериментальных данных показали, что при одинаковых расходных показателях исходных сырьевых материалов - аммиака и азотной кислоты по усовершенствованной технологии единичная производительность производства аммиачной селитры стабилизированного состава, улучшенных агрохимических и физико-химических свойств по сравнению с традиционной технологией увеличивается в 1,5 и более раза.

4. Новый целевой продукт выпускается по существенно сниженной себестоимости, дает порядка 2,0 млрд тг в год годовой прибыли. При этом ожидаемый экономический эффект, в зависимости от ее состава, составит 3,61%-8,98%, и тем самым новый продукт может быть реализован с высокой добавленной стоимостью. Результаты опытно-промышленных испытаний разработанной технологии на опытной базе АО «КазАзот» убедительно подтвердили ее важную прикладную значимость и достаточно высокую эффективность.

5. Разработаны способы получения на основе первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты и композиционных минеральных добавок - фосфоритной муки и хлорида калия новых образцов аммиачной селитры улучшенного состава и свойств с регулируемым соотношением питательных веществ в их составе. Поданы заявки на изобретения №2019/0638.1, №2020/0105.1, №2020/0108.1, №2019/0640.1 в Казпатент.

**Связь с планом основных научных работ.** Диссертационная работа выполнена в соответствии с научным направлением Южно - Казахстанского университета имени М. Ауэзова в рамках госбюджетной темы Б-16-02-03 НИР кафедры ХТНВ «Исследования по созданию альтернативно - инновационных технологий обогащения сырья и получения продуктов синтеза неорганических соединений из природных рудно-минеральных ресурсов и техногенных отходов различных отраслей промышленности» и по плану хозяйственного договора №2106 с АО «КазАзот» на тему: «Установление новых возможностей повышения агрохимической ценности, улучшения физико-химических и потребительских свойств аммиачной селитры».

**Степень разработанности проблемы.** На сегодня, применительно к решению проблем по стабилизации аммиачной селитры и по повышению ее агрохимической ценности, во всем мире идет поиск методов по разработке технологии производства на основе аммиачной селитры новых удобрительных композиций высокой устойчивости к внешним воздействиям, меньшей огне- и взрывоопасности, улучшенных агрохимических свойств выполнено значительное число исследований как зарубежными авторами, так и специалистами СНГ. Вы их числе следует отметить как наиболее заслуживающие внимания результаты исследований ученых С. Аффольтера, Л.Дж. Мауэра, Дж. Ричарда, В.П. Синдицкого, Ж. Хань, С. Цзиньхуа, В.В. Лаврова, Л.А. Жмай, А.К. Чернышева, Г.Ф. Клякина, А.В. Тарана, Д.Г. Пак, А.А. Маматалиева, В.П. Колесникова, Л.В. Москаленко, К.П. Усмонова, Ш.С. Намазова, Р.К., Курбаниязова, А.М. Реймова, Б.М. Беглова и др. Вместе с тем следует отметить, что их результаты на данном этапе в основной части представлены как предмет изобретений или данные лабораторных исследований, и лишь в отдельных случаях - производственных опытно-промышленных испытаний. В силу этого они все еще не нашли полномасштабного практического применения из-за сложности, многостадийности, громоздкости технологий, дороговизны используемых композиционных составляющих и низкой экономической эффективности.

**Степень внедрения** - проведены опытно - промышленные испытания разработанной технологии на опытном участке производства аммиачной селитры АО «КазАзот». На основе первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты получены опытные партии стабилизированных целевых продуктов с улучшенными агрохимическими свойствами 0,5-1,0 т. Выданы практические рекомендации по модернизации традиционной технологии производства аммиачной селитры на АО «КазАзот». Выполнено ТЭО разработки, проведена оценка ее экономической эффективности.

**Апробация результатов работы.** Результаты работы были опубликованы в изданиях, включенных в базу Scopus, рекомендованных ККСОН МОН РК: International Journal of Engineering Research and Technology (Индия); Periodico Tche Quimica ARTIGO (Tipo de Manuscrito) (Бразилия); Bulletin of the Karaganda University; Вестник КазНУ; «Химический журнал Казахстана»; «Вестник Казахстанско-Британского технического университета»; представлены на международных и иных специализированных научно-технологических

конференциях: «Агропродовольственные пояса мегаполисов и сельскохозяйственная кооперация в Казахстане: проблемы, поиски и решения» (Шымкент, 2017); международная научно - практическая конференция «International science project» (Финляндия, г.Турку, 2018); V-я международная ежегодная конференция посвященная 75-летию ЮКГУ им. М. Ауэзова и 90-летию академика С.Т. Сулейменова «Промышленные технологии и инжиниринг» (Шымкент, 2018); конференция «Ауэзовские чтения-17: новые импульсы науки и духовности в мировом пространстве» (Шымкент, 2019); Результаты диссертационных исследований, новизна которых заключается в получении новых данных и высокой степени достоверности о составе и свойствах большого многообразия фосфатного сырья, в химизме и полном термодинамическом обосновании процессов их азотнокислотного разложения внедрены в учебный процесс подготовки бакалавров, магистрантов и PhD докторантов специальности 6D072000-«Химическая технология неорганических веществ» и подтверждены Актами внедрения результатов диссертационных исследований в лекционные занятия дисциплины «Азотно-кислотное разложение фосфатного сырья и техногенных отходов».

**Личный вклад автора** заключается в анализе литературных сведений, в патентом поиске по теме диссертационной работы, в постановке целей и задач исследований, в подборе методов исследований и анализов, в проведении теоретических и экспериментальных исследований, в обобщении их результатов и разработке новых технологических решений, в опытно-промышленной апробации разработки и обобщении полученных результатов, в подготовке и издании научных публикация по работе, в оформлении актов испытаний и внедрений результатов диссертационных работ в учебный процесс.

**Публикации.** Основные положения выполненных диссертационных исследований отражены в 18 научных публикациях, в том числе 3 в международных научных журналах, входящих в базу данных Scopus, 4 в изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК, 7 статей опубликованы в материалах международных конференций, в том числе 1 статья в материалах зарубежной конференции, 4 статьи в научных журналах других изданий, по результатам исследований оформлены и поданы в Казпатент 4 заявки на изобретение (Приложения 21-24).

**Научно - техническая база.** Настоящая работа была выполнена в условиях ЮКУ им. М. Ауэзова на кафедре «Химическая технология неорганических веществ». Полученные при этом результаты и технологические разработки прошли опытные испытания на опытном участке действующего производства аммиачной селитры АО «КазАзот».

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа изложена на 138 страницах машинописного текста, содержит 57 таблицы, 57 рисунков. Работа состоит из введения, 7 разделов, заключения, списка использованных источников из 202 наименований и 24 приложений.

# 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

## 1.1 Характерные свойства аммиачной селитры

Аммиачная селитра является неорганическим продуктом промышленного синтеза, производимая из газообразного аммиака и азотной кислоты. Впервые получен Глаубером в 1659 году. В продукционном виде она представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с содержанием 35% общего азота в аммиачной и нитратной формах. В удобрительных целях выпускается в гранулированном виде [1]. Физико-химические свойства аммиачной селитры регламентируются нормативными требованиями ГОСТ 2-2013 [2,3].

Аммиачная селитра хорошо растворяется воде. Растворимость ее воде при 25°C превышает 2 кг/кг воды, что значительно выше растворимости многих органических и неорганических соединений [4].

Одна из важных отличительных характеристик аммиачной селитры заключается в ее сильной окислительной способности применительно к большому числу неорганических и органических веществ, что сильно отражается на ее потребительских и товарных свойствах. В последние годы, имевшим место в ряде стран [5-7] взрывам и пожарам, обусловленным этой характеристикой аммиачной селитры, существенно снизился спрос на данную важную универсальную удобрительной значительности продукцию.

Характерным специфическим показателем аммиачной селитры является полиморфизм ее свойств. Под этим понимается ее способность изменять свою кристаллическую структуру в зависимости от температуры среды. Как известно [4,8-10], в зависимости от температурных условий, аммиачная селитра имеет пять кристаллических форм. При этом структурный переход в ее составе от одной кристаллической структуры в другую имеет место в условиях выделения или поглощения тепла, и приводит к изменениям объема и плотности кристаллов, а также всех ее иных физико-химических свойств. Установлено, [11-14] что III структурная модификация аммиачной селитры является наиболее стабильной применительно к транспортировке и хранению ее в жарких климатических условиях, найдены и разработаны ряд достаточно эффективных способов стабилизации ее III – ей структурной модификации [15-20].

Аммиачная селитра обладает высокой слеживаемостью [3,21]. В силу этого, при практическом применении аммиачной селитры в качестве удобрения, имеют место существенные потери товарной продукции, требуются дополнительные затраты при использовании слежившейся части ее [1,4]. Как известно [4,22,23], слеживаемость аммиачной селитры вызывается ее высокой растворимостью, гигроскопичностью, низкой прочностью гранул, а также полиморфными превращениями, имеющими место в ее структуре. Поэтому, чем меньше растворимость и гигроскопичность, выше прочность гранул аммиачной селитры, тем ниже и ее слеживаемость.

Важной характеристикой продукционной аммиачной селитры является механическая прочность ее гранул. Согласно современным требованиям [3], гранулы аммиачной селитры при транспортировке, хранении и использовании

не должны разрушаться при механических нагрузках. Прочность гранул характеризуется тремя показателями: динамической прочностью ( $P_d$ ), прочностью на истираемость ( $P_{и}$ ), статической прочностью ( $P_c$ ) [24,25]. На прочность гранул аммиачной селитры самое существенное влияние оказывают влажность, пористость и размеры гранул продукта [22,26,27]. С уменьшением влажности и размеров отдельных гранул, а также с увеличением их плотности прочность гранул аммиачной селитры возрастает.

Аммиачная селитра в результате интенсивного поглощения влаги снижает свою механическую прочность, разрушается и слеживается [1,4, 28-30]. Все это обусловлено ее гигроскопичностью. В силу этого, производственная аммиачная селитра нуждается в соблюдении особых условий хранения, вызывает ряд сложностей при ее практическом использовании в удобрительных целях [31-36]. Поэтому на сегодня повсеместно как производители аммиачной селитры, так и ее потребители остро заинтересованы в снижении ее гигроскопичности различными способами и приемами [37-42].

Производственной аммиачной селитре удобрительного назначения характерна также кислотность. Это обусловлено тем, что по традиционной технологии производства аммиачной селитры, а также в соответствии с нормативными требованиями ГОСТа 2-2013 [3,43,44] допускается водородный показатель продукта  $pH = 5$ , чем придаются продукту кислотные свойства из-за содержания в нем избыточной азотной кислоты. Водные растворы аммиачной селитры имеют кислую реакцию ( $pH = 4 - 5$ ). В силу этого аммиачная селитра наиболее эффективна применительно к почвам, обладающим щелочными свойствами. В случаях же длительного использования аммиачной селитры почва закисляется, и это вызывает необходимость принятия дополнительных мер по ее нейтрализации, что экономически невыгодно для объектов сельскохозяйственной отрасли, использующих аммиачную селитру в качестве универсального высококонцентрированного азотного удобрения.

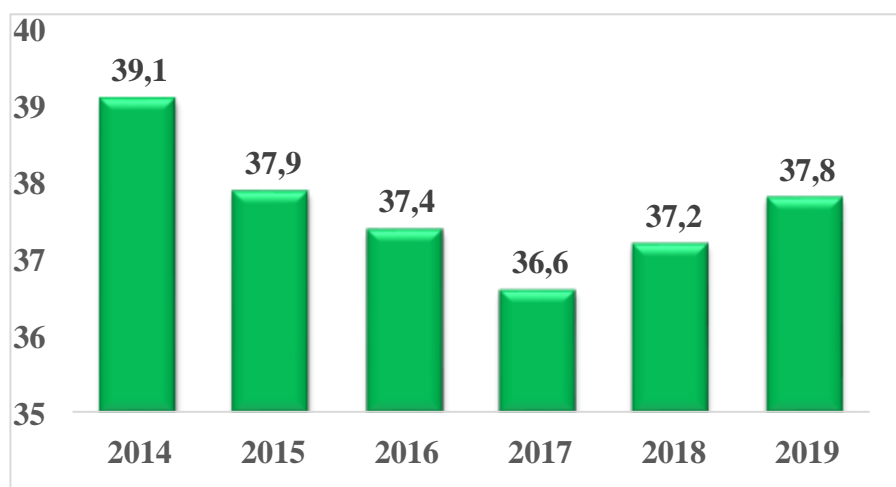
Мировая практика использования аммиачной селитры свидетельствует о том, что ей свойственны огнеопасность и взрывоопасность [45-48]. Это обусловлено тем, что аммиачная селитра склонна к термическому разложению и обладает сильными окислительными свойствами. Термическое разложение аммиачной селитры имеет место при медленном нагревании начиная со  $110^{\circ}C$  и выше. В области низких температур продуктами термического разложения являются аммиак и азотная кислота, а при высоких температурах, закиси, окиси азота и кислород [4,49-51]. При этом в области высоких температур образование последних продуктов носит взрывной характер. Следовательно, из-за термического разложения аммиачной селитры имеет место потеря части продукта, а также практическое использование аммиачной селитры становится небезопасным. Поэтому в целях полного подавления процесса термического разложения аммиачной селитры или его эффективного замедления на практике используется ряд методов и приемов по ее стабилизации [52-55].



## 1.2 Статистика производства и потребления аммиачной селитры

Производством азотных удобрений, в том числе и аммиачной селитры, занимаются многие ведущие страны мира - Китай, РФ, США, Индия, Индонезия, Тринидад и Тобаго, Украина, Канада и др. По данным IFA, в 2017-2018 гг. мировые мощности по производству азотных удобрений соответственно достигли 185,10 и 187,0 млн. тонн питательного вещества/год [56]. Среди азотных удобрений основная массовая доля приходится на карбамид, аммиачную селитру, и КАС [56].

Наглядные изменения распределения мирового выпуска аммиачной селитры (по данным IFA), в физическом выражении продемонстрированы на рисунках 1.1 и 1.2.



Источник: IFA, Fertecson, оценка компании [57].

Рисунок 1.1 - Динамика производства аммиачной селитры в мире, 2014-2019 гг. (млн. тонн)

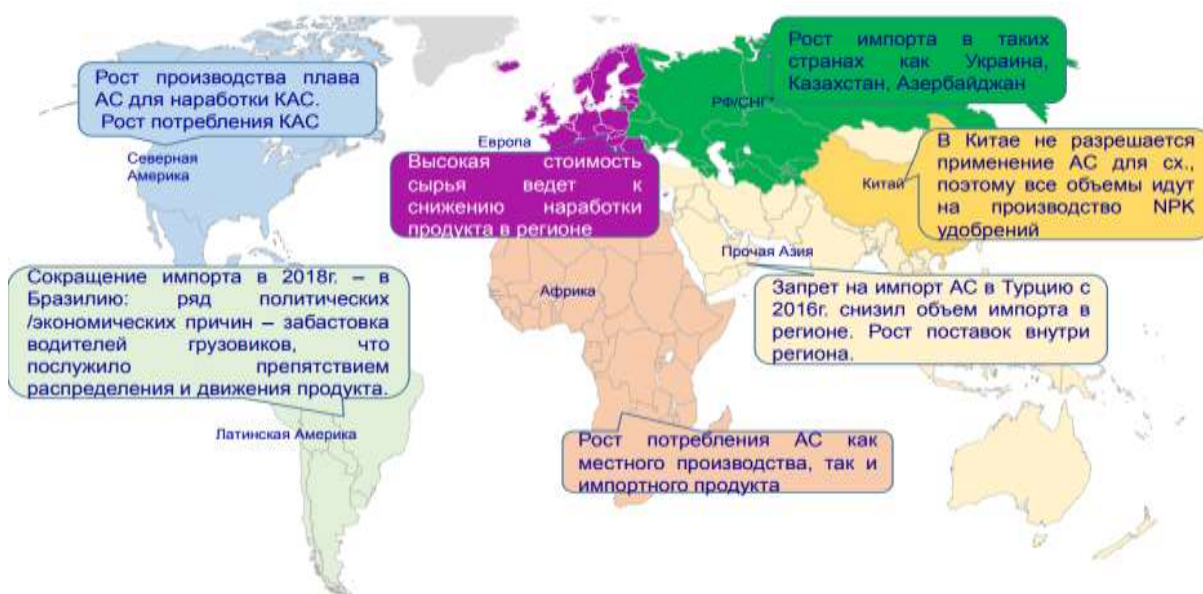
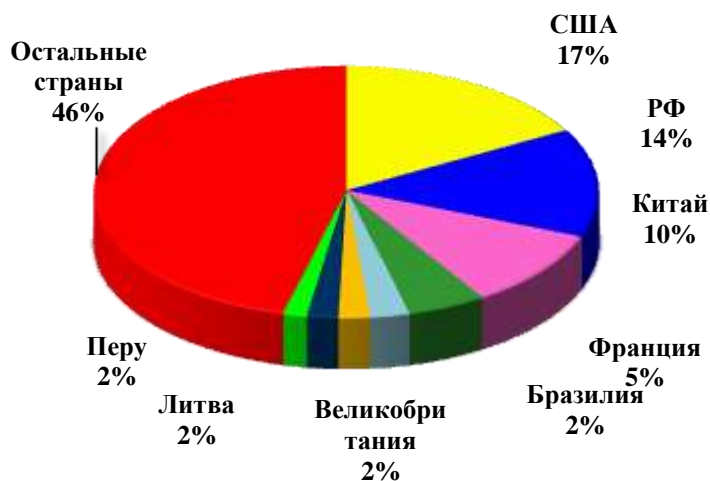


Рисунок 1.2 - Региональные изменения спроса на все виды АС за 2014 - 2019 гг.

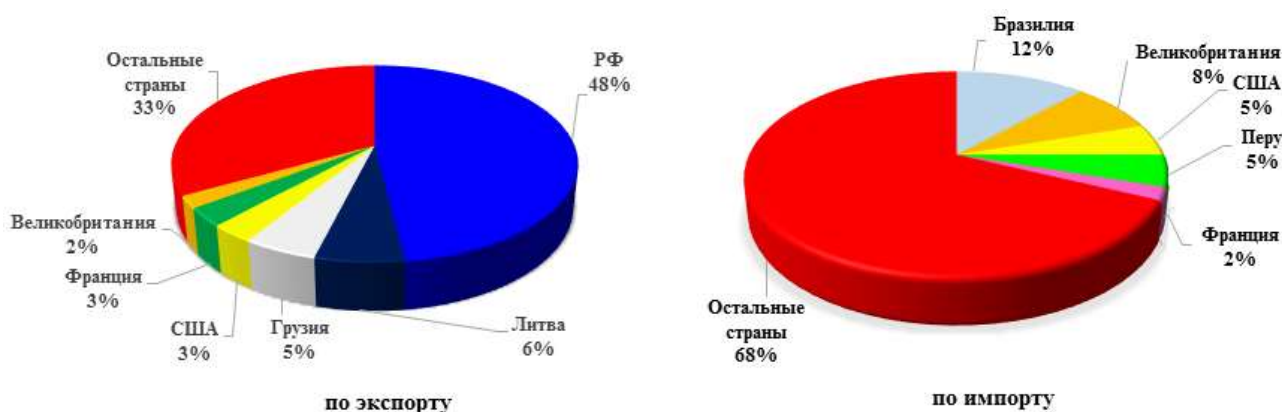
Из данных рис. 1.2 следует, что возможная причина таких изменений характера объема ежегодного выпуска аммиачной селитры заключается, как отмечено было ранее в разделе 1.1 [45-48], в том, что из-за ее огне-, и взрывоопасности в последние годы спрос на нее на мировом рынке заметно снизился. В настоящее время, начиная с 2019 года, на основе ее стали выпускать стабилизированную аммиачную селитру, что привело к повторному некоторому росту ее выпуска [57].

Примерно половина (50,5%) общего объема мирового потребления аммиачной селитры приходится на долю таких крупнейших и развитых стран мира, как США (17%), РФ (14%), Франция (5%), Бразилия (2,5%), Великобритания (2%), а остальная часть – на долю всех других стран мира (рисунок 1.3). Наглядные изменения экспорта и импорта аммиачной селитры в физическом выражении продемонстрировано на рисунке 1.4.



Источник: IFA, Fertecson, оценка компании [57]

Рисунок 1.3 - Структура мирового потребления аммиачной селитры в 2019 году по ведущим странам мира

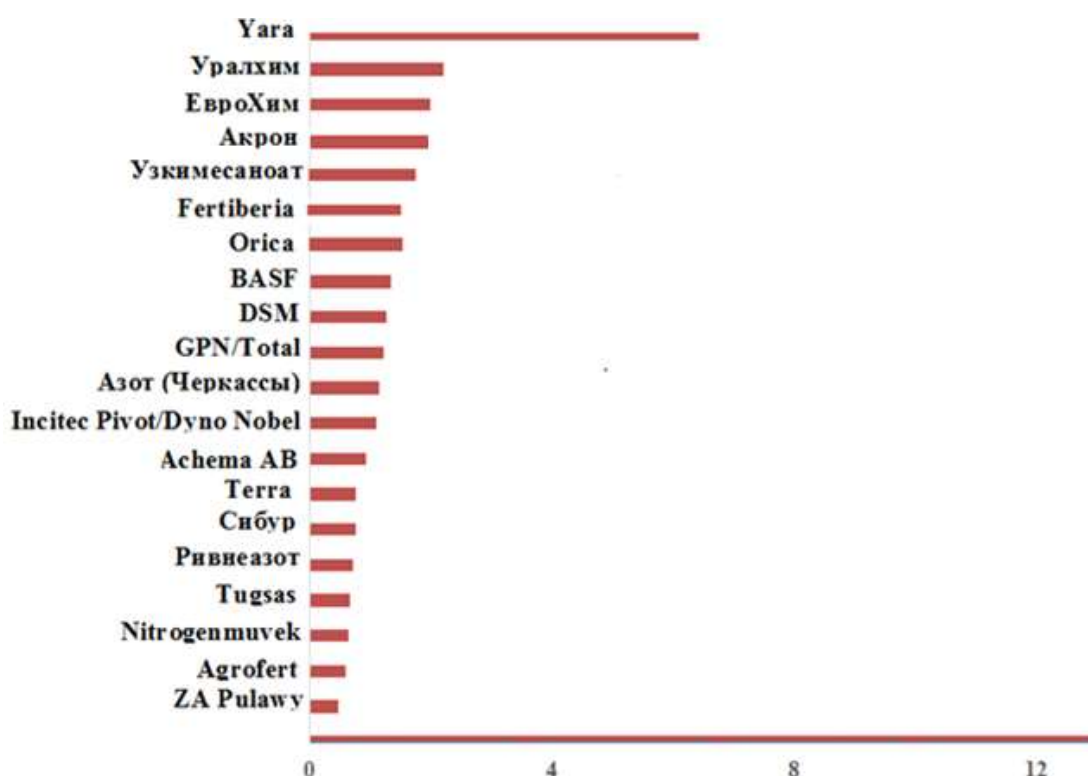


Источник: IFA, Fertecson, оценка компании [57]

Рисунок 1.4 - Динамика экспорта и импорта аммиачной селитры с разбивкой по странам экспортерам и импортерам в 2019 году, %

Из данных рис. 1.4 видно, что среди стран мира производителей и потребителей аммиачной селитры ведущие места по ее экспорту занимают: РФ (48%), Литва (6%), Грузия (5%), США (3%), Франция (3%), Великобритания (2%), а по импорту - Бразилия (12%), Великобритания (8%), США (5%), Перу (5%), Франция (3%).

В мире на сегодня имеется 20 ведущих производителей и компаний аммиачной селитры. Из рисунка 1.5 видно, что Норвежская компания «Yara» уверенно лидирует по объемам производства аммиачной селитры, далее следуют три российских компании «Уралхим», «ЕвроХим», «Акрон» и узбекская «Узкимесаноат».



Источник: по материалам сайта [www.uralchem.ru](http://www.uralchem.ru)

Рисунок 1.5 - Динамика объема выпуска рынка сбыта 20 ведущих мировых производителей аммиачной селитры, млн. тонн

В странах СНГ лидерами на рынке азотных удобрений, включая аммиачную селитру, являются РФ, Украина, Узбекистан, Беларусь и Казахстан, где на сегодня функционируют свыше 28 современных производств (таблица 1.1) [56,57].

Таблица 1.1 - Производители аммиака и аммиачной селитры в пространстве СНГ

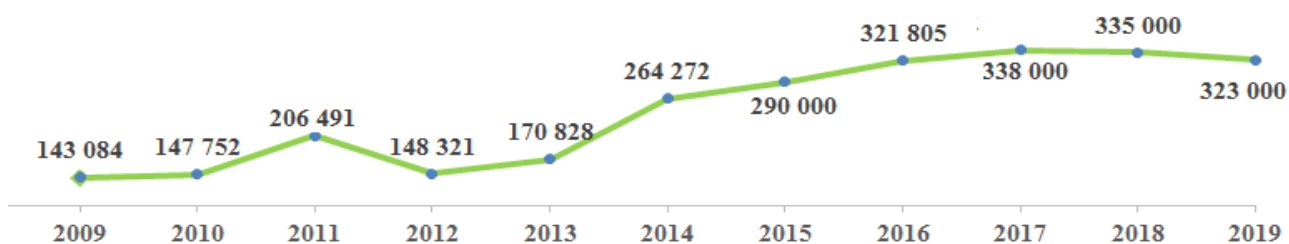
Россия	Украина	Казахстан	Остальные
17 заводов	6 заводов	1 завод	6 заводов (Узбекистан – 3, Грузия, Туркмения, Беларусь по 1)

В данной группе стран - производителей ведущее положение занимает РФ, где на сегодня общий объем годового выпуска аммиачной селитры по данным РАПУ превышает 12 млн тонн. Здесь лидируют АО «ОХК Уралхим», ОАО «Акрон», АО «МХК ЕвроХим», ОАО «ФосАгро» ОАО «СДС Азот», осуществляющие совместный ежегодный выпуск аммиачной селитры порядка 8,0 млн тонн [56,57].

На Украине выпуском аммиачной селитры занимаются: «Азот» г. Черкассы, «СДВО Азот», «Ровноазот», концерн «Стирол» [59]. Общий объем годового выпуска аммиачной селитры превышает 1,2 млн тонн.

На сегодня в Узбекистане выпускаются свыше 1,6 млн. тонн аммиачной селитры на производствах «Максам - Чирчик», «Ферганаазот», «Навоиазот» [60].

В Казахстане выпуском азотной продукции, включая аммиачную селитру, занимается АО «КазАзот» [61,62]. Как видно из рисунка 1.6, динамика производства аммиачной селитры до 2017 года имела положительную динамику и составил, соответственно, в 2015 году 290 тыс. тонн, 2017 году - 338 тыс. тонн. а после нее стала проявлять тенденцию к снижению до 323 тыс. тонн 2019 году [63].



Источник: Казстат, оценка компании [63]

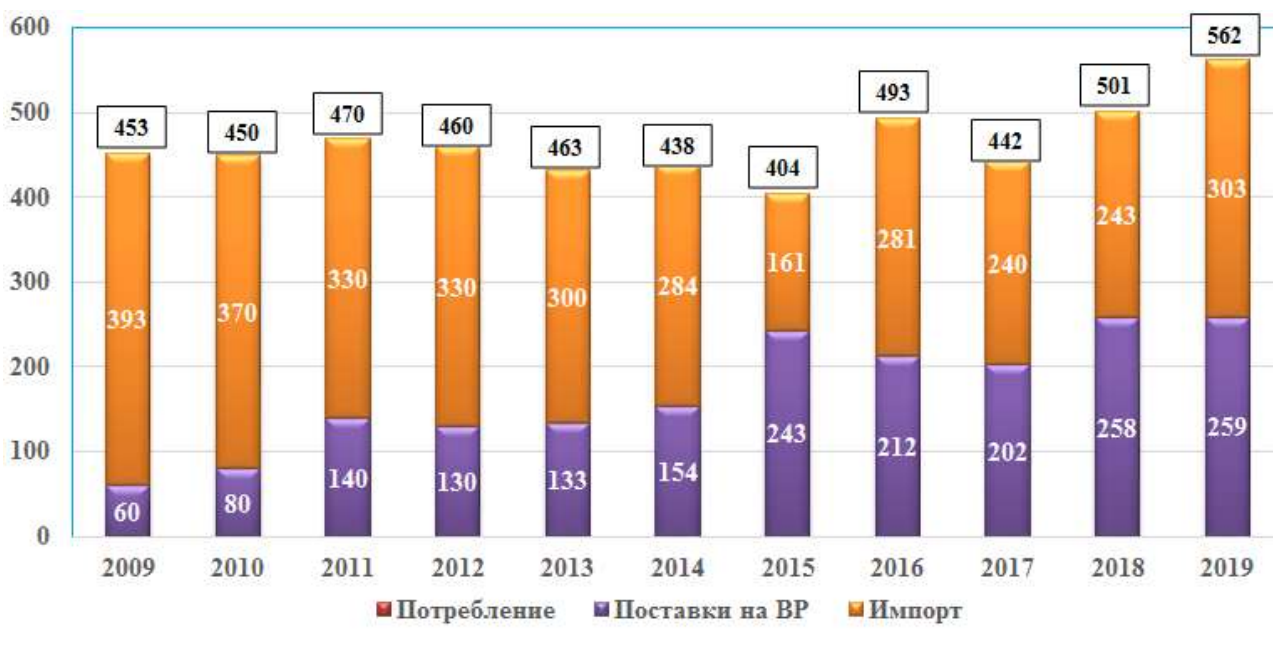
Рисунок 1.6 -Динамика объема казахстанского годового производства селитры аммиачной в 2009-2019 гг., (тыс. тонн)

С 2009 года АО «КазАзот» участвует в государственной программе по субсидированию минеральных удобрений отечественным сельхозтоваропроизводителям [64]. Вместе с тем, по экономическим соображениям, определенная часть производимой АО «КазАзот» аммиачной селитры импортируется в зарубежные страны - Дания, Швеция, Италия, Нидерланды, Южная Корея в объеме порядка 64 тыс. тонн в 2019.

Среди стран СНГ РФ является как крупнейшим производителем, так и ее экспортером. Импорт аммиачной селитры в РФ не производится. Украина, наоборот, не имеет возможности экспортировать аммиачную селитру, и осуществляет, наряду с производством аммиачной селитры, ежегодный импорт ее порядка 0,7 млн тонн. Узбекистан на сегодня весь объем выпускаемой аммиачной селитры направляет на удовлетворение собственных нужд, практически не осуществляет ни импорта, ни экспорта ее.

Казахстан не в полной мере обеспечивает собственную потребность в азотсодержащей продукции, включая аммиачную селитру. Согласно последним

данным Казстат, объем ежегодного импорта аммиачной селитры Казахстаном соизмерим с объемом ее собственного производства, и в 2019 году составил порядка 303 тыс. тонн (рисунок 1.7).



Источник: Казстат, оценка компании

Рисунок 1.7 - Динамика потребления аммиачной селитры в Казахстане, в период с 2009 по 2019 гг. (тыс. тонн)

Как показано на рис. 1.7 по итогам 2019г потребление аммиачной селитры в Казахстане превысило 550 тыс. тонн (что является максимальным показателем за последние 5 лет). При этом объем поставок продукта местного производства остается практически неизменным, порядка 260 тыс. тонн. Потребление импортного продукта АС по оценке в период с 2009 по 2019 гг. сократился на 23%.

Таким образом, Республика Казахстан на данном этапе не имеет возможностей полноценно удовлетворит собственные нужды на аммиачную селитру как производственного, так и удобрительного назначений. Единственное предприятие [65], занятое в стране ее производством АО «КазАзот» производит аммиачную селитру по традиционной технологии, в силу чего не имеет практической возможности на устранение ее потребительских недостатков, обусловленных ее огне-, взрывоопасностью, терморазложением, кислотностью, низкими физико-химическими и агрохимическими свойствами. Поэтому, разработка новых технологических решений по усовершенствованию работы действующего производства аммиачной селитры с переводом ее без коренной модернизации на выпуск на основе аммиачной селитры стабилизированных и комплексного состава удобрений с улучшенными потребительскими, агрохимическими и физико-

химическими свойствами, представляют собой актуальные задачи современности.

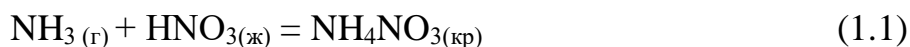
### 1.3 Современное состояние производства и проблемные вопросы применения аммиачной селитры

В Республике Казахстан на сегодня АО «КазАзот» (г. Актау) является единственным предприятием, который осуществляет выпуск и поставку на рынок аммиачную селитру - важного продукта удобрительного назначения [61,65]. Современный АО «КазАзот» является продолжателем производственной деятельности одного из первенца Республиканской химической промышленности - Прикаспийского Горно-Металлургического Комбината, введенного в эксплуатацию в 1977 году. Комбинат в 1992 году был переименован Химкомплекс АК «Каскор», который в дальнейшем в 1998 году был учрежден на ТОО «Каскор - Химкомплекс». В 1998-2004 годы приватизации промышленных объектов в Республике Казахстан заводы химической цепочки Прикаспийского Горно-Металлургического комбината были объединены в ТОО «АКТАЛ Ltd», г. Актау. В дальнейшем, в 2005 году, на базе его имущественного комплекса было основано ТОО «КазАзот», ныне с 2016 года АО «КазАзот» [62]. На сегодня проектная мощность по аммиачной селитре АО «КазАзот» составляет 330 000 тонн в год. В рамках Государственной Программы индустриально-инновационного развития Казахстана на 2015-2019 гг. на АО «КазАзот» был разработан проект модернизации завода по производству минеральных удобрений с увеличением проектной мощности по выпуску продукционной аммиачной селитры до 400 000 тонн в год [61,65,66]. При этом, наряду с увеличением мощности производства аммиачной селитры и улучшением ее качества, было намечено наладить на основе аммиачной селитры производство азот-фосфорных, азот-фосфорно-калийных и других комплексных удобрительных композиций.

Производство аммиачной селитры на АО «КазАзот» осуществляется по повсеместно принятой на сегодня традиционной технологии, основными стадиями которой являются:

- а) получение аммонизированного раствора разбавленной азотной кислоты с использованием газообразного аммиака;
- б) упаривание раствора аммиачной селитры с получением плава;
- в) кристаллизация и гранулирование плава аммиачной селитры;
- г) классификация, охлаждение, сушка, упаковка и складирование готового продукта.

Процесс аммонизации раствора азотной кислоты протекает [1,2,4,67] по реакции:



Процесс реализуется в аппарате ВНЦ-350 под вакуумом с использованием газообразного аммиака и 46%-ной азотной кислоты. Продуктом аммонизации является раствор аммиачной селитры концентрации 62-64%. Раствор

аммиачной селитры в дальнейшем подвергается упариванию в две ступени в выпарных аппаратах с выносной греющей камерой, соответственно, до 71% и 94,5%-96,5% с получением плава аммиачной селитры. Кристаллизация и гранулирование плава аммиачной селитры, сушка гранул осуществляется в барабанных грануляторах БГС, с получением продукта фракции 1-8 мм. Гранулированный продукт из БГС направляется на рассев в классификаторы, где разделяется на три фракции - с диаметрами менее 1 мм, 1-4 мм, более 4 мм. Готовый продукт фракции с диаметрами 1-4 мм, проходя барабан - омасливател, подается на охлаждение в охлаждающий барабан, направляется на упаковку и складирование. Фракции гранул с размерами более 4мм подвергаются дроблению, смешиваются с фракциями 1мм и направляются в БГС в качестве внешнего ретура [2,62].

На производствах аммиачной селитры России [68, 69], а также других стран СНГ получение раствора аммиачной селитры осуществляется по общей классической технологии в системах аммонизации, работающих под атмосферным давлением с использованием установок АС-67, АС-72, АС-72М, которые состоят из аппаратов ИТН и вспомогательной аппаратуры - донейтраллизаторов. Характерными особенностями их являются: использование 58-60% азотной кислоты, давление газообразного аммиака, подаваемого на нейтрализацию 0,3МПа, концентрация раствора аммиачной селитры на выходе из аппарата ИТН -до 92%, концентрация аммиачной селитры в плаве после выпарки - до 99,8% [4,69,70]. Для упаривания растворов в производствах аммиачной селитры распространены двухступенчатые схемы выпарки, реже трехступенчатая схема. При этом наиболее часто используются горизонтальные и вертикальные пленочные выпарные аппараты. Для получения 99,5% - 99,7% - плава аммиачной селитры применяются вертикальные, кожухотрубные аппараты с падающей пленкой раствора и противоточной продувкой горячим воздухом. На сегодня для грануляции плава аммиачной селитры используются грануляционные башни цилиндрических и прямоугольных типов, а также барабанные кристаллизаторы которые пришли на замену чашечных, вальцевых и шнековых кристаллизаторов. На современных производствах аммиачной селитры для охлаждения продукта используются вращающиеся барабаны и аппараты с кипящим слоем. Последние, как правило, располагаются внутри или вне грануляционной башни, в которых продукт охлаждается одно ступенчато или двух ступенчато.

Фирмой «Nitro-Top» (Англия) разработан способ производства аммиачной селитры, характерная особенность которого заключается в одновременном охлаждении грануляции и опудривании капель плава аммиачной селитры в псевдооживленном слое смеси пыли бентонита и талька в грануляционной башне [70].

Фирмой «Norsk-Hydro» (Норвегия) производственная аммиачная селитра производится в режиме нейтрализации азотной кислоты аммиаком при атмосферном давлении. Плав концентрации 95% по аммиачной селитре концентрируется в доупаривателе до 99,5%, направляется на статические грануляторы, а оттуда распыляется в грануляционной башне. После рассева и

охлаждения получают продукт с размерами гранул 1-4 мм, с влажностью 0,4% [70].

В странах ближнего и дальнего зарубежья производство аммиачной селитры основано на традиционной технологии нейтрализации азотной кислоты аммиаком. Вместе с тем, используемым там технологическим схемам характерны некоторые режимные, аппаратурно-конструкционные и другие отличия [35,71,72].

По схеме фирмы «Uhde GmbH» (Германия) - газообразный аммиак и азотная кислота вводятся в контакт в реакторе - нейтрализаторе особой конструкции при давлении 350 кПа [73,74]. В реакторе - нейтрализаторе за счет теплоты реакции раствор закипает, образуя пузырьки пара, которые перемешивают и переносят раствор в сборник парогенератора, расположенного сверху реактора. В режимных условиях процесса нейтрализации, часть жидкости из сборника парогенератора рециркулирует в нейтрализатор, обеспечивая оптимальную концентрацию нитрата аммония в нейтрализаторе. В парогенераторе поддерживается режим, обеспечивающий концентрацию раствора аммиачной селитры порядка 95%. Этим обеспечивается снижение потерь аммиака, и подача небольшого избытка азотной кислоты.

Отличительная особенность производства аммиачной селитры по схеме фирмы «ICI» (Великобритания) заключается в том, что азотная кислота газообразным аммиаком нейтрализуется двухступенчато с получением конечного раствора аммиачной селитры 89% концентрации [70,75,76]. Этим достигается сокращение потерь аммиака.

AZF Фирмой «Grand Paroisse» (Франция) разработана технология получения аммиачной селитры с использованием трубчатого реактора, который обеспечивает эффективное смешение аммиака и азотной кислоты, минимальное время пребывания смеси в реакторе. Из трубчатого реактора раствор аммиачной селитры поступает в сепарационный бак, а оттуда в буферную емкость для корректировки pH. По данной схеме [77], в зависимости от концентрации азотной кислоты, подаваемой в трубчатый реактор, можно получить раствор аммиачной селитры концентрации 97%. Разработанная технология отличается простотой, достаточно надежна и безопасна при эксплуатации.

Фирмой «Didier Engineering» (Австрия) реализуется технология [78], позволяющая, в зависимости от типа получаемой продукции, использовать плавы аммиачной селитры ряда концентрации от 96% до 99,7%. В основе технологии данной фирмы используется трехступенчатая схема выпарки. Этим удается снизить энергозатраты, капитальные вложения и эксплуатационные расходы на производство.

Фирмами «C & I» и «Girdler» (США) для грануляции плава аммиачной селитры используются барабан «сферодайзер» и грануляционная башня. При этом удается регулировать величины гранул, получить гранулы высокой прочности, избежать загрязнения атмосферы производственной среды [70,78].

Фирмой «UCB» (Бельгия) при производстве аммиачной селитры одновременно получают чистый пар среднего давления. Этому удается добиться



при реализации процесса нейтрализации при избыточном давлении 0,3МПа, при температуре 170-180°С, рН раствора не выше 3-5. Способ позволяет существенно снизить себестоимость продукта, потерь азота с технологическим паром [79].

Фирмами «Carbochim S.A» (Румыния), «NSM» (Нидерланды), удается получить концентрированный плав аммиачной селитры без подвода тепла. Здесь азотную кислоту газообразным аммиаком нейтрализуют в проточной системе при высокой кратности циркуляции [79]. Температуру процесса регулирует изменением кратности циркуляции раствора и ее охлаждением. В циркулирующем растворе поддерживается небольшой избыток аммиака, который по мере достижения конечной концентрации плава аммиачной селитры нейтрализуется небольшим количеством азотной кислоты. Разработанный способ само энергооспечивается при концентрации азотной кислоты - 45%. При более высоких концентрациях кислоты - позволяет выработать пар на сторону и технологический пар для собственных нужд [80].

Фирма «Kaltenbach» (Германия) производит аммиачную селитру по обычной схеме [81,82]. Здесь 56% азотная кислота нейтрализуется газообразным аммиаком под давлением 0,44 МПа при температуре ниже 180°С с получением 79% - го раствора аммиачной селитры. Первичное упаривание данного раствора производится в выпарном аппарате с падающей пленкой до конечной концентрации 95%, который дальнейшем направляется гомогенизатор, где смешивается с мелкой фракцией производственной аммиачной селитры, поступающей после классификатора. Из гомогенизатора раствор поступает в испарители с пленкой типа «Luva-Kaltenbach», где упаривается до концентрации 99,5-99,7% с получением плава. Далее плав подается в грануляционную башню прямоугольного сечения, гранулируется. Полученные гранулы рассеиваются на грохотах, охлаждаются в аппаратах с «кипящим» слоем, направляются на упаковку. По способу данной фирмы предусмотрено также использование барабанных грануляторов. Подобный способ производства аммиачной селитры реализован также в США, где подогретые азотная кислота и аммиак нейтрализуются с получением 83% раствора аммиачной селитры, который подвергается последующей обработке аналогично вышеописанному способу, где, в отличие от него, в плав перед грануляцией добавляется 2% «Нукло» добавка [82].

Компания «Seamag» (Франция) специализирована на технологиях производства «LDAN». Согласно данному способу, после приллинговой башни приллы аммиачной селитры направляются в барабанную сушилку, в одной части которой горячий воздух подается в том же направлении, что и продукт, а в другой - в противоположном направлении. На выходе из сушилки продукт просеивается. Большие частицы продукта возвращаются в бак плава аммиачной селитры, а оттуда в растворенном состоянии поступают в отделение приллирования. Производственная фракция продукта проходит охладитель с псевдооживленным слоем, охлаждается и обрабатывается антислеживателем и направляется на дальнейшую обработку по известной схеме. Характерной

особенностью продукта является то, что его частицы имеют преимущественно кубическую форму. Они менее чувствительны к расширению и сжатию, обладают низкой влажностью, пригодны для использования в регионах с жарким климатом [83].

Таким образом, как следует из вышеприведенных сведений, в мировой практике применительно к производству аммиачной селитры применение находит большое разнообразие способов и схем. В основе их применяют классическую технологию получения аммиачной селитры. При этом как правило, используются высокотехнологичное оборудование и агрегаты, отличающиеся высокой степенью очистки соковых паров и газовых выбросов, утилизации теплоты процесса нейтрализации. Производимый с их использованием целевой продукт - аммиачная селитра имеет идентичные характеристики, показатели, свойства и, повсеместно используется в качестве основного средства проведения взрывных работ, а также в удобрительных целях достаточно длительное время [1,4,45,48,70,83]. Вместе с тем, за этот период как производители, так и потребители аммиачной селитры стали свидетелями множества проблемных фактов, обусловленных взрывами и пожарами, имевшими место при производстве, хранении, транспортировке и применении ее [5,6,33,83-86]. В качестве наиболее свежих примеров подобных случаев могут служить нижеследующие сведения: В 2001 и 2003 годы имели место [7,36,87,88] взрывы на производственных складах аммиачной селитры в городах Тулуза и Сеи-Ромен-ан-Жарес (Франция). В результате производства, а также ближайшему жилому массиву был нанесен серьезный материальный ущерб, имело место человеческие жертвы [6,34,36,88]. Подобный случай имел место в Северной Корее в районе города Йочхон при транспортировке аммиачной селитры в 2004 году [89]. В этом же году в цехе аммиачной селитры АО «Азот» г. Рустави (Грузия) имел место пожар в грануляционной башне в результате нарушения правил технической эксплуатации. В 2005, 2007 и 2020 годы произошли взрывы на Украине (село Вильне, Менского района, Черниговской обл.) на складе аммиачной селитры, в городе Нашикшт (Индия) на производстве аммиачной селитры, в порту города Бейрут Ливана [84], в результате которых имели место человеческие жертвы, производствам и окружающей среде нанесен весомый материальный ущерб и экологический урон [89]. В силу этого, в частности, Китай, Индонезия, Турция, Колумбия, Австралия, Германия, Ирландия, Филиппина, Алжир, Перу и др. ввели полный запрет на ввоз и использование аммиачной селитры. В странах ЕЭС, США на аммиачную селитру установлена заградительная пошлина. В ряде стран, к примеру, во Франции, импортируемая аммиачная селитра подвергается обязательному антидетонационному тестированию. Специальным решением ООН аммиачная селитра было отнесена к классу 5.1 - огне-, взрывобезопасных, сильно окисляющих веществ. Согласно Федеральному закону РФ «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» с 1997 года азотные удобрения, содержащие в составе более 28% азота или более 80% аммиачной селитры, считаются опасными, и на них требуется разработка специальной декларации промышленной безопасности. Все это в определенной

мере стало отрицательно сказываться на объем выпуска, экспорта и импорта аммиачной селитры во многих странах мира. На сегодня практически повсеместно получение на основе аммиачной селитры комплексного состава новых удобрительных продуктов повышенной термостабильности, огне- и взрывобезопасности, улучшенной агрохимической ценности является актуальной задачей.

#### **1.4 Удобрительные смеси сложного состава, получаемые на основе аммиачной селитры, перспектива их выпуска и использования**

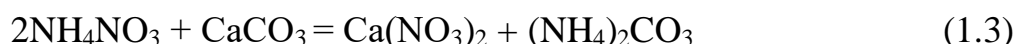
В настоящее время в мировой практике накоплен достаточно большой опыт производства комплексных удобрений на основе аммиачной селитры [68,90-93], главная отличительная особенность, которых, наряду с количественным увеличенным составом содержания питательных элементов, заключается в их термостабильности, огне-, взрывобезопасности [31,94-96]. На сегодня они в значительной части представляют собой аммиачной селитры с различными минеральными веществами. Основными представителями таких продуктов являются:

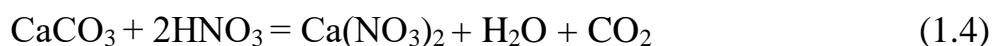
- ИАС – известково-аммиачная селитра;
- КАС – карбамидно-аммиачная селитра;
- NP - азотно-фосфорные удобрения;
- НК – азотно-калийные удобрения;
- NS – азотно-сульфатные удобрения;
- НРК – азотно-фосфорно-калиевые удобрения.

ИАС представляет собой смесь аммиачной селитры и карбоната кальция, мела, известняка или доломита [97-100]. Производство ИАС налажено во многих странах мира – ФРГ, Англия, Польша, Франция, США, Россия и др. Выпускается ИАС в соответствии с требованиями ТУ 2181-001-77381580-2006 различным соотношением  $\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{CaCO}_3$ . При этом, в целях обеспечения безопасности продукта, все ее производители придерживаются общего правила, заключающийся в том, чтобы в целевом продукте содержание азота не превышало 29%. В отличие от аммиачной селитры, ИАС обладает рядом положительных качеств:

- не проявляет кислотные свойства;
- в ней затруднены модификационные превращения аммиачной селитры;
- в составе ИАС частицы извести играют роль зародышей в образовании гранул продукта;
- гранулы продукта обладают достаточно высокой прочностью, незначительной слеживаемостью.

ИАС производится смешением тонкоизмельченного карбоната кальция с плавом аммиачной селитры. При этом, протекают реакции:





Как видно, в продукте присутствует  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и это обуславливает повышенную по сравнению с аммиачной селитры гигроскопичность ИАС. Основными стадиями процесса производства ИАС являются:

- приготовление плава аммиачной селитры;
- приготовление доломита или извести;
- смешение аммиачной селитры с доломитом или известняком;
- гранулирование ИАС;
- охлаждение, упаковка и хранение ИАС [101-103].

ИАС выпускается в виде гранулированного продукта с размерами гранул 1-5 мм, находит широкое применение в сельском хозяйстве в удобрительных целях [102-105]. При этом, в отличие от аммиачной селитры кислотность почвы практически не меняется.

КАС представляет собой жидкое азотное удобрение, получаемое на основе аммиачной селитры и карбамида, легко транспортируется, устойчив к низким температурам [4,106,107]. Производство КАС налажено во многих странах мира - США, страны Северной Америки, Западной, Центральной и Восточной Европы. Первая установка по производству КАС была задействована фирмой «Agrico» (США) в середине прошлого века. В мировой практике КАС выпускается трех основных составов концентраций: 32%; 30%; 28%. Наряду с этим в Англии налажен выпуск КАС с содержанием азота 26% и 35%. В странах СНГ КАС впервые стали производить в России на Невинномысском химическом комбинате. В настоящее время КАС в странах СНГ - Россия, Украина, Беларусь и др. выпускается в соответствии с требованиями ТУ 2181-629-00209023-02 следующих торговых марок КАС-28; КАС-30; КАС-32. КАС производят [4,108,109] по следующим схемам:

- из твердых карбамида и аммиачной селитры;
- из плавов карбамида аммиачной селитры;
- по комбинированной или интегральной схеме.

По сравнению с аммиачной селитрой КАС обладает рядом преимуществ:

- низкая себестоимость из-за отсутствия стадий гранулирования и сушки;
- равномерность распределения удобрения по обрабатываемой площади;
- высокая степень усвоения питательных веществ растениями;
- растворы КАС не взрываются и не горят;
- удобство внесения в состав КАС микроэлементов, ингибиторов, пестицидов, гербицидов и т.п.
- композиционных составляющих способствующих коррозионной стойкости технологического оборудования, повышению урожайности сельскохозяйственных культур.

Вместе с тем, КАС свойственны ряд характерных недостатков:

- наличие в ее составе балластной воды, обуславливающей необходимость дополнительных затрат на хранение и перевозку;
- необходимость специального оборудования для ее внесения на удобряемые поля;

- необходимость соблюдения определенных мер безопасности как при производстве, транспортировке, так и при применении КАС по недопущению ее перегрева.

К комплексным удобрениям, получаемым на основе аммиачной селитры относятся также NP - азотно-фосфорные удобрения. На ряде действующих производствах аммиачной селитры стран СНГ в данное время NP-удобрения производятся с использованием агрегата АС-72М [69,94,110,111]. При этом переход установки АС-72М на производство NP-удобрения осуществляется после тщательной промывки всего оборудования и коммуникаций технологических схем. Фосфорсодержащий компонент смешивается с раствором нитрата аммония в нейтрализаторе, затем смесь концентрируется, направляется на приллирование. В дальнейшем концентрат проходит стадию поверхностного кондиционирования, которой дополняется традиционная технологическая схема, с получением товарного продукта. В соответствии с нормативными требованиями ТУ 2186-054-00203772-2002 выпускаются NP-удобрения марки 32:5 со следующими характеристиками:

- продукционная фракция с размерами гранул 1 - 4мм - не менее 90%;

- содержание азота:

общего - 32,5%

аммонийного - 16,9%

нитратного - 15,6%

- содержание пяти окиси фосфора:

общего - 5,5%

цитратнорастворимого - 5,3%

водорастворимого – 5,2%

прочность гранулы: 10,0-12,5 Н/гранулу.

Полученные NP-удобрения, в отличие от аммиачной селитры, относятся к малоопасным веществам, обладают повышенной агрохимической ценностью [94,111].

На сегодня разработано достаточно большое множество новых решений по усовершенствованию технологии производства NP-удобрений на основе аммиачной селитры и фосфорсодержащих добавок. Предложены варианты добавки последних в виде солевых продуктов - фосфоритной муки, моноаммонийфосфата, аммофоса, фосфогипса и др., в виде фосфатного сырья, а также минеральных кислот - ЭФК, ТФК в концентрированные растворы аммиачной селитры или в ее плав [70,110,112-118]. Вместе с тем, они в настоящее время все еще не доведены до стадий практического производственного применения в силу отсутствия всецело обоснованных технико-экономических решений результатов многотоннажных опытно - промышленных испытаний.

На основе аммиачной селитры производят также комплексные НК-азотно-калийные удобрения. Основными методами производства калийно-аммиачной селитры являются:

- смешение аммиачной селитры и хлористого калия в сухом или увлажненном состояниях;

- добавление хлорида калия в раствор аммиачной селитры и их дальнейшее совместное выпаривание;
- добавление хлорида калия в плав аммиачной селитры.

Установлено [1,96,119], что последний способ более практичен, позволяет получить однородный продукт. При этом имеет место обменная реакция вида:



Полученный сухой рассыпчатый продукт имеет смешанный состав и содержит  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{KCl}$  обладает по сравнению с аммиачной селитрой улучшенными физическими свойствами. В рамках стран СНГ производство НК-азотно-калийного удобрения впервые освоено в РФ ОАО на «Невинномысский Вшентрейдинвест» [68,69,119]. При этом, плав аммиачной селитры смешивается с хлоридом калия, а затем смесь направляется в барабанный гранулятор. Полученный продукт содержит 13-21% азота и 23,4-36% окиси калия. Рассыпчатость гранул 100%, их статическая прочность 26-40 МПа. Продукционная азотно-калийная селитра, по сравнению с аммиачной селитрой, более устойчива к термическому разложению, обладает улучшенными агрохимическими свойствами.

В плане усовершенствования технологии производства НК-удобрений на основе аммиачной селитры и калийсодержащих добавок предложены новые разработки [92,93,120,121]. В них в качестве калийной композиционной добавки к аммиачной селитре рекомендованы нитрат калия, карбонат калий, сульфат калия и ряд других калийсодержащих минералов и веществ в сухом виде или в виде растворов, которые добавляются в концентрированные растворы аммиачной селитры или в ее плав [122,123]. Вместе с тем, они в настоящее время также не нашли промышленного применения из-за использования в их основе дорогих и дефицитных реагентов и продуктов, чем обуславливаются их низкие технико-экономические показатели, прикладная значимость их не в полной мере подтверждена результатами производственных испытаний.

По оценкам профильных специалистов, практически повсеместно, наблюдается обеднение почвы серой. Этим обусловлено производство и применение на основе аммиачной селитры серосодержащих NS-удобрений. Впервые их производство было освоено в Германии, где данный вид удобрения получали в виде механической смеси аммиачной селитры с сульфатом аммония или в виде сплава их смеси. При этом, обычно образуется двойная соль  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , содержащая избыток сульфата или нитрата. В полученном подобным образом продукте содержится 25,5-26,5% азота и 14% сульфата, кислотность не превышает 0,3%. Согласно [73,124-126] технологии фирмы «Uhde GmbH» NS-удобрение получают путем смешения 85% - го раствора аммиачной селитры, серной кислоты и газообразного аммиака в сатураторе, в котором за счет теплоты нейтрализации образуется расплав сульфат – нитрата аммония. В дальнейшем полученный расплав подвергается грануляции в лопастном смесителе-грануляторе или в грануляторе с кипящим

слоем. По сравнению с аммиачной селитрой, NS-азотно-сульфатное удобрение обладает улучшенными потребительскими и агрохимическими свойствами из-за огне-, взрывобезопасности и наличия в его составе дополнительного питательного элемента в виде серы.

Разработка технологий новых NS-азотно-сульфатных комплексных удобрений продолжает оставаться объектом изобретательской и творческой деятельности специалистов многих стран и поныне. Обобщая и систематизируя, известные на сегодня сведения о них, можно заключить о том, что их можно классифицировать по трем группам. Первая группа таких разработок основана на приготовлении кислотной загрузки, состоящей из сульфата аммония, азотной и серной кислоты [125,126], которая в последствии обрабатывается газообразным аммиаком или аммиачным раствором с получением суспензии. Далее суспензию преобразуют в твердое состояние, гранулируют с получением продукта. Вторая группа их основана на обработке раствора, полученного в результате расплавления смеси солей сульфат аммония и нитрата аммония. При этом, в расплав нитрата аммония вводят кристаллический сульфат аммония и другие минеральные добавки, влияющие на качество и состав получаемого продукта [127]. Третья группа новых разработок основана на приготовлении пересыщенного раствора смеси нитрата и сульфата аммония, которая высушивается до сухого состояния и гранулируется с получением целевого продукта [124,128,129].

В последние годы в целях дальнейшего повышения агрохимической ценности аммиачной селитры, при обеспечении ее и огне-, взрывобезопасности при этом начаты разработки технологий производства комплексных NPK - удобрений. Подобными разработками заняты специалисты как зарубежных государств США, Китай, Германия, Франция, Румыния, Норвегия, Колумбия, Италия, Турция, так и стран СНГ – Россия, Узбекистан, Грузия, Туркмения, Беларусь, Молдова, Армения, Казахстан. Среди подобных разработок, применительно к решению задач по улучшению ее потребительских и агрохимических свойств, заслуживают внимания результаты [90-93,130-134] исследований, где путем смешения аммонизированных растворов различных концентраций, получаемых по традиционной технологии производства аммиачной селитры, с рядом разновидностей фосфорсодержащей минеральной добавки и хлорида калия получают NPK - удобрения. Вместе с тем, следует отметить, что для полноценной оценки их прикладной значимости требуются результаты полномасштабных опытно-производственных испытаний, выполненных в условиях действующих производств азотсодержащей удобрительной продукции.

Наряду с вышеизложенными сведениями, на сегодня разработано достаточно большое многообразие технологических решений по получению NPK удобрений на основе азот-, фосфор-, калийсодержащих твердофазных, жидкофазных и смешанных исходных веществ, представляющих собой целевые продукты или сырьевые материалы отраслевых предприятий химической промышленности. В значительной части подобных разработок минеральное фосфатное сырье подвергается кислотной обработке одной из минеральных

кислот или их смесью с образованием суспензионной вытяжки, в которую дальнейшем добавляется хлорид калия. Полученная смесь в последствии в присутствии ретура подвергается грануляции и сушке с получением готового комплексного удобрения [131,135]. Также известны решения по получению NPK – удобрений на основе аммонизации нитратно -фосфатного раствора, представляющего собой продукт азотно-кислотного разложения фосфатного сырья, путем выпаривания, которого получают однородный плава. В результате дальнейшей грануляции его в присутствии калийной составляющей получают NPK - удобрение [136,137]. Известны разработки, отличительная особенность, которых от вышеописанных заключается в том, что из продукта азотно-кислотного разложения фосфатного сырья отделяются нерастворимые примеси и нитрат кальция. Оставшийся нитратно - фосфатной раствор подпитывается фосфорной кислотой или аммиаком, смешивается с раствором калийной составляющей, подвергается выпариванию с последующим гранулированием [138-142]. В отдельных разработках установлено, что NPK - удобрения могут быть получены на основе аммиачной селитры [90-93,130,133,134], сульфат аммония [91], аммофоса [132], фосфатного сырья [131,135], экстракционной фосфорной кислоты [138] диаммофоса [143] и калийной составляющей, где азотные составляющие могут быть использованы в виде растворов, плава или тукосмесей. В ряде работ [138,146] указывают на реальную возможность получения NPK – удобрений путем нейтрализации смеси фосфорной и азотной кислот аммиаком, последующим получением плава выпариванием, дальнейшим смешением его с солями калия и грануляцией. Вместе с тем следует отметить, что и эти результаты на сегодня на данном этапе в основном представлены как предмет изобретений или результаты лабораторных, и лишь в отдельных случаях – производственных опытно-промышленных испытаний. Немногочисленные известные сведения о внедренных в практику производственной деятельности отраслевых предприятий России [145], Узбекистана [146] и ряда других стран технологиях производства NPK - удобрений свидетельствуют о том, что они работают нерентабельно из-за сложности, много стадийности, громоздкости технологий, дороговизны используемых композиционных составляющих, образования отходов производства и т.п.

Таким образом, на сегодня, практически повсеместно, перед производителями и потребителями важнейшей продукции удобрительного назначения - АС стоят проблемные вопросы, требующие своевременного и должного практического решения. Особая актуальность их обусловлена необходимостью исключения взрыва и огнеопасности аммиачной селитры, улучшения ее физико-химических, потребительских и агрохимических свойств при сохранении традиционной технологии производства аммиачной селитры без коренной модернизации. Разработано достаточно большое многообразие технологических решений, методов и способов по получению на основе аммиачной селитры новых разновидностей комплексных удобрений – ИАС, КАС, NP, NK, NS, NPK, отличительная особенность которых от аммиачной селитры заключается в том, что они термостабилизированы, обладают



улучшенными товарными, агрохимическими, физико-механическими и физико-химическими свойствами. Вместе с тем на сегодня они, за исключением единичных случаев, все еще представляют собой предмет изобретений и результаты лабораторных исследований, полноценно технико-экономически не обоснованы результатами опытно-производственных испытаний.

### **1.5 Возможности улучшения потребительских, физико-химических и агрохимических свойств аммиачной селитры**

Как установлено на сегодня, общеизвестной и универсальной удобрительной продукции - аммиачной селитре свойственны ряд характерных недостатков. Их можно классифицировать на три основные группы: потребительские (товарные) недостатки, обусловленные небезопасными условиями ее производства и потребления; физико-химические - ее слеживаемостью, гигроскопичностью, недостаточно высокой прочностью гранул; агрохимические - наличием в ее составе одного питательного элемента.

При этом, к потребительским недостаткам аммиачной селитры относятся: ее огне-, взрывоопасность, термическое разложение, ярко выраженная кислотность, структурный полиморфизм.

Физико-химические недостатки аммиачной селитры являются следствием того, что аммиачная селитра склонна жадно впитывать влагу из окружающей среды, в результате чего ее частицы увлажняются, комкуются, снижают плотность и прочностные характеристики.

Агрохимические недостатки аммиачной селитры вызваны тем, что в ее составе, несмотря на достаточно высокое содержание азота, отсутствуют другие очень важные для жизнедеятельности растительного мира питательные элементы - фосфор, калий, макро и микроэлементы.

В силу этого, как производители аммиачной селитры, так и ее потребители остро заинтересованы в дальнейшем улучшении потребительских, физико-химических и агрохимических свойств аммиачной селитры.

На сегодня, в этих целях предложено большое множество предложений, разработок и практических рекомендаций. Среди них заслуживают должного внимания те решения, в которых в целях устранения вышеизложенных недостатков производственной аммиачной селитры предлагают использовать различные минеральные стабилизирующие вещества [1,4,8,16,18,19], модификаторы [9,12,13,15,17,20], антислеживатели [28,29,39,40], гидрофобизаторы [37,38] комплексность придающие композиционные добавки [90,93,94,96,110,123,134].

В целях улучшения потребительских свойств аммиачной селитры используют стабилизирующие добавки. При этом добиваются повышения термостабильности аммиачной селитры, а также стабилизации структурных модификационных переходов в ее составе. Для повышения термостабильности аммиачной селитры наиболее эффективными признаны инертные минеральные добавки - известняк, диатомит, доломит, мель, цеолит, клиноптилолит [15,26,97,104], алюмосиликаты, посредством добавки которых в плав аммиачной селитры удельное массовое содержание азота в целевом продукте снижали до

28% и ниже. При этом, как показали результаты исследований прикладной эффективности и технологичности использования стабилизирующих инертных добавок, наиболее эффективными признаны карбонатсодержащие, калий и фосфорсодержащие соединения [94,98,103,114,122]. Установлено [8,15-19], что в целях фазовой стабилизации аммиачной селитры в ее состав вводят модификаторы - оксиды переходных металлов (никеля, меди, цинка) [8,17], нитраты некоторых металлов и аммония [15,32], соли щелочных и щелочноземельных металлов, карбонатные и сульфатные соединения [38,42,129], органические соединения [16], комплексные соединения [9,17,19], чем добиваются стабилизации фаз III и IV в широком диапазоне изменений температуры. Установлено, что при этом, удается также добиться существенного улучшения основных физико-химических характеристик продукционной аммиачной селитры.

Для устранения слеживаемости продукционной аммиачной селитры в ее состав вводят добавки [28,29], носящие название антислеживатели. На сегодня, как у нас, так и в мировой практике накоплен достаточно весомый опыт использования в качестве антислеживателей большое разнообразие инертных [8,15,26,32,39,40,97,104] - доломит, мел, бентонит, а также обладающих питательной ценностью для растительного мира и полезными свойствами для почвы минеральных веществ [42,92,126] - сульфат аммония, ортофосфат аммония, фосфатно-сульфатно-боратная добавка. Другим, одним из основных физических недостатков аммиачной селитры, являются ее водонеустойчивость. В целях придания аммиачной селитре водоустойчивости используют гидрофобизаторы – нитрат магния, доломит, нитрат кальция, цеолит, ионит, сульфат алюминия, известь, цементная пыль, металлургический шлак, фосфогипс, карбонат кальция, метасиликаты магния, диатомит, сернокислое железо которые могут быть введены в плав аммиачной селитры или ими будут обработаны гранулы в смесителях на стадиях сушки и охлаждения готового продукта.

Как видно из вышеизложенного, применительно к повышению потребительской ценности аммиачной селитры и улучшению ее физико-химических показателей, предложено ряд важной прикладной решений. В силу этого, определенная часть предложенных на сегодня по термо- и фазовой стабилизации аммиачной селитры, по улучшению ее физико-химических свойств разработок, уже нашли практическое применение на ряде действующих производствах по выпуску удобрильной продукции. В частности, на основе аммиачной селитры освоены производства новых видов азотсодержащих удобрений на заводе Кемеровский «Азот», на комбинате ОАО «Кирово-Чепецкий химкомбинат», ОАО «Минудобрения», Куйбышевский «Азот», ОАО «Дорогобуж», ОАО «Невинномысский Азот», Новомосковская АК «Азот» ОАО «Череповецкий азот», ОАО «Акрон», ОАО «Навоизот» и др. Характерная особенность этих производств заключается в том, что при этом используются те или иные преимущественно инертного свойства добавки в сравнительно малых количествах, в результате чего агрохимическая ценность

аммиачной селитры при ее улучшенных потребительских и физико-химических свойствах сохраняется практически без изменений.

Продукционной аммиачной селитре добавляются комплексность придающие композиционные добавки [13,92,93,97,110,112,123,134], основное целевое назначение которых заключается в повышении ее агрохимической ценности. В основной части известных разработок в качестве таких композиционных добавок рекомендуются отдельные фосфор, калий, кальций и серосодержащие минеральные вещества в твердом и жидком состояниях, а также в виде их твердых, жидких и суспензионных смесей [105,106,108,127,129]. При этом, как правило, в них композиционные добавки рекомендуются вводить в плавы аммиачной селитры с получением конечных продуктов с улучшенными агрохимическими свойствами в виде сложных удобрений азот-фосфор, азот-калий, азот-сера, азот-фосфор-калий составов. Однако в конечном продукте удастся изменить относительное массовое содержание дополнительных к азоту питательных элементов - фосфора, калия, серы и др. в очень узком пределе из-за высокого (98-99%) содержания нитрата аммония в составе исходного плава аммиачной селитры. В силу этого, несмотря на видимую практичность, эти разработки все еще представляют собой сущность авторских свидетельств, патентов и научных публикаций. Лишь отдельные из них подтверждены результатами лабораторных испытаний, вместе с тем на сегодня и они все еще полноценно технико-экономически не обоснованы.

В этой связи, разработка наиболее эффективных решений по улучшению агрохимической ценности аммиачной селитры путем создания технологий получения на ее основе новых удобрительных композиций с улучшенными потребительскими и физико-химическими свойствами, с широким набором и высоким удельным массовым содержанием питательных элементов в составе конечного продукта, представляют собой актуальнейшую задачу современной химической технологии неорганических веществ.

### **1.6 Фосфоритная мука - перспективная добавка для производства аммиачной селитры с улучшенными свойствами**

Мировой сырьевой потенциал природных фосфатов-апатитов и фосфоритов оценивается примерно в 30 млрд т  $P_2O_5$  [147]. Структурно он почти на 95% представлен фосфоритами и только 5% приходится на апатиты. Лидирующее положение по запасам фосфатных руд занимает Африка (Марокко, Тунис, Западная Сахара, ЮАР), на втором месте Америка (США, Перу, Мексика, Бразилия). Азиатский континент характеризуется крупнейшими запасами фосфоритов в Китае, Иордании, Монголии, Саудовской Аравии. Значительными запасами фосфоритов обладает Австралия. Около 80% суммарного объема мировой добычи (130 млн т товарной руды) приходится на США, Марокко, Россию, Казахстан, Китай. Ведущими производителями фосконцентрата [148] являются США (36 млн т) и Марокко (20 млн т). Лидирующие позиции по производству апатитового концентрата занимают Россия (4,5 млн т), Бразилия (3 млн т), ЮАР (2,5 млн т).

Значительная часть фосфатного сырья в мировой практике перерабатывается на фосфоритную муку и используется в качестве фосфорного удобрения [154-157]. Использование фосфоритной муки для этих целей способствует увеличению урожайности сельскохозяйственных культур, повышает устойчивость растений к различным заболеваниям, засухе, морозу, благоприятно влияет на качество сельскохозяйственной продукции. По стандарту фосфоритная мука [158,159] не должна содержать более 10% частиц размером свыше 0,18 мм. Для частиц размером от 0,1 до 0,15 мм внешняя удельная поверхность 1г муки составляет 0,42 - 0,66 м<sup>2</sup>. Потребность в фосфоритной муке только в странах СНГ составляет несколько миллионов тонн в год. Основная причина такого положения заключается в ее дешевизне из-за простоты технологии производства [160].

Республика Казахстан по запасам фосфатного сырья занимает четвертое место в мире и является крупнейшей фосфатно-сырьевой базой Евразии.

На сегодня разведано порядка 45 месторождений фосфоритов. Среди них ресурсы фосфоритных руд Каратау составляют более 15 млрд. тонн P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, где наиболее крупными месторождениями являются Жанатас, Кокджон, Коксу, Аксай и Акжар [149-153] (рис. 1.8). Второе место в республике по запасам фосфатного сырья занимает Актюбинский массив с ресурсом порядка 2,5 млрд. тонн P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в месторождениях - Чилисай, Кандагаш, Богдановское, Новоукраиновское.



Рисунок 1.8 - Месторождения фосфатных руд Казахстана

В Республике Казахстан выпуск фосфоритной муки освоен компанией «Еврохим - Каратау» на ТОО «Еврохим-Удобрение» в городе Жанатас, а также на ТОО «Темир Сервис» в городе Актюбинск [151,152,159].

Ряд стран мира, в частности Индия, Цейлон, Индонезия фосфоритную муку широко используют в качестве удобрений. В Малайзии гранулированную фосфоритную муку используют при производстве комплексных удобрений. Внесение фосмуку [161,162] в дозе 1,0-3,0 т/га обеспечивает высокую агрономическую и экономическую эффективность, положительный баланс фосфора в типовых севооборотах на протяжении длительного (5-7 лет) периода возделывания сельско-хозяйственных культур. По имеющейся информации, введение в состав сложных удобрений фосфоритной муки препятствует быстрому выносу  $P_2O_5$  из почвы в зонах тропических ливней, что весьма актуально для сельского хозяйства стран с тропическим климатом [147,161]. Согласно нормативной документации Европейского Экономического Сообщества удобрения на основе «мягких фосфоритов» являются широко распространенными и в странах ЕЭС.

Результатами ряда исследований [154,163] убедительно показано, что в фосфоритной муке, кроме основного питательного элемента - фосфора, содержится кальций, сера, магний, кремний и широкий спектр микроэлементов: Fe, Zn, Mn, K, Co и др. В силу этого, в последние годы для фосфоритной муки открылась новая перспектива ее практического применения. Установлено, что при использовании фосфоритной муки в качестве минеральной добавки к аммиачной селитре удается надежно термостабилизировать ее, улучшить ее физико-химические свойства, повысить агрохимическую ценность [92-94,112,164,165]. Получаемые при этом на основе аммиачной селитры сложные и сложно-смешанные комплексные удобрения, в отличие от аммиачной селитры, содержат в себе, кроме азота и фосфора большое разнообразие макро и микроэлементов.

На сегодня, отдельная часть подобных разработок внедрены в практику производства комплексных азот-фосфорсодержащих удобрений. В частности [164,165], ОАО «Новоазот» с 2009 года осуществляет выпуск азот-фосфорных удобрений на основе плава аммиачной селитры и рядовой фосфоритной муки Центральных Кызылкумов с содержанием 22-28% азота и до 6 % пяти окиси фосфора. Получаемый при этом удобрительный продукт, по сравнению с аммиачной селитрой не проявляет взрыво, огнеопасные качества, имеет улучшенные физико-химические свойства - прочность гранул, насыпная плотность, пористость, слеживаемость, гигроскопичность, и, самое главное, обладает существенно высокой агрохимической ценностью.

В силу вышеизложенного, вполне обоснованно можно заключить, что фосфоритная мука - перспективная добавка для производства сложных удобрений на основе аммиачной селитры, и с его использованием в качестве минеральной добавки к аммиачной селитре, следует дальше расширить ассортимент широко востребованных в сельскохозяйственной сфере комплексных удобрений азот-фосфор, азот-фосфор-калий, азот-фосфор-калий-сера и др. составов.

### **1.7 Хлорид калия - удобрительная композиция, доступная для повышения агрохимической ценности аммиачной селитры**

Калий, также как фосфор и азот, является важнейшим элементом, необходимым для повышения урожайности сельскохозяйственных культур [162]. Поэтому калийные удобрения и калийсодержащие комплексные удобрения широко востребованы в сельском хозяйстве. В расчете на хлорид калия норма внесения калия в почву под сельскохозяйственные посевы составляет порядка 100-200 кг/гектар [162,163]. Калийные удобрения выпускаются в виде сырых калийных солей с содержанием в них хлористого калия от 25% и более.

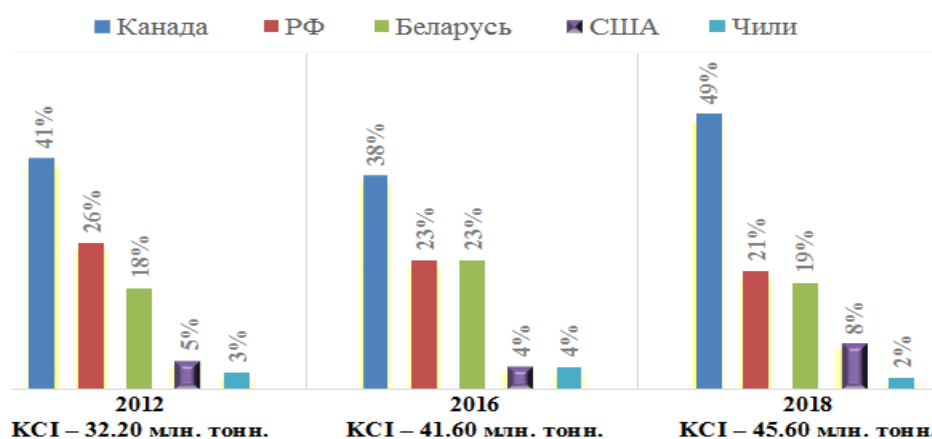
В последние годы, калий стали вводить в состав азот-калийных [96,120-123], фосфорно-калийных [135,140,166,167], азот-фосфор-калийных [90-93,130-135,138-140,143,168], а также других комплексных удобрений [91-93,95,121,133]. При этом, в состав последних калийсодержащие композиционные добавки могут быть внесены в виде отдельного хлорида калия [90,93,96,123,132,134,135,138], нитрата калия [13], карбоната калия [166], сульфата калия [139], и ряда др. калийсодержащих товарных солей [92], а также в виде их смеси или в виде природных минеральных калийсодержащих солей или их смесей.

Потребность в калийных и калийсодержащих комплексных удобрениях в мире постоянно растет [56,57]. Если в середине прошлого столетия мировое потребление калия в расчете на  $K_2O$  составило порядка 9 млн. т. в год, то в настоящее время оно возросло в 3,0 и более раз [56]

Сырьем для производства калийных и калийсодержащих удобрений являются калийсодержащие природные минералы - сильвин, карналлит, каинит, шенит, аунит, галит. Общие мировые разведанные запасы калийных руд и садовых солей больших соленых озер, имеющие промышленное значение, составляют более 40 млн. т.  $K_2O$  [167].

По данным IFA, больше половины мировых запасов калийных солей сосредоточено в Саскачеванском (Канада) и Верхнекамском (Россия) калиеносных бассейнах, на долю которых приходится 82,2% учтенных мировых запасов  $K_2O$  [167]. В общей сложности месторождения калийных солей известны более чем в 20 странах, а основные запасы этого сырья находятся в четырех странах: России, Канаде, Беларуси, Германии. В настоящее время в число основных стран - добытчиков калийных руд входят: Россия, Канада, Беларусь, Германия, Туркменистан, Таиланд. Доля их в общем объеме мировой добычи калийных руд составляет 96%. На долю других стран - добытчиков калийных руд приходится лишь 4%.

Российская добыча калийных руд сосредоточена на Верхнекамском месторождении в Пермском крае. Доля России в мировом производстве калийных удобрений составляет около 16% [56]. Качество российской продукции в целом соответствует мировому уровню. Согласно тому же исследованию IFA (рисунок 1.9), большую часть хлорида калия Канада, Россия и Белоруссия экспортируют во многие страны мира [56], включая Республику Казахстан.



Источники: ITC, UN Comtrade, Ассоциация производителей удобрений КНР [56]

Рисунок 1.9 - Доли ТОП - 5 экспортеров в мировой торговле в 2012 - 2018 гг.

В Республике Казахстан месторождения калийсодержащего сырья имеются в Актюбинской области (Жилинское, Челкар и Сатимола) [168,169]. Почти 50 лет месторождение находилось в резерве, пока в 2009 году Актюбинской калийной солью не заинтересовался Китай - бизнесмены из Поднебесной выразили готовность проинвестировать в проект более миллиарда долларов. Как сообщают актюбинские СМИ [170], контракт на добычу и разведку уже подписан, а сумма сделки составляет 550 миллионов долларов США. Добычей калийной соли займётся ТОО «Батыс калий» - совместное предприятие социально-предпринимательской корпорации «Батыс» и ТОО «Актобе туз» [64,170].

По мнению геологов, Жилинское месторождение настолько крупное, что с лёгкостью могло бы стать градообразующим предприятием, если бы уже не находилось в непосредственной близости от Актобе (рисунок - 1.10). Жилинское месторождение калийных солей в Казахстане представлено залежами сильвинита и полигалита. В ближайшее время в Актюбинской области планируется начать строительство завода калийных удобрений мощностью до семи млн. тонн в год. Китай в этот проект инвестирует 3,8 млрд. долларов США [58,171].



Рисунок 1.10 - Карта Жилинского месторождения калийных солей

Калийная соль широко используется в сельском хозяйстве - из неё производят минеральные удобрения. Структура мирового рынка по производству калийных удобрений за последние годы заметно изменилась. По данным IFA, на сегодня мировые мощности по выпуску калийных удобрений достигли 62,00 млн. тонн питательного вещества [56].

Среди товарной калийсодержащей продукции лидирующее положение занимает производства хлорида калия флотационным и галургическим методами. Хлорид калия выпускается двух марок: «Мелкий» - мелькокристаллический порошок и «Гранулированный».

На сегодня по данным IFA, объем мирового производства хлорида калия составляет 58,66 млн. тонн в год [56]. По исследованию Росстат (ЕМИСС), это существенно превышает объем выпуска других разновидностей производственных калийных солей [56]. Более того, производство хлорида калия не требует больших капитальных затрат, имеет достаточно низкую себестоимость. В данное время на рынке калийсодержащей товарной продукции цена одной тонны хлорида калия (по Index Mundi) [56] составляет 140000 тг [172], что значительно ниже стоимости одной тонны сульфата калия [173], а также нитрата калия [174], что соответственно составляют 544444 тг и 680000 тг. В силу этого, как показано в работах последних лет ученых и специалистов [90,93,96,123,135] стран СНГ и зарубежья, среди калийных солей при разработке новых технологий комплексных калийсодержащих удобрений предпочтение отдается хлориду калия.

Таким образом, среди большого многообразия производственных разновидностей калийных солей, хлорид калия является дешевым и наиболее доступным добавочным компонентом применительно к производству комплексных NPK - удобрений на основе [90-93,96,123,130-133,135] аммиачной селитры.



## **Выводы по первому разделу**

Аммиачная селитра демонстрирует наиболее высокие показатели урожайности, и в этой связи, она получила самое большое распространение в мире. Однако в последние годы, как у потребителей, так и у производителей аммиачной селитры возникли некоторые сложности и ограничения, обусловленные очень серьезным потребительским недостатком ее - огне- и взрывоопасностью. Сделан подробный анализ аварий, связанных с производством, транспортировкой и хранением АС, в связи чем специальным решением ООН аммиачная селитра было отнесена к классу 5.1 - огне-, взрывобезопасных, сильно окисляющих веществ, в ряде Азиатских и Европейских регионов отдельные государства ввели полный запрет на ее ввоз и использование, в странах ЕЭС, в США на аммиачную селитру установлена заградительная пошлина. Все это в определенной мере стало отрицательно сказываться на объем выпуска, экспорта и импорта аммиачной селитры, во многих странах мира. Таким образом, на сегодня, перед производителями одним из приоритетных направлений является модернизация производства аммиачной селитры, которая обеспечит повышение конкурентоспособности выпускаемой продукции, расширение географии ее поставок, выходу на новые рынки.

На основе просмотра и анализа известных современных сведений можно заключить, что на сегодня в целях совершенствования технологии аммиачной селитры используется большое многообразие методов и приемов. Среди них наиболее рациональными признаны способы, позволяющие снизить взрывоопасность и горючесть аммиачной селитры, улучшить ее физико-химические и агрохимические характеристики. Доказано, что аммиачная селитра станет взрывобезопасной при содержании в ней азота менее 28%, что может быть достигнуто при введении в ее состав различных минеральных добавок.

Согласно известным на сегодня сведениям, фосфоритная мука и хлорид калия способствует повышению термической устойчивости АС, снижению ее горючести и, таким образом, повышает безопасность технологии изготовления. Применительно к решению вышеотмеченной особо актуальной задачи по повышению агрохимической ценности аммиачной селитры, по улучшению ее потребительских свойств успешно могут быть использованы собственные сырьевые запасы РК в виде фосфоритной муки и хлорида калия - наиболее доступного на рынке калийного продукта. С их использованием удастся расширить линейку азотных и комплексных удобрений, производимых на основе аммиачной селитры.

## 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Объектами исследований выполненной работы явились: аммиачная селитра, фосфоритная мука месторождений Чилисай и Кокжон; образцы целевых продуктов составов  $N/P_2O_5/K_2O$  и  $N/P_2O_5$  - 16/7/7 и 13/10; 19/7; 21/6; 23/5.

В качестве источника азота берут раствор аммиачной селитры, получаемый по традиционной технологии производства аммиачной селитры на выходе из первичной выпарной установки действующего производства АО «КазАзот». В качестве фосфатного сырья используют фосфоритную муку марки ФМ-2 СТ.ТОО 930640000252-01-2011. В качестве источника калия применяют наиболее доступное на рынке калиевую соль - хлорид калия, отвечающий по качеству требованиям ТУ 2184-048-00203944-2014. Модифицирующие минеральные добавки: железный купорос по ГОСТ 6981-94 и сульфат аммония, соответствующий требованиям СТ-924-1919-01-ТОО-6-03-2014.

Для решения целевых задач диссертационной работы применялись экспериментальные, физико - химические, термодинамические и аналитические методы исследования: химический, ситовой, фотоколориметрический, комплексометрия, титрометрический, перманганатометрия, фотометрия, потенциометрия, рентгеноспектральный микроанализ, рентгенофазовый, дериватография, термография, инфракрасная спектроскопия и другие.

Исследования состава и свойств объектов исследований и производственных образцов новых удобрительных составов проводили по типовым методикам с соблюдением нормативных технических требований действующих в настоящее время ГОСТОВ: 20851.2-75, 21560.1-82, 20851.4-75, 21560.2-82, 21560.5-82, 2-2013, 30181.6 - 94, 20851.3-93, 20851.4 а также с использованием современных технических средств физико-химического анализа - растрового электронного микроскоп JEOL, марки JSM6490LV, спектрофотометра ИК-фурье спектрометра ShimadzuIRPrestige-21, марки SPECORD 75, рентгено-фазового анализатора марки ДРОН-3, дериватографа марки, Q-дериватораф, измерителя влажности Mettler Toledo, измерителя прочности гранул ИПГ-1М. Все растворы приготовлены весовым методом (Весы Сартосом МВ 210-А с точностью  $1 \cdot 10^{-5}$  г), значение рН фиксировали с помощью иономера И-160 МИ.

**Слеживаемость** полученных продуктов определяли согласно экспресс - методу [21], суть которого заключается в следующем. Навеску образца полученного продукта с массой 40 гр помещали в разъемную цилиндрическую пресс форму, внутренний диаметр которой составлял 20-30 мм. Форму смыкали, устанавливали груз в килограммах, после чего ее устанавливали в термостат с температурой  $60^{\circ}C$  на 8 часов. По истечении заданного времени прессования груз снимали, освобождали кассету и выдерживали её в течение 2 часов при комнатной температуре. После охлаждения с кассеты снимали верхнюю панель, и образовавшийся брикет осторожно извлекали из пресс-формы. Брикетывы испытывали на нарушение с помощью прибора МИП-10-1.

Слеживаемость образцов  $X$  (в МПа) вычисляли по формуле:

$$X = P/S \quad (2.1)$$

где:  $P$  - разрушающее усилие,  $N$  (кгс);

$S$  - площадь поперечного сечения образца ( $cm^2$ ).

**Определение статической прочности гранул** продуктов проводилось по методике [24] на приборе ИПГ-1М. Метод основан на определении предельной силы, необходимой для разрушения гранул испытуемой фракции при одноосном сжатии между двумя параллельными плоскостями. Для испытания выбирают 20 гранул среднего диаметра основной фракции от 2,5 мм до 3,0 мм. В процессе определения гранулы хранят в закрытом бьюксе. Экстензометр должен быть установлен вдали от открытых источников воды. Точность определения ПГ в этих составляет около 10-20%. Статическая прочность гранул полученных образцов целевых продуктов определялась в условиях ЗМУ АО «Казфосфат» и АО «КазАзот» с использованием приборов марок ИПГ-1М МП-60 (рисунок 2.1)



Рисунок 2.1 - Приборы для измерения статической прочности гранулы марок ИПГ-1М и МП-60

**Определение рассыпчатости** полученных продуктов. Упакованный в мешок продукт предварительно взвешивают и сбрасывают плашмя в условиях свободного падения с помощью механического устройства типа ОР или вручную с высоты 1 м на плоскую твердую поверхность. Мешок переносят на сито, разрезают его, удобрение освобождают от тары и проводят рассев [21,176].

**Определение гранулометрического состава** полученных продуктов осуществлялись фракционным методом [177]. Метод основан на определении массовой доли фракций, полученных путем механического или ручного отсева пробы на ситах.

**Определение общей влаги** в аммиачной селитре, фосфоритной муке и полученных продуктах осуществлялось методом [178]. Данный метод основан на высушивании при температуре 105 - 110°C до постоянного веса и

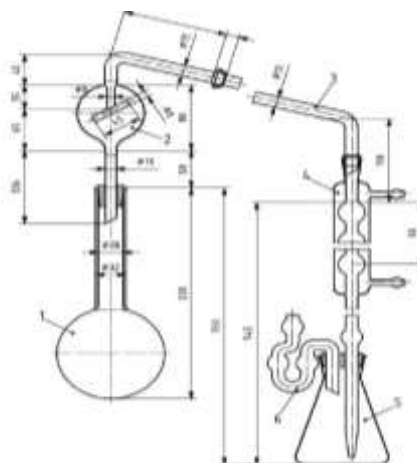
последующем взвешивании. По разности веса пробы до сушки и после рассчитывают содержание влаги. Методика предназначена для измерения гигроскопической и общей влаги в пересчете на  $H_2O$  от 0,1% до 12%. высушиванием в сушильном шкафу.

Результаты аналитического определения содержания влаги в исследуемых образцах удобрительных композиций дублировались данными, полученными на влагомера MettlerToledo (рисунок 2.2). Каждый раз имело место их полная сходимость.



Рисунок 2.2 - Измеритель содержания влаги марки Mettler Toledo

**Определение общего азота** полученных продуктах проводилось титриметрическим методом [179]. Данный метод основан на восстановлении нитратного азота до аммонийного сплавом Дебарда в присутствии гидроокиси натрия, с последующей отгонкой аммиака из щелочного раствора в раствор серной кислоты и обратным титрованием избытка кислоты раствором гидроокиси натрия в присутствии смешанного индикатора. Методика предназначена для измерения количества азота в диапазоне от 8% до 35%. Перегонный аппарат для определения общего азота по методу Дебарда был собран в соответствии с рисунком 2.3.



1 - круглодонная колба 750 мл или 1000 мл; 2 - дистилляционная трубка с насадкой; 3 - изогнутая трубка; 4 - шариковый холодильник; 5 - приемная колба вместимостью 750 мл; 6 - газовая ловушка для предотвращения потери аммиака.

Рисунок 2.3 - Перегонный аппарат для определения суммарной массовой доли азота (метод Дебарда)

**Определение аммонийного азота** полученных продуктах проводилось формальдегидным методом [180]. Методика предназначена для измерения количества азота в диапазоне азота от 20% до 35%. Метод основан на взаимодействии аммиачного азота с формальдегидом с образованием гексаметилентетр-амина и эквивалентного количества кислоты, которую определяют титрометрическим методом.

**Определение общего, усвояемого и водорастворимого  $P_2O_5$**  в фосфоритной муке и в полученных продуктах проводилось фотоколориметрическим методом [181]. Методика предназначена для измерения количества  $P_2O_5$  в диапазоне от 3% до 50%. Пределы допускаемого значения суммарной погрешности результатов измерений при доверительной вероятности 0,95 для общего  $P_2O_5 \pm 0,0965\%$ , для водорастворимого  $P_2O_5 \pm 0,026\%$ . Метод основан на фотометрическом изменении фосфатов с солями ванадия и молибдена, которые образуют соединения, окрашенные в желтый цвет.

**Определение массовой доли калия** в полученных продуктах и в хлориде калия проводилось пламенно-фотометрическим методом [182]. Данный метод основан на эмиссионном спектральном анализе, где в качестве источника возбуждения используется пламя природный газ-воздух. Методика предназначена для измерения количества калия в пересчете на  $K_2O$  от 3 до 63%.

**Определение нерастворимого остатка** метод [183,184] основан на переводе кремнекислых солей в нерастворимый студенистый осадок кремневой кислоты при растворении пробы в  $HCl$  и  $H_2SiO_3$  в результате образования  $SiO_2$ .

**Определение кальция и магния** при их совместном присутствии в фосфоритной муке проводилось комплексометрическим методом: титрованием 0,05 н раствором трилона Б в присутствии индикаторов флуорексон и хрома темносинего [183,184]. Методика предназначена для выполнения измерений массовой доли оксида  $CaO$  и  $MgO$  в фосфоритной муке в диапазоне 0,5-43%. Пределы допускаемого значения абсолютной суммарной погрешности результатов измерений при доверительной вероятности 0,95 составляют  $\pm 0,56\%$ . Метод основан на образовании прочных растворимых комплексов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  с трилоном Б при определенных значениях pH. При pH=12-14 образуется комплекс Ca, при pH=8-10 комплекс Mg.

**Определение суммы полуторных оксидов  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$**  в фосфоритной муке проводилось комплексометрическим методом: титрованием 0,05н раствором трилона Б в присутствии индикатора - сульфасалициловой кислоты. [183,184]. Метод основан на образовании прочных растворимых комплексных соединений Fe и Al с трилоном Б при определенных значениях pH. При pH=1,5-1,8 образуется комплекс Fe, при pH=5-5,5 комплекс Al.

Физико-химические и современные инструментальные методы анализа.

Для более детального изучения морфологии и получения подробной геотехнологической информации о составе и структуре отдельных компонентов сырья и полученных продуктов в твердой фазе проведены микроструктурные и элементно-весовые исследования с использованием современного оборудо-

вания - растрового электронного микроскопа марки JSM-6490LV (рисунок 2.4) [185].



Рисунок 2.4- Сканирующей (растровый) электронный микроскоп JEOL, марки JSM-6490LV(IED)

ИК-спектральный анализ фосфоритной муки и полученных продуктов выполнялся на приборе марки SPECORD 75 IR (рисунок 2.5) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Miracle фирмы PikeTechnologies, который автоматически регистрирует инфракрасные спектры поглощения исследуемых проб в диапазоне волновых чисел  $4000 \dots 400 \text{ см}^{-1}$  [186,187].



Рисунок 2.5 - Инфракрасный спектрофотометр, марки SPECORD 75 IR

Рентгенографические фазовые исследования (РФА) были выполнены на рентгеновском дифрактометре общего назначения - ДРОН-3 с рентгеновской трубкой 1,5БСВ29Cu с медным излучением и никелевым фильтром ( рисунок 2.6). Диапазон углов перемещения детектора (углов дифракции от  $8^\circ$  до  $64^\circ$ )



Рисунок 2.6 - Рентгеновский дифрактометр ДРОН-3

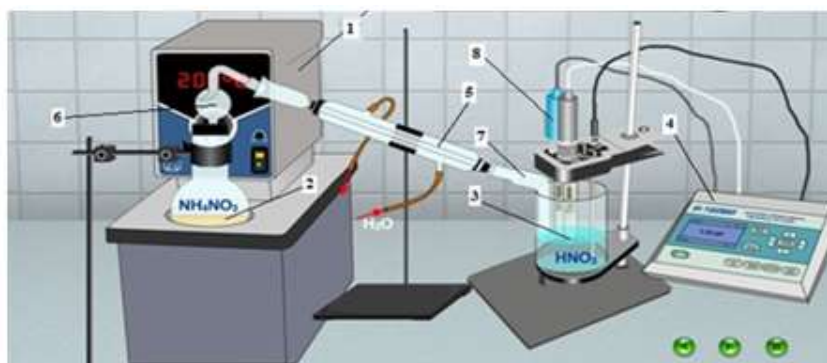
отсчитывался по шкале гониометрического устройства и по отметкам на диаграмной ленте самопишущего потенциометра. Скорость вращения счетчика 8°/мин. Рентгенограммы снимали при напряжении в трубке 30 кВ и силе тока 20 мА. Пробы образцов измельчались до прохождения через сито 10000 отв/см<sup>2</sup>. Интерпретация полученных рентгенограм проводилась по американской картотеке ASTM, а также по рентгенометрическому определителю минералов под редакцией В.И. Михеева[188-190].

Дифференциальный термический анализ (ДТА) фосфоритной муки проводился на дериваторафе Q-1500D (рисунок 2.7), скорость нагрева увеличения температуры 2,7°С/мин., максимальная температура нагревания 1000°С. В процессе нагрева фиксировались изменения массы образца (кривая TG), скорость изменения массы (кривая DTG), температуры (Т), скорость изменения температуры (кривая ДТА), в зависимости от времени нагрева [191-193].



Рисунок 2.7 - Дериваторграф Q-1500D фирмы MOM (Венгрия)

В работе исследовались условия равновесия процесса термического разложения аммиачной селитры в ее кипящих растворах с использованием модельной лабораторной экспериментальной установки, собранной в соответствии с рисунком - 2.8. При этом о ходе процесса термического разложения аммиачной селитры судили по изменению pH раствора во времени.



1 - термостат LOIP LT-200, 2 – емкость с раствором аммиачной селитры, 3 – абсорбер с раствором азотной кислоты, 4 - иономер И -160 МИ, 5 - холодильник, 6 - каплеуловитель, 7 - аллонж, 8 - электроды

Рисунок 2.8 - Модельная экспериментальная установка

По экспериментально установленным данным рН раствора с учетом зависимостей  $pH = - \lg C(H^+)$ ,  $C(H^+) = 10^{-pH}$  найдены концентрации ионов водорода в растворе аммиачной селитры, подвергаемой термическому разложению. Вычислены значения степеней разложения, констант равновесия. Графическим методом на основе линейной зависимости  $\ln V = f\left(\frac{1}{T}\right)$  вычислена энергия активации ( $E_a$ ) исследуемого процесса по выражению вида:

$$E_a = -R \cdot \text{tg} \alpha \quad (2.9)$$

Результаты исследований кинетики процесса термического разложения аммиачной селитры в ее кипящих растворах обработаны с использованием уравнений видов:

$$K_0 = \frac{[H^+] \cdot [NO_3^-]}{[HNO_3]} \quad (2.10)$$

$$K_n = \frac{[H^+] \cdot [NO_3^-]}{[NH_4NO_3]} \quad (2.11)$$

Степень термического разложения аммиачной селитры в ее кипящих растворах определена по известному закону разбавления Оствальда по выражениям видов:

$$\alpha_0 = \sqrt{\frac{K_0}{C}} \quad (2.12)$$

$$\alpha_n = \sqrt{\frac{K_n}{C_{NH_4NO_3}^{уч}}}} \quad (2.13)$$

Процессы термического разложения аммиачной селитры в ее кипящих растворах и азотнокислотной абсорбции газообразного аммиака, представляющего собой продукт термического разложения, исследовались в лабораторных условиях с использованием модельных растворов аммиачной селитры в широком диапазоне изменений концентрации, иономера модели И-160 МИ, термостата модели LOIP LT-200. Для термостатирования исследуемых растворов в заданных температурных режимах использовалась коллигативная смесь глицерина с водой, в которой их требуемые массовые соотношения устанавливались расчетным путем по с закону Рауля вида:

$$\Delta T_{кин} = 1000 \cdot E \cdot g / M \cdot G \quad (2.14)$$

где: E - эбуллиоскопическая постоянная воды,  
g - масса растворенного вещества - глицерина,  
G - масса растворителя - воды,  
M - молярная масса растворенного вещества - глицерина.



Термодинамический анализ химизма реакций, проявляющих себя в среде суспензионной смеси в присутствии минерально-солевых добавок, проводили с использованием полифункционального программного комплекса HSC-5.1. Данная программа разработана финской металлургической компанией Outokumpu, широко применяется в научной практике вузов европейских стран и содержит информацию о более 17000 веществах. Результаты термодинамического анализа обобщались на основе расчетных сведений об изменениях энтальпии, энтропии и энергии Гиббса [194,195].

В работе разработана математическая модель [196] расчетного регулирования соотношений питательных элементов в целевых удобрениях, получаемых на основе первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты, фосфоритной муки и хлорида калия. В их основе использовались выражения видов:

$$M_{\text{прод}} = \frac{ax}{c} \quad (2.15)$$

$$b = \frac{M_{\text{прод}} \cdot d}{y} \quad (2.16)$$

$$e = \frac{M_{\text{прод}} \cdot f}{z} \quad (2.17)$$

$$M_{\text{д}} = M_{\text{прод}} - (a+v+e) \quad (2.18)$$

где:  $M_{\text{прод}}$  - масса продукционного удобрения;

- a - масса АС, содержащейся в расчетном объеме раствора АС;
- x - известное содержание (N) в АС по ГОСТ 2-2013, в %;
- c - ожидаемое содержание азота в получаемом удобрении, в %;
- v - масса фосфатной добавки, необходимой для смешения;
- y - известное содержание  $P_2O_5$  в фосфатной добавке, в %;
- d - ожидаемое содержание  $P_2O_5$  в получаемом удобрении, в %;
- e - масса хлорида калия, необходимая для смешения;
- z - известное содержание  $K_2O$  в хлориде калия, в %;
- f - ожидаемое содержание  $K_2O$  в получаемом удобрении, в %;
- $M_{\text{д}}$  - общая масса модифицирующих минеральных добавок.

С использованием метода рототабельного планирования - моделирования второго порядка Бокса-Хантера [197] решены задачи по оптимизации процессов регулирования соотношений питательных элементов в конечных продуктах комплексного состава. Изучено влияние независимых переменных смеси на содержания питательных элементов в целевых продуктах, найдены адекватные уравнения регрессии [198] влияния независимых переменных на соотношения питательных элементов в последних в кодированном и натуральном видах. Оценка значимости коэффициентов найденных уравнений регрессии проводилась по критерию Стьюдента, а адекватность уравнений оценивалась по критерию Фишера [199].

## **Выводы по второму разделу**

В данной главе приведены сведения об объектах исследований. Они представлены: аммиачной селитрой, фосфоритной мукой месторождений Чилисай и Кокжон; образцами целевых продуктов составов  $N/P_2O_5/K_2O$  и  $N/P_2O_5$  - 16/7/7 и 13/10; 19/7; 21/6; 23/5.

Целевые задачи диссертационной работы решены с применением экспериментальных, физико-химических, термодинамических и аналитических методов исследований: химический, ситовой, фотоколориметрический, комплексометрия, титрометрический, перманганатометрия, фотометрия, потенциометрия, рентгеноспектральный микроанализ, рентгенофазовый, дериватография, термография, инфракрасная спектроскопия и другие.

Состав и свойства объектов исследований и производственных образцов удобрительных композиций изучены с использованием типовых методик, современных технических средств физико-химического анализа анализа - растрового электронного микроскоп JEOL, марки JSM6490LV, спектрофотометра SPECORD 75, рентгено - фазового анализатора ДРОН-3, дериватографа марки Q-1500D, измерителя влажности Mettler Toledo, измерителя прочности гранул ИПГ-1М, измерителя рН И-160 МИ и других, которые полноценно отвечают современным требованиям техники и технологии выполнения научных исследований и с соблюдением нормативных технических требований, действующих в настоящее время ГОСТов.

Процесс получения новых образцов аммиачной селитры улучшенного состава и свойств на основе первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты, фосфоритной муки и хлорида калия подвергался полному термодинамическому анализу.

Условия равновесия процессов термического разложения аммиачной селитры в ее кипящих растворах, азотнокислотной абсорбции газообразного аммиака-продукта термического разложения исследовали с использованием известных закономерностей химической кинетики и равновесия - законов Аррениуса, Оствальда.

Расчетное регулирование соотношений питательных элементов в удобрениях, получаемых на основе первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты, фосфоритной муки и хлорида калия проводили с использованием математической модели, разработанной автором работы.

Методом рототабельного планирования - моделирования второго порядка Бокса-Хантера решены задачи по оптимизации процессов регулирования соотношений питательных элементов в целевых продуктах.

### 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ В РАСТВОРАХ, КИСЛОТНОЙ АБСОРБЦИИ АММИАКА

#### 3.1 Кинетика и равновесие процесса термического разложения аммиачной селитры в растворах

В разделе приведены результаты исследований кинетики и равновесия процессов [43,49], имеющих место при термическом разложении аммиачной селитры в ее растворах в области температурных режимов не выше 110°C. Необходимость постановки подобных исследований вызвано тем, что на сегодня в научно -технической литературе отсутствуют данные, посвященные им. Исследования проводились в водном растворе аммиачной селитры концентрации 50% или 7,65моль/л. В условиях экспериментов температурный режим растворов изменялся от комнатной 19°C до 110°C в течение времени, достаточного для выхода процесса термического разложения аммиачной селитры в конечное равновесное состояние при 110°C. О ходе процесса разложения аммиачной селитры судили по изменению рН раствора во времени.

На рисунке 3.1 представлены результаты кинетических исследований процесса термического разложения аммиачной селитры в растворе в виде зависимости рН раствора от времени.

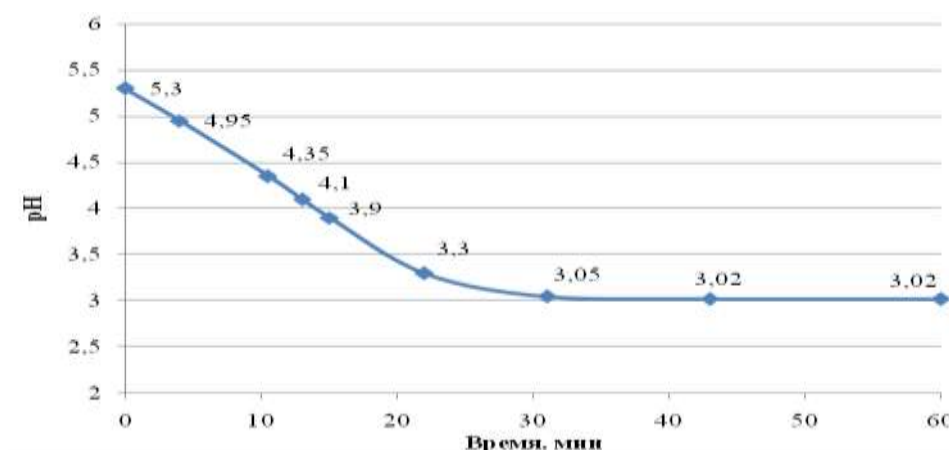


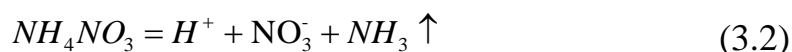
Рисунок 3.1 - Кинетика термического разложения аммиачной селитры в растворе

Как следует из данных рисунка 3.1, в первоначальный период времени, при температуре 19°C исследуемый раствор имел рН=5,3. Следовательно, в данном растворе аммиачной селитры содержится остаточная избыточная азотная кислота концентрации  $50,1 \cdot 10^{-7}$  моль/л. Азотная кислота данной концентрации диссоциирована полностью по реакции 1:



Константа равновесия реакции 3.1,  $K_0=50,10 \cdot 10^{-7}$  моль/л, степень разложения азотной кислоты – 100%.

В течение последующих 4 минут температуру раствора подняли до 30°C. При этом, в результате разложения аммиачной селитры по реакции



pH раствора снизился до 4,95. Соответствующее расчетное значение концентрации ионов водорода  $[\text{H}^+] = 112 \cdot 10^{-7}$  моль/л. При этом истинный прирост концентрации ионов водорода составил  $112 \cdot 10^{-7} - 50,1 \cdot 10^{-7} = 62 \cdot 10^{-7}$  моль/л. Следовательно, при  $\tau = 4$  минутам термическому разложению подвергнулась  $62 \cdot 10^{-7}$  молей  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с образованием по  $62 \cdot 10^{-7}$  молей  $\text{NH}_3$  и  $\text{NO}_3^-$ . При этом для реакции 3.2, константа равновесия  $K_4 = 62 \cdot 10^{-7}$  моль/л, а степень термического разложения аммиачной селитры составила  $\alpha_4 = 0,09\%$ .

В дальнейшем по истечении 10,5 минут от времени начала исследований температура раствора достигла 50°C. При этом pH раствора снизился до 4,35, концентрация ионов водорода составила  $[\text{H}^+] = 447 \cdot 10^{-7}$  моль/л, прирост концентрации ионов водорода составил  $447 \cdot 10^{-7} - 62 \cdot 10^{-7} = 385 \cdot 10^{-7}$  моль/л. Таким образом, при  $\tau = 10,5$  минут термическому разложению подвергнулась  $385 \cdot 10^{-7}$  молей  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с образованием по  $385 \cdot 10^{-7}$  молей  $\text{NH}_3$  и  $\text{NO}_3^-$ . Наблюдаемые при этом значения константы равновесия  $K_{10,5} = 385 \cdot 10^{-7}$  моль/л и степени термического разложения  $\alpha_{10,5} = 0,22\%$ .

В течение последующих 2,5 минут или за 13 минут от начала опытов температура раствора достигла 60°C, pH раствора снизился до 4,10, концентрация ионов водорода составила  $[\text{H}^+] = 794 \cdot 10^{-7}$  моль/л, прирост концентрации ионов водорода составил  $794 \cdot 10^{-7} - 385 \cdot 10^{-7} = 409 \cdot 10^{-7}$  моль/л. Таким образом, при  $\tau = 13$  минут термическому разложению подвергнулась  $409 \cdot 10^{-7}$  молей  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с образованием по  $409 \cdot 10^{-7}$  молей  $\text{NH}_3$  и  $\text{NO}_3^-$ . Соответствующие значения константы равновесия процесса и степени термического разложения аммиачной селитры составили:  $K_{13} = 409 \cdot 10^{-7}$  моль/л  $\alpha_{13} = 0,23\%$ .

В дальнейшем за 15 минут от начала экспериментов температура раствора достигла 110°C. При этом pH раствора снизился до 3,9,  $[\text{H}^+] = 1260 \cdot 10^{-7}$  моль/л, истинный прирост концентрации ионов водорода составил  $1260 \cdot 10^{-7} - 409 \cdot 10^{-7} = 851 \cdot 10^{-7}$  моль/л. Таким образом, при  $\tau = 15$  минут термическому разложению подвергнулась  $851 \cdot 10^{-7}$  молей  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , образовались по  $851 \cdot 10^{-7}$  молей  $\text{NH}_3$  и  $\text{NO}_3^-$ . Соответствующие этим условиям расчетные значения константы равновесия и степени термического разложения составили:  $K_{15} = 851 \cdot 10^{-7}$  моль/л,  $\alpha_{15} = 0,33\%$ .

В результате дальнейшего поддержания температуры раствора постоянным 110°C в течение последующих 7 минут или за  $\tau = 22$  минут от начала исследований, pH раствора снизился до pH=3,30,  $[\text{H}^+] = 5011,8 \cdot 10^{-7}$  моль/л, прирост концентрации ионов водорода составил  $5011,8 \cdot 10^{-7} - 851 \cdot 10^{-7} = 4161,8 \cdot 10^{-7}$  моль/л. Следовательно, при  $\tau = 22$  минут термическому разложению подвергнулась  $4161,8 \cdot 10^{-7}$  молей  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , образовались по  $4161,8 \cdot 10^{-7}$  молей  $\text{NH}_3$  и  $\text{NO}_3^-$ . Соответствующие значения константы равновесия и степени

термического разложения аммиачной селитры при  $\tau=22$  минут составили:  $K_{22}=4161,8 \cdot 10^{-7}$  моль/л,  $\alpha_{22}=0,73\%$ .

Раствор при  $t=110^\circ\text{C}=\text{const.}$  подвергался дальнейшей термической обработке в течение последующих 9 минут. При этом за время  $\tau=31$  минут от начала целевых исследований рН раствора снизился до  $\text{pH}=3,05$ ,  $[\text{H}^+]=8912 \cdot 10^{-7}$  моль/л, истинный прирост концентрации ионов водорода составил  $8912 \cdot 10^{-7} - 4161,8 \cdot 10^{-7} = 4750,2 \cdot 10^{-7}$  моль/л, термическому разложению подвергнулась  $4750,2 \cdot 10^{-7}$  молей  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , образовались по  $4750,2 \cdot 10^{-7}$  молей  $\text{NH}_3$  и  $\text{NO}_3^-$ , расчетные значения константы равновесия и степени термического разложения аммиачной селитры составили:  $K_{31}=4750,2 \cdot 10^{-7}$  моль/л,  $\alpha_{31}=0,79\%$ .

В дальнейшем температуру исследуемого раствора поддерживали постоянным на уровне  $110^\circ\text{C}$  в течение последующих 29 минут или до  $\tau=60$  минут от начала постановки настоящих исследований. Замеры рН раствора производили по истечении 43 и 60 минут. Установлено, что при этом процесс термического разложения аммиачной селитры достигает состояния равновесия, о чем достаточно убедительно свидетельствует практически полное совпадение значений рН раствора при  $\tau=43$  минут и  $\tau=60$  минут.

По экспериментальным данным рН при  $\tau=43$  минут и  $\tau=60$  минут рассчитаны значения констант равновесия и степеней термического разложения аммиачной селитры, которые составили:  $K_{43}=4798 \cdot 10^{-7}$  моль/л,  $K_{60}=4751 \cdot 10^{-7}$  моль/л  $851 \cdot 10^{-7}$  моль/л,  $\alpha_{43}=0,33\%$ ,  $\alpha_{60} = 0,79\%$ .

Таким образом установлено (рисунок 3.2), что в условиях проведенных исследований прогрессирующее во времени термическое разложение аммиачной селитры завершается по истечении времени порядка двадцати пяти минут. В дальнейшем в течение времени до шестидесяти минут от начала опытов степень разложения ее остается постоянной и общая степень термического разложения аммиачной селитры за 60 минут составляет 3,97%. Как следует из данных рисунков 3.2-3.4 как степень, так и скорость, а также константа равновесия процесса термического разложения аммиачной селитры изменяются по качественно схожим закономерностям.

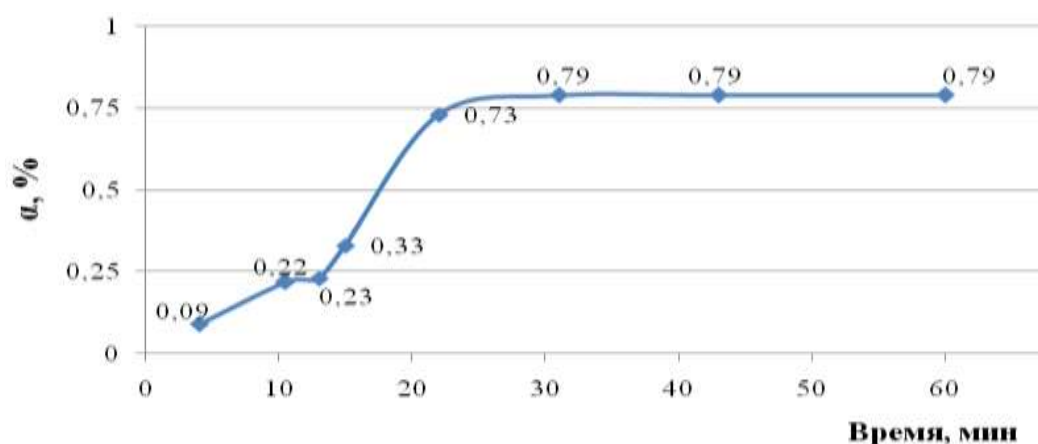


Рисунок 3.2 - Зависимость степени термического разложения аммиачной селитры от времени

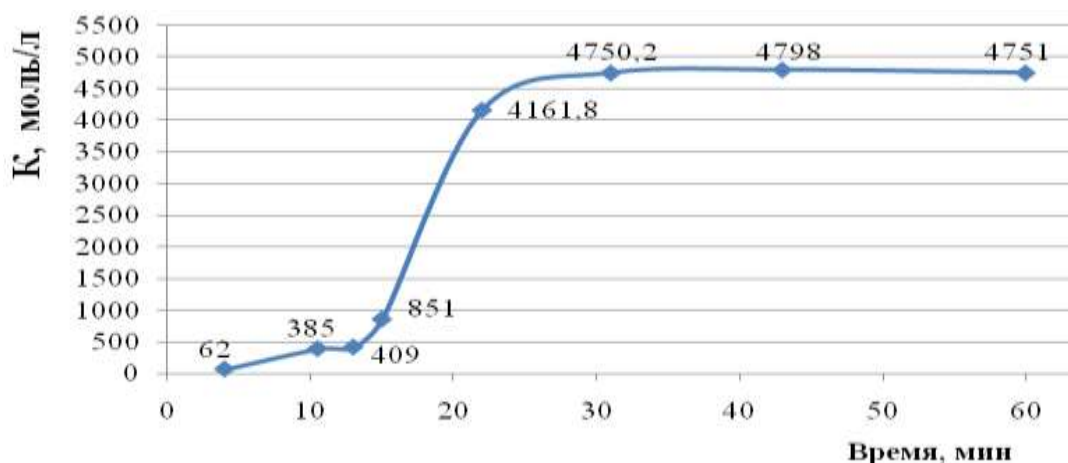


Рисунок 3.3 - Зависимость константы равновесия процесса термического разложения аммиачной селитры от времени

Отсюда следует, что как в области низких температур (ниже  $60^{\circ}\text{C}$ ) и при дальнейшем умеренном повышении температуры, так и в области повышенной температуры ( $110^{\circ}\text{C}$ ) и при ее постоянстве в течение времени порядка одного часа, аммиачная селитра способна подвергаться термическому разложению, результируя лишь количественно отличающиеся показатели термического разложения. При этом, как следует из данных рисунков 3.2 и 3.3, степень термического разложения аммиачной селитры, и константа равновесия процесса достигают предельных, практически постоянных равновесных значений, а скорость исследуемого процесса по истечении времени порядка 25 минут начинает падать (рисунки 3.4, 3.5).

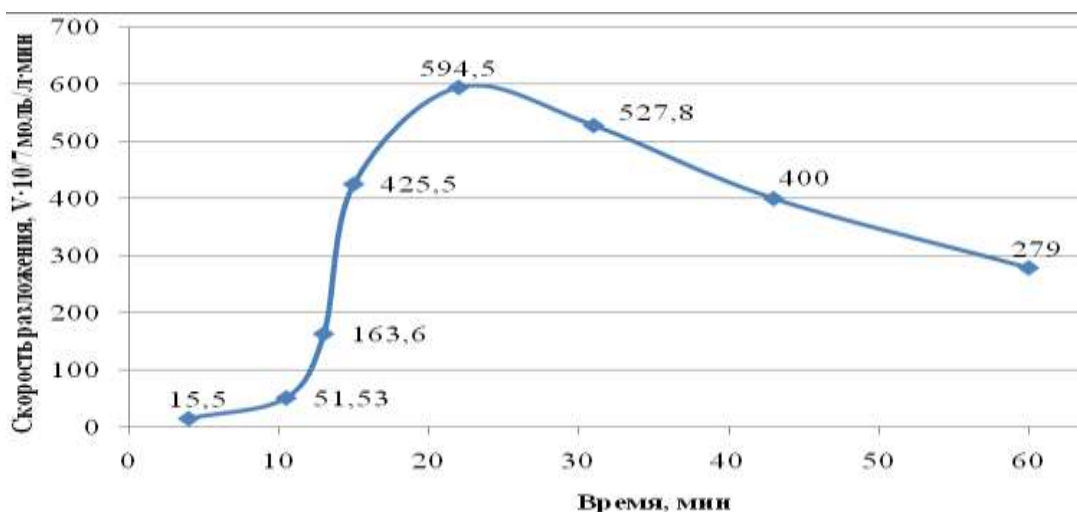


Рисунок 3.4 - Зависимость скорости процесса термического разложения аммиачной селитры от времени

На основании результатов кинетических исследований, приведенных выше, с использованием известной графической зависимости натурального логарифма скорости и константы равновесия процесса от обратной

температуры (рисунок 3.6) установлено, что исследованный процесс протекает в диффузионной области - лимитируется диффузионным отводом продуктов термического распада аммиачной селитры - аммиака и азотной кислоты в объем раствора. Вычисленное расчетное значение энергии активации составило 4,07 дж/моль.

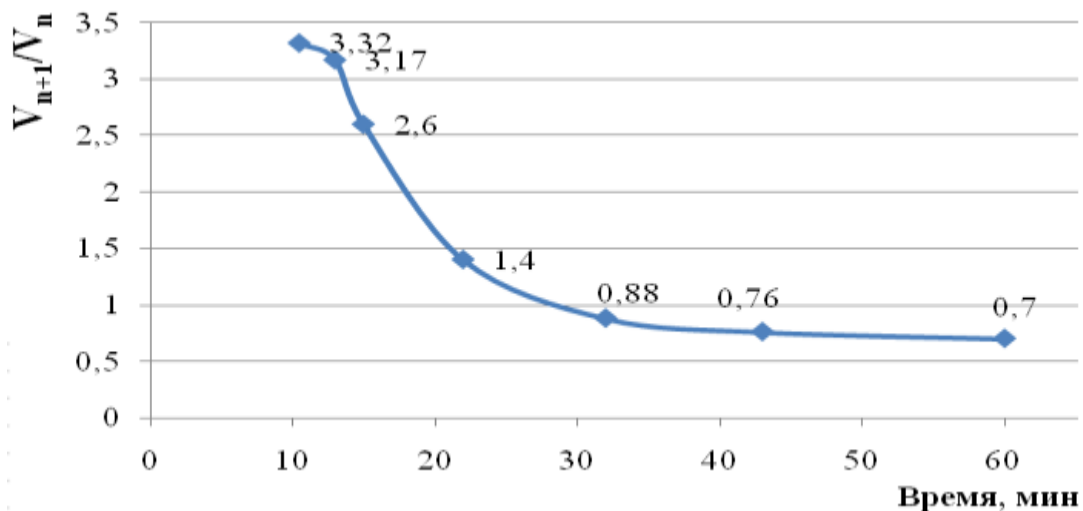


Рисунок 3.5 - Относительное изменение скорости термического разложения аммиачной селитры во времени

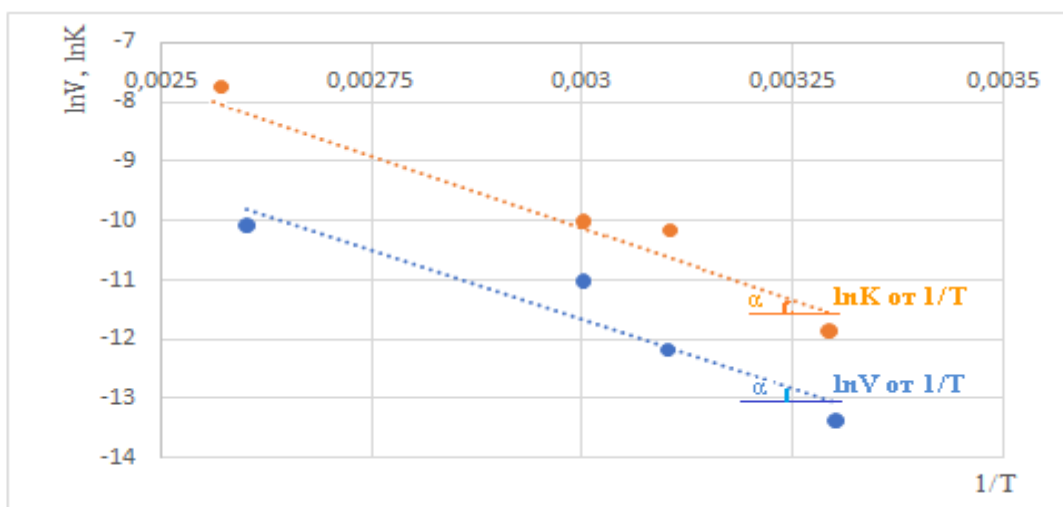


Рисунок 3.6 - Зависимость скорости термического разложения нитрата аммония от обратной температуры

Обобщенные сведения о результатах проведенных исследований и выполненных применительно к ним расчетов изменений концентраций раствора аммиачной селитры, концентраций иона водорода, концентраций избыточной кислоты, констант равновесия и скоростей процесса, степеней термического разложения аммиачной селитры в растворе приведены в приложении 1.

Таким образом, проведенные исследования показали, что аммиачная селитра в растворах при температурах 19°C - 110°C во всем изученном интервале изменений температуры подвергается термическому разложению, о чем достаточно убедительно свидетельствуют данные по снижению pH растворов. Процесс наиболее интенсивно протекает в течение первых 30 минут, и затем медленно достигает равновесного состояния в течение последующих 30 минут. Установлено, что степень термического разложения и константа равновесия процесса термического разложения аммиачной селитры в области малых температур (ниже 60°C) имеют невысокие значения, а при температуре порядка 110°C достигают предельных равновесных значений. При этом общая степень термического разложения аммиачной селитры в растворах не превышает 4,0%. Результаты кинетических исследований процесса термического разложения АС в растворах показали, что данный процесс протекает в диффузионной области с энергией активации порядка 4,07 дж/моль, и процесс лимитируется диффузионным отводом продуктов термического распада аммиачной селитры - аммиака и азотной кислоты в объем раствора.

### **3.2 Результаты исследований процесса термического разложения аммиачной селитры в ее кипящих растворах**

Общеизвестно, что аммиачная селитра способна термическому разложению при температурах выше 110°C [4]. Данный процесс достаточно хорошо изучен применительно к продукционной аммиачной селитре. Однако, как отмечено в разделе работы, этот процесс в реальных производственно-технологических условиях с образованием  $\text{NH}_3$  и  $\text{HNO}_3$  имеет место и в ее кипящих водных растворах, и он на сегодняшний день практически не изучен. Поэтому данный раздел работы посвящается его изучению.

Исследования проведены в лабораторных условиях кафедры «Химическая технология неорганических веществ» ЮКУ им М. Ауэзова на модельных растворах аммиачной селитры концентраций 65%÷95% или 7,65÷14,53 моль/л, которые в экспериментальных условиях в состоянии кипения доводились до образования плава.

Исходные сведения о составе и свойствах водных растворов аммиачной селитры, а также результаты проведенных исследований по термическому разложению аммиачной селитры в ее кипящих растворах приведены в таблице - 3.2.

Результаты химического анализа состава  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в исходном растворе и в конечном плаве, свойства конечного плава приведены в таблице 3.3.

Результаты экспериментальных исследований процесса термического разложения  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в ее кипящих растворах приведены в таблице 3.4.

В основе получение экспериментальных сведений, включенных в таблицу 3.4, использованы данные таблиц 3.2 и 3.3, а также результаты расчетов, выполненных в последовательности, приведенной в приложении 2.



Таблица 3.2 - Исходные сведения и результаты исследований процесса термического разложения аммиачной селитры в ее кипящих растворах

№ опыта	Концентрация раствора АС, %	Исходная масса р-ра NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , г	Масса NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , г	Масса H <sub>2</sub> O, гр	Масса конечного плава, г	Время, мин
1	65	52,87	34,37	18,50	32,71	66
2	70	71,40	50,00	21,43	48,88	63
3	75	50,00	37,50	12,50	37,04	60
4	85	50,00	42,50	7,50	42,27	52
5	95	50,00	47,50	2,50	47,50	44

Таблица 3.3 - Состав NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> в исходном растворе и в конечном плаве, свойства конечного плава

№ опыта	Исходный раствор			Расплав			Влага, %	рН 10% - ного раствора
	Содержание азота в NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , %			Содержание азота в плаве NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , %				
	N <sub>общ</sub>	N <sub>нитрат</sub>	N <sub>аммиач</sub>	N <sub>общ</sub>	N <sub>нитрат</sub>	N <sub>аммиач</sub>		
1	34,12	17,06	17,06	33,39	16,73	16,66	1,27	4,75
2	34,12	17,06	17,06	33,92	17,02	16,90	1,24	4,75
3	34,12	17,06	17,06	33,55	16,83	16,72	0,76	4,77
4	34,12	17,06	17,06	33,83	16,98	16,85	0,52	4,80
5	34,12	17,06	17,06	34,07	17,05	17,02	0,12	4,95

Таблица 3.4 - Результаты термического разложения аммиачной селитры в ее кипящих растворах

Концентрация раствора АС, %	65	70	75	85	95
Масса исходной NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> в растворах, г	34,370	50,000	37,500	42,500	47,500
Масса разложившейся NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , г	2,000	1,649	0,758	0,519	0,115
в.т.ч. улетучивающегося NH <sub>3</sub> , г	0,425	0,350	0,160	0,110	0,025
улетучивающейся HNO <sub>3</sub> , г	1,467	1,035	0,396	0,161	0,011
остаточной HNO <sub>3</sub> , г	0,108	0,264	0,202	0,248	0,083
Масса конечного плава, г	32,713	48,880	37,039	42,268	47,498
в.т.ч. остаточной NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , г	32,370	48,351	36,742	41,981	47,385
остаточной HNO <sub>3</sub> , г	0,108	0,264	0,202	0,248	0,083
влаги H <sub>2</sub> O, г	0,235	0,265	0,095	0,039	0,03
Степень термического разложения NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> в кипящих растворах, %	5,820	3,300	2,030	1,220	0,250
Скорость испарения воды H <sub>2</sub> O, г/мин	0,276	0,336	0,206	0,143	0,057

Результаты графической обработки экспериментальных данных, полученных при изучении процесса термического разложения аммиачной селитры в ее кипящих растворах приведены на рисунках 3.7-3.12.

Из данных рисунка 3.7 следует, что при концентрациях аммиачной селитры в растворе ниже 65% степень ее термического разложения превышает

6,0%, а при концентрациях выше 95 % - снижается практически до нуля, т.е. чем ниже концентрация раствора, тем выше степень разложения.

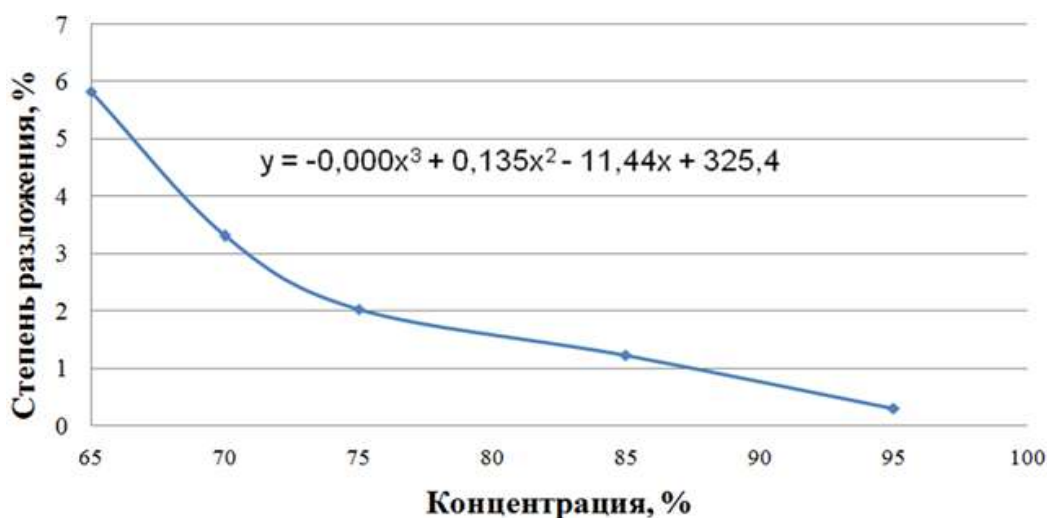


Рисунок 3.7 - Зависимость степени термического разложения аммиачной селитры от ее концентрации в растворе

Характер изменений удельных выходов аммиака (рис. 3.9) при термическом разложении аммиачной селитры от концентрации ее в растворе практически полностью согласуется с характером изменения степени термического разложения АС с концентрацией раствора (рис. 3.8). При этом, как видно из данных рисунков 3.8 и 3.9, оба эти процесса описываются идентичными полиномиальными закономерностями.

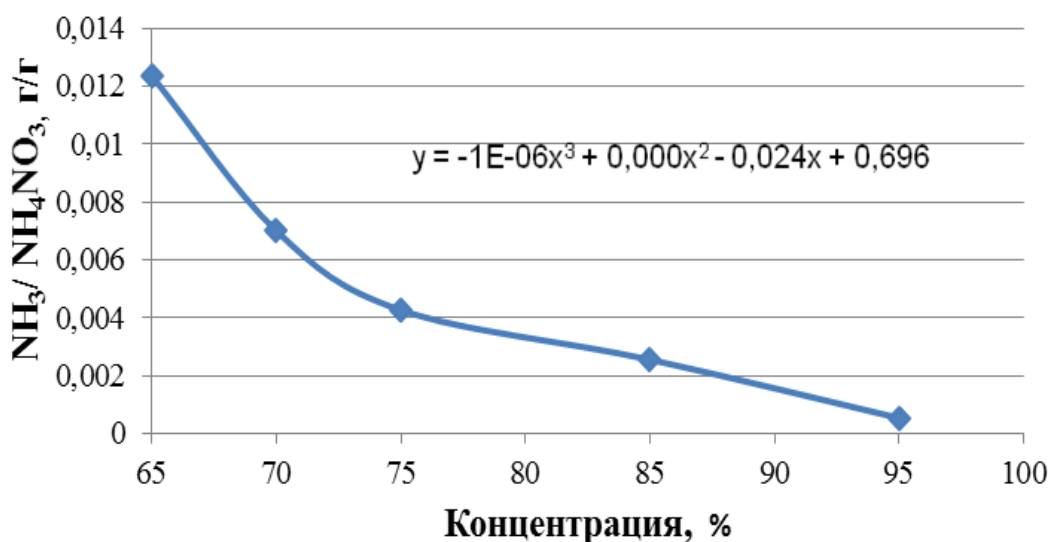


Рисунок 3.8 - Зависимость удельного выхода аммиака от концентрации раствора аммиачной селитры

Установлено, что в изученных экспериментальных условиях продукты термического разложения аммиачной селитры в ее кипящих растворах –

аммиак и азотная кислота теряются с парами воды. При этом аммиак, как следовало ожидать, и это общеизвестно, при температурах выше 100°C полностью подвергается естественной отгонке из состава кипящего раствора, а вновь образованная азотная кислота, как показано на рисунке 3.10, в значительной части уносится с парами воды. Выявлено, что чем ниже концентрация кипящего раствора, тем выше удельный унос и чем выше концентрация кипящего раствора, тем ниже удельный унос паров азотной кислоты. При этом, как видно из данных рисунка 3.10, характер изменения удельного уноса паров азотной кислоты от концентрации кипящего раствора аммиачной селитры практически всецело совпадает с характером изменения удельного выхода азотной кислоты от концентрации, описывается идентичным полиномиальным аналитическим выражением. В то время, как следует из данных рисунка 3.3, остаточное содержание азотной кислоты в конечном плаве практически не зависит от концентрации исходных растворов аммиачной селитры. Вследствие этого, по завершении каждой серии опытных исследований, независимо от исходной концентрации растворов аммиачной селитры, получаются практически одинакового состава кислые продукты в виде конечного плава аммиачной селитры с рН = 4.75-4,95 (таблица 3.9).

Результаты проведенных исследований также показали, что степень уноса азотной кислоты и относительное изменение массы конечного плава от исходной концентрации раствора аммиачной селитры зависят линейно. Причем, первая из них линейно снижается (рисунок 3.10), а вторая – возрастает (рисунок 3.11).

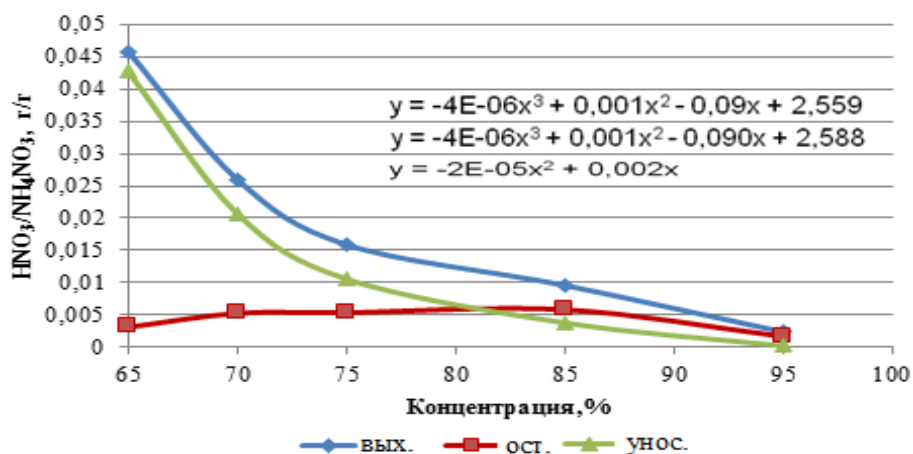


Рисунок 3.9 - Зависимость удельного выхода, уноса и остаточной азотной кислоты от концентрации раствора аммиачной селитры

Как следует из данных рисунка 3.12, с ростом концентрации исходного раствора аммиачной селитры, подвергаемого термическому разложению, наблюдается и снижение скорости испарения воды из системы по вполне определенной полиномиальной зависимости.

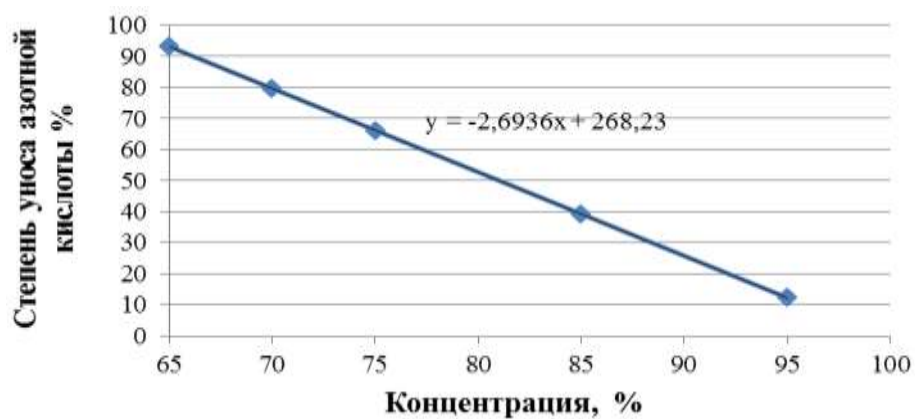


Рисунок 3.10 - Зависимость степени уноса азотной кислоты от концентрации раствора аммиачной селитры

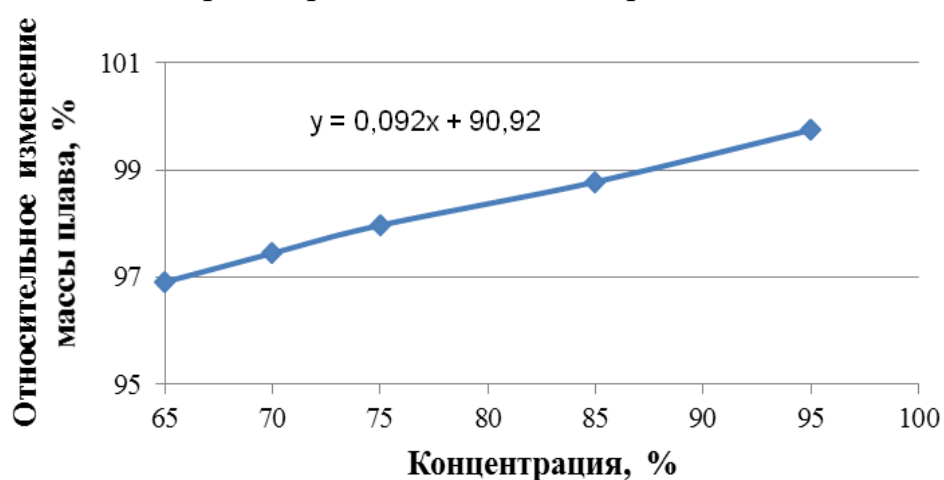


Рисунок 3.11 - Зависимость относительного изменения массы плава от концентрации раствора аммиачной селитры

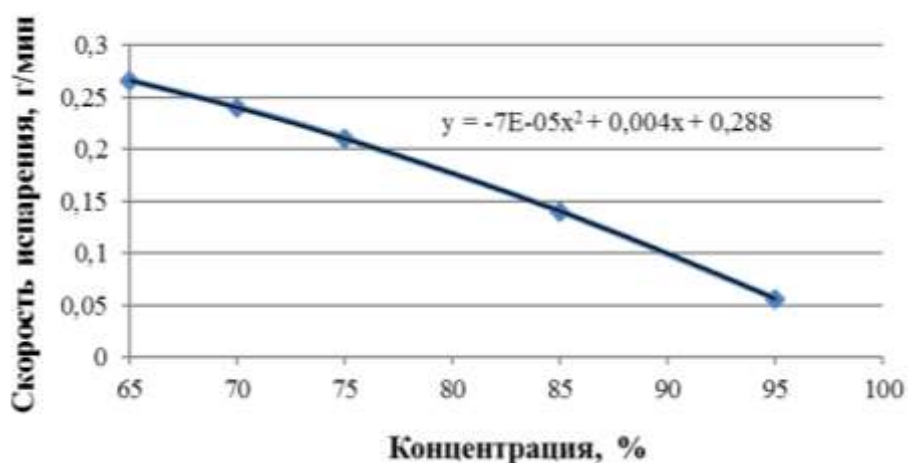


Рисунок 3.12 - Характер изменения скорости испарения воды из водных растворов аммиачной селитры

Таким образом, впервые по изучению закономерностей термического разложения аммиачной селитры в ее кипящих растворах. Установлено, что продуктами термического разложения аммиачной селитры являются  $\text{NH}_3$  и  $\text{HNO}_3$ . При этом в экспериментальных условиях независимо от исходной концентрации аммиачной селитры в растворах выделившиеся при термическом разложении аммиачной селитры  $\text{NH}_3$  полностью, а азотная кислота частично улетучиваются с парами воды, и это достоверно установлено расчетным путем с использованием данных химического анализа составов исходных растворов и конечных плавов аммиачной селитры на содержание азота аммонийного и нитратного.

Результаты проведенных исследований табулированы и представлены в виде обобщенных табличных сведений. Установленные при изучении процесса термического разложения аммиачной селитры в ее кипящих растворах результаты обработаны графически и подвергнуты математической обработке с получением соответствующих полиномиальных зависимостей.

### **3.3 Результаты исследований процессов термического разложения аммиачной селитры и кислотной абсорбции аммиака, их балансовые сведения**

Как установлено выше, аммиачная селитра достаточно эффективно подвергается термическому разложению в ее кипящих растворах и это имеет место в практических условиях работы действующих производств аммиачной селитры. Поэтому требуется решать научно - прикладные задачи по учету данного факта на результат производственно - хозяйственной деятельности объектов производства аммиачной селитры, по установлению возможностей эффективной утилизации основного продукта термического разложения аммиачной селитры – газообразного аммиака.

В экспериментальных условиях о ходе исследуемых процессов – термического разложения аммиачной селитры и азотнокислотной сорбции аммиака судили по изменению рН исходного раствора аммиачной селитры и конечного водного раствора азотной кислоты. Модельная экспериментальная установка приведена в разделе 2 на рисунке - 2.8.

Раствор аммиачной селитры требуемой концентрации заливался в емкость (2), которая герметично закрывалась с крышкой, вмонтированной в нее каплеуловителем (6). Каплеуловитель (6) в свою очередь подключался к обратному водяному холодильнику (5), выходной конец которого был соединен с аллонжем (7), нижний конец которого находился в абсорбционном растворе азотной кислоты в абсорбере (3). Емкость с раствором аммиачной селитры погружалась в термостатирующую жидкость в термостате (1). В абсорбер с раствором азотной кислоты (3) опускались электроды (8) иономера (4). По мере завершения сборки модельной экспериментальной установки термостатом (1) в емкости (2) создавался требуемый температурный режим кипения раствора аммиачной селитры ( $110^\circ\text{C}$  при концентрации 7,45 моль/л,  $120^\circ\text{C}$  при концентрации 11,76 моль/л). Иономер включался в работу [50].

При практической реализации целевых задач исследований в каждом конкретном случае исследуемый раствор аммиачной селитры подвергался термическому разложению при температуре его кипения. Впоследствии, когда определенная часть воды из раствора испарилась, и концентрация раствора поднялась и раствор перестал кипеть в первоначально заданном термостатом температурном режиме, соответствующем его первичной температуре кипения, в термостате задавался новый температурный режим, который соответствовал новой температуре кипения раствора повышенной концентрации. При этом каждый раз новая концентрация исследуемого раствора и температура его кипения устанавливались расчетным путем с учетом массы воды, попавшей в абсорбер вместе с абсорбируемым аммиаком. О завершении процесса термического разложения аммиачной селитры во всех опытах судили по образованию из экспериментального водного раствора аммиачной селитры конечного расплава аммиачной селитры.

Все растворы аммиачной селитры готовились из одинаковой весовой массы гранулированной аммиачной селитры с получением исходных растворов концентраций от 7,45 моль/л до 11,76 моль/л, что соответствует реальным концентрациям аммионизированных растворов действующих производств аммиачной селитры на ее стадиях аммонизации и первой ступени выпарки. В качестве абсорбента использованы водные растворы азотной кислоты концентраций 0,05н; 0,1н; 0,2н; 2,0н. О ходе процесса абсорбционной утилизации аммиака судили по увеличению рН абсорбционного раствора. Во всех случаях остаточное содержание азотной кислоты в отработанном абсорбционном растворе определяли по расходу 0,1 н раствора гидроксида натрия, ушедшего на его нейтрализацию. В условиях экспериментов температурный режим исследуемого процесса термического разложения аммиачной селитры из его растворов поддерживался использованием термостата модели LOIP LT-200, в качестве термостатирующего рабочего раствора в котором использовалась коллигативная смесь воды и глицерина. При этом предельно допустимая температура нагрева экспериментального раствора аммиачной селитры в термостате доходила до 200°С, и это достигалось в результате использования водно - глицериновой смеси, в которой требуемое массовое соотношение компонентов устанавливалось расчетным путем с использованием известного закона Рауля.

Исходные сведения о составе и свойствах водных растворов аммиачной селитры и азотной кислоты, а также результаты проведенных исследований по термическому разложению аммиачной селитры и абсорбции продукционного аммиака приведены в таблицах 3.5,3.6.

В основе получения сведений, включенных в таблицу 4.6, использованы исходные данные таблицы 3.5 и результаты расчетов, выполненных с соблюдением нижеследующих положений. В экспериментальных условиях избыток азотной кислоты нейтрализовали 0.1 н раствором NaOH. При этом, каждый раз, исходный рН абсорбционных растворов азотной кислоты находили по известному соотношению вида:

$$pH = \lg \frac{1}{C_{\text{исхАК}}} \quad (3.3)$$

Таблица 3.5 - Исходные сведения о составе и свойствах водных растворов аммиачной селитры и азотной кислоты

№ п/п	Раствор аммиачной селитры (АС)						Раствор азотной кислоты (АК)			
	Исходный раствор						Исходный раствор			
	С, моль/л	АС, кг	H <sub>2</sub> O, дм <sup>3</sup>	V, дм <sup>3</sup>	t, °С	pH	С, н	V, дм <sup>3</sup>	t, °С	pH
1	11,76	1000	400	1060	25	4,75	0,05	500	25	1,30
2	11,76	1000	400	1060	25	4,75	0,10	500	25	1,00
<b>3</b>	<b>11,76</b>	<b>1000</b>	<b>400</b>	<b>1060</b>	<b>25</b>	<b>4,75</b>	<b>0,20</b>	<b>500</b>	<b>25</b>	<b>0,70</b>
4	7,45	1000	1000	1610	25	5,10	2,00	500	25	0,21

Таблица 3.6 - Результаты исследований процессов термического разложения АС и абсорбции аммиака

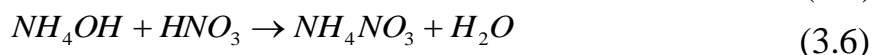
№ п/п	Расплав			Отработанный раствор азотной кислоты				Расход 0.1н раствора NaOH на нейтрализацию остаточной АК, V, дм <sup>3</sup>	Наблюдаемый степень термического разложения АС, %
	С, моль/л	V, дм <sup>3</sup>	t, °С	C <sub>ост.</sub> <sup>АК</sup> , н	V, дм <sup>3</sup>	t, °С	pH		
1	16,46	660	200	0,020	880	27	1,69	180	0,06
2	16,46	660	200	0,026	890	27	1,59	230	0,26
<b>3</b>	<b>16,46</b>	<b>660</b>	<b>200</b>	<b>0,058</b>	<b>880</b>	<b>27</b>	<b>1,24</b>	<b>508</b>	<b>0,40</b>
4	16,46	610	200	0,210	1480	30	0,68	2952	5,57

что практический полностью совпадали с показаниями рН-метра, задействованного в экспериментальной установке. Во всех экспериментах предварительно находилась чистая масса азотной кислоты в исходных абсорбционных растворах и по расходу 0,1 н NaOH находили ее остаточную часть в отработанном абсорбционном растворе. По их разнице находили массу азотной кислоты, израсходованной на нейтрализацию аммиака, образованного в результате термического разложения аммиачной селитры кипящего раствора. По этому результату находили массу аммиака, а по массе аммиака находили массу термически разложившейся аммиачной селитры кипящего раствора. И, наконец, по этим данным каждый раз, установили наблюдаемый степень термического разложения аммиачной селитры в ее кипящих растворах.

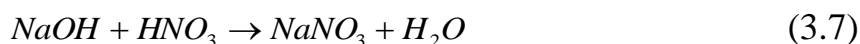
Химизм процессов, имеющих место в экспериментальных условиях при азотнокислой абсорбции продукта термического разложения аммиачной селитры - аммиака раствором азотной кислоты представлялся нижеследующим образом. При нагревании раствора аммиачной селитры до 110-150°С аммиачная селитра подвергается термическому разложению по реакции:



Процесс водно-азотнокислотной абсорбции аммиака протекающего по реакциям:



Процесс нейтрализации отработанного раствора азотной кислоты протекает по схеме:



На основании данных, приведенных в таблицах 3.5,3.6 представляющих собой усреднённые результаты не менее 3-х опытов, выполнены материальные расчеты изучаемого процесса. В данной части работы приведены расчетные результаты, выполненные применительно к третьей серии опытов. Расчёты проводились на 1000 кг производственной аммиачной селитры. При учете нормативных требований [3] к ее качеству по ГОСТУ 2-2013 в нем масса чистой аммиачной селитры составит 988 кг. Результаты балансовых материальных расчетов приведены в таблице 3.7. Как следует из данных таблиц 3.7, в экспериментальных условиях опыта 3 (таблицы 3.5,3.6) из общей массы аммиачной селитры в исходном растворе 988 кг термически разложилась 3.936 кг. Остаточная масса аммиачной селитры в полученном плаве составила 984.06 кг. При этом степень термического разложения составила 0,4%.

Таблица 3.7 – Балансовые сведения о составе исходных и конечных отработанных экспериментальных растворов в расчете на 1000 кг исходной растворенной аммиачной селитры

Исходный раствор аммиачной селитры	кг	Конечный раствор аммиачной селитры	кг
1. NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> производственная в том числе: NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O (1%) н/о (0.2 %) HNO <sub>3</sub> исх.остаточная	1000 988 9,98 2,00 0,0123	1. Плав NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> в том числе: NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O н/о HNO <sub>3</sub> исходная остаточная	1006,31 984,06 17,14 2,00 0,0123
2. H <sub>2</sub> O растворитель	400	HNO <sub>3</sub> (100%) вновь образованная	3,1,
Исходный раствор азотной кислоты	кг	Конечный раствор азотной кислоты	кг
1. HNO <sub>3</sub> , (100%) 2. H <sub>2</sub> O растворитель	6,3 494,5	1. NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> вновь образованная в том числе: NH <sub>3</sub> абсорбированный HNO <sub>3</sub> (100%) нейтрализованная 2. HNO <sub>3</sub> (100%) остаточная 3. H <sub>2</sub> O растворитель 4. H <sub>2</sub> O сконденсированная	3,936 0,836 3,100 3,200 494,50 392,84
Общая масса	1900,83	Общая масса	1900,83



В результате термического разложения вышеуказанной массы аммиачной селитры по реакции (1) образовалось 0,836 кг газообразного аммиака, который попадая в абсорбер (в разделе 2, рис. 2.8) по реакции (2) с азотной кислотой абсорбционного раствора вновь синтезировал аммиачную селитру с массой 3,936 кг. В экспериментальных условиях кипения исходного раствора аммиачной селитры одновременно с газообразным аммиаком в абсорбер попадает также конденсат водяных паров, образующийся в холодильнике (рис. 2.8) с массой 392,84 кг. Таким образом, по завершении опыта 3, в емкости 2 (рис.2.8) из исходного раствора аммиачной селитры с массой 1400 кг образовался плав аммиачной селитры с массой 1006,31 кг, а масса абсорбционного раствора в абсорбере 3 (рис.2.8) соответственно увеличилась с 500,8 кг до 894,48 кг.

На основе вышеприведенных данных, полученных при изучении процесса термического разложения аммиачной селитры и азотнокислотной абсорбции продукта термического разложения – аммиака составлены материальные балансы изучаемого процесса по азоту (таблица 3.8).

Таблица 3,8 - Балансовые сведения по изменению содержания азота в исходных и отработанных экспериментальных растворах аммиачной селитры и азотной кислоты.

№ п/п	Содержание азота	кг	№ п/п	Содержание азота	кг
1	2	3	4	5	6
1	В исходном растворе аммиачной селитры: в составе $\text{NH}_4\text{NO}_3$ растворенного в составе $\text{HNO}_3$ исходной остаточной	345,80 0,00274	1	В конечном растворе аммиачной селитры: в составе $\text{NH}_4\text{NO}_3$ плава в составе $\text{HNO}_3$ исходной остаточной в составе $\text{HNO}_3$ (100%) вновь образованной	344,40 0,0027 0,6888
2	В исходном растворе азотной кислоты: в составе $\text{HNO}_3$ (100%)	1,40	2	В конечном растворе азотной кислоты: в составе $\text{NH}_4\text{NO}_3$ вновь образованной в составе $\text{HNO}_3$ (100%) остаточной	1,3776 0,711
	Общая масса	347,20		Общая масса	347,20

Таким образом, получены надежные сведения о результатах термического разложения аммиачной селитры и полноценной утилизации продукта ее терморазложения – аммиака. Установлено, что при постоянстве исходной концентрации аммиачной селитры (11,76моль/л) в исходном растворе, чем ниже концентрация азотной кислоты в абсорбционном растворе (0,05н и 0,20н), тем ниже степень термического разложения аммиачной селитры - 0,06% и 0,40% соответственно. Также замечено, что каждому однократному увеличению концентрации азотной кислоты в абсорбционном растворе,

соответствует практически двойное возрастание степени разложения аммиачной селитры. Установлено, что снижение концентрации аммиачной селитры в исходном растворе (до 7,45 моль/л) и повышение концентрации азотной кислоты в абсорбционном растворе (до 2,0н) приводит к существенному - на порядок и более повышению степени термического разложения аммиачной селитры (до 5,57%). Составлены балансовые сведения о результатах исследований процессов термического разложения аммиачной селитры и кислотной абсорбции аммиака, выполненные в расчете на 1000 кг производственной аммиачной селитры в исходном растворе. Экспериментальные исследования выполнены на модельной лабораторной установке, которая может быть рекомендована к использованию при разработке промышленных технологических линии утилизации аммиака.

### **Выводы по третьему разделу**

Результаты кинетических исследований показали, что аммиачная селитра в растворах при температурах 19°C - 110°C во всем изученном интервале изменений температуры подвергается термическому разложению, о чем достаточно убедительно свидетельствуют данные по снижению рН растворов. Установлено, что степень разложения и константа равновесия процесса термического разложения аммиачной селитры в области малых температур (ниже 60°C) имеют невысокие значения, а при температуре порядка 110°C достигают предельных равновесных значений. При этом общая степень термического разложения аммиачной селитры в растворах не превышает 4,0%. Исследования процесса термического разложения АС в растворах показали, что данный процесс протекает в диффузионной области с энергией активации порядка 4,07 дж/моль, и процесс лимитируется диффузионным отводом продуктов термического распада аммиачной селитры – аммиака и азотной кислоты в объем раствора.

Впервые поставлены целевых исследования по изучению закономерностей термического разложения аммиачной селитры в ее кипящих растворах. Установлено, что при этом продуктами термического разложения аммиачной селитры являются  $\text{NH}_3$  и  $\text{HNO}_3$ . При этом, в экспериментальных условиях, независимо от исходной концентрации аммиачной селитры в растворах, выделившиеся при термическом разложении аммиачной селитры  $\text{NH}_3$  полностью, а азотная кислота частично улетучиваются с парами воды, и это достоверно установлено расчетным путем с использованием данных химического анализа составов исходных растворов и конечных плавлен аммиачной селитры на содержание азота аммонийного и нитратного.

Получены надежные сведения о результатах термического разложения аммиачной селитры и полноценной утилизации продукта ее терморазложения – аммиака. Установлено, что при постоянстве исходной концентрации аммиачной селитры (11,76 моль/л) в исходном растворе, чем ниже концентрация азотной кислоты в абсорбционном растворе (0,05н и 0,20н), тем ниже степень термического разложения аммиачной селитры - 0,06% и 0,40% соответственно. Также замечено, что каждому однократному увеличению

концентрации азотной кислоты в абсорбционном растворе, соответствует практически двойное возрастание степени разложения аммиачной селитры. Установлено, что снижение концентрации аммиачной селитры в исходном растворе (до 7,45 моль/л) и повышение концентрации азотной кислоты в абсорбционном растворе (до 2,0н) приводит к существенному - на порядок и более повышению степени термического разложения аммиачной селитры (до 5,57%). В расчете на 1000 кг продукционной аммиачной селитры в исходном растворе выполнены балансовые расчеты о результатах исследований процессов термического разложения аммиачной селитры и кислотной абсорбции аммиака. Экспериментальные исследования выполнены на модельной лабораторной установке, которая может быть рекомендована к использованию при разработке промышленных технологических линии утилизации аммиака.

## 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ФОСФАТНЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЙ РК

В данной главе приведены результаты изучений физико-химических свойств, структуры, минералогического состава фосфоритов различных месторождений Казахстана.

Цель исследования - установление возможностей использования фосфатных руд месторождений Казахстана для стабилизации продукционной аммиачной селитры, для улучшения ее физико-химических свойств и повышения агрохимической ценности.

Для этих целей, из большого многообразия фосфатного сырья РК, были выбраны фосфоритные муки фосфоритов месторождений Чилисай и Кокжон [149-151, разд. 1, п.п 1.6 (рис. 1.8)], о составе и свойстве которых на сегодня отсутствуют полноценно обоснованных сведений. Выбранные образцы фосфоритов в лабораторных условиях университета с использованием растрово - электронного микроскопа (РЭМ), инфракрасного спектроскопа (ИК), дифференциально-термического анализатора (ДТА), рентгенофазового анализатора (РФА) были подвергнуты комплексным физико - химическим исследованиям. С использованием типовых методик и ГОСТов изучался их химический состав [178,181-184].

### 4.1 Состав и свойства фосфоритной муки месторождения Чилисай

Результаты химического анализа фосфоритной муки месторождения Чилисай приведены в таблицах 4.1 и 4.2.

Таблица 4.1 - Химический состав фосфоритной муки

№	Фосфоритная мука месторождения	Содержание основных компонентов, %							
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	н.о.	H <sub>2</sub> O
1	Чилисай	18,87	25,77	0,65	1,20	2,65	2,50	34,38	4,96

Таблица 4.2 - Содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> водорастворимого, усвояемого и лимоннорастворимого в фосмуке

№	Фосфоритная мука месторождения	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> общий, %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> водорастворимый, %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> усвояемый (на трилоне Б), %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> лимоннорастворимый, %
1	Чилисай	18,87	0,28	15,0	8,8

Данные таблицы 4.1 свидетельствуют о том, что изучаемая фосфоритная мука, кроме основного элемента питания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, содержит кальций, магний, алюминий. В изученном образце содержание SiO<sub>2</sub> составляет порядка 34%, а CaO не более 25%. Данная фосфоритная мука богата оксидами железа и

алюминия. Из данных таблиц 4.2 следует, что, несмотря на относительно среднее содержание общего  $P_2O_5$ , фосмука месторождения Чилисай, содержит практически весь  $P_2O_5$  в усвояемой форме.

РЭМ анализ фосмуки Чилисай проводился, с использованием современного оборудования марки JSM6490 LV. Микроструктура и элементно-весовые составы, наблюдаемые при 40 кратном увеличении изучаемого образца пробы фосфоритной муки месторождения Чилисай приведены на рисунке 4.1 и в таблице 4.3.

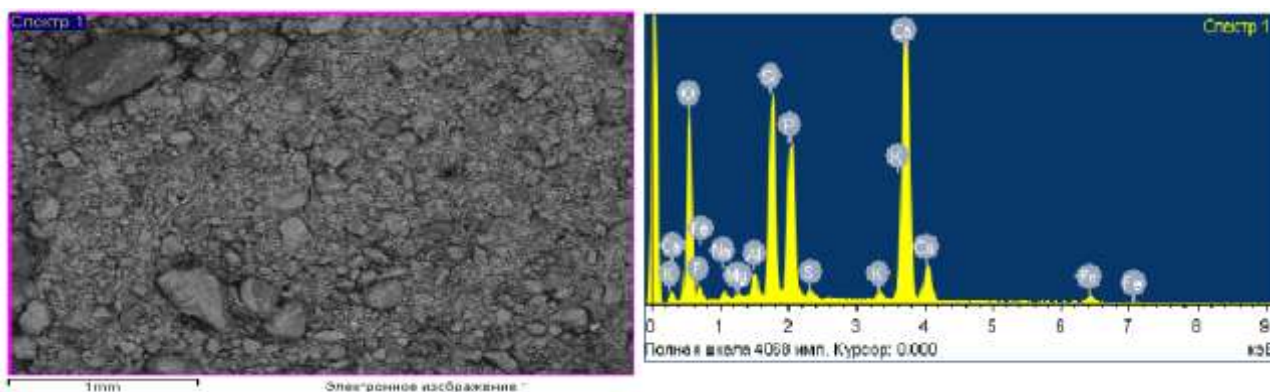


Рисунок 4.1 - Микроструктура фосфоритной муки месторождения Чилисай, полученная при увеличении в 40 раз

Таблица 4.3 - Элементно-весовые составы фосфоритной муки месторождения Чилисай

Элемент	Весовой %	Весовой состав в пересчете на оксид, %
O	48,53	-
F	2,87	-
Na	0,78	1,051
Mg	0,23	0,38
Al	1,20	2,27
Si	9,59	20,51
P	9,61	22,02
S	0,52	1,30
K	0,56	0,67
Ca	24,57	34,37
Fe	1,56	2,23

Как видно из рисунка 4.1, фосфоритная мука месторождения Чилисай характеризуется мелкозернистыми минералами. Здесь фосфатная составляющая руды - квадратные минералы более выраженного серого цвета представлена включениями кремнистых минералов - неправильными осколочными шестигранниками и ромбическими кристаллами бесцветного вида. Кремнистые составляющие характеризуются преобладанием фосфатизированных алюмосиликатов. Кристаллы этих минералов имеют таблитчатую структуру в виде изогнутых червеобразных минералов.

Из микроструктуры (рисунок 4.1) и элементного состава (таблица 4.3) фосмуки, пересчитанного на оксиды, следует, что основными ее составляющими являются оксиды кальция - 34,37%, фосфора ( $P_2O_5$ ) - 22,51%, кремния ( $SiO_2$ ) - 20,51%, алюминия ( $Al_2O_3$ ) - 2,27% и железа ( $Fe_2O_3$ ) - 2,23%.

Получены электронно-микроскопические данные спектров исследуемой пробы при увеличении в 500 раз, результаты спектрального анализа (РЭМ) приведены на рисунке 4.2, и в таблице 4.4.

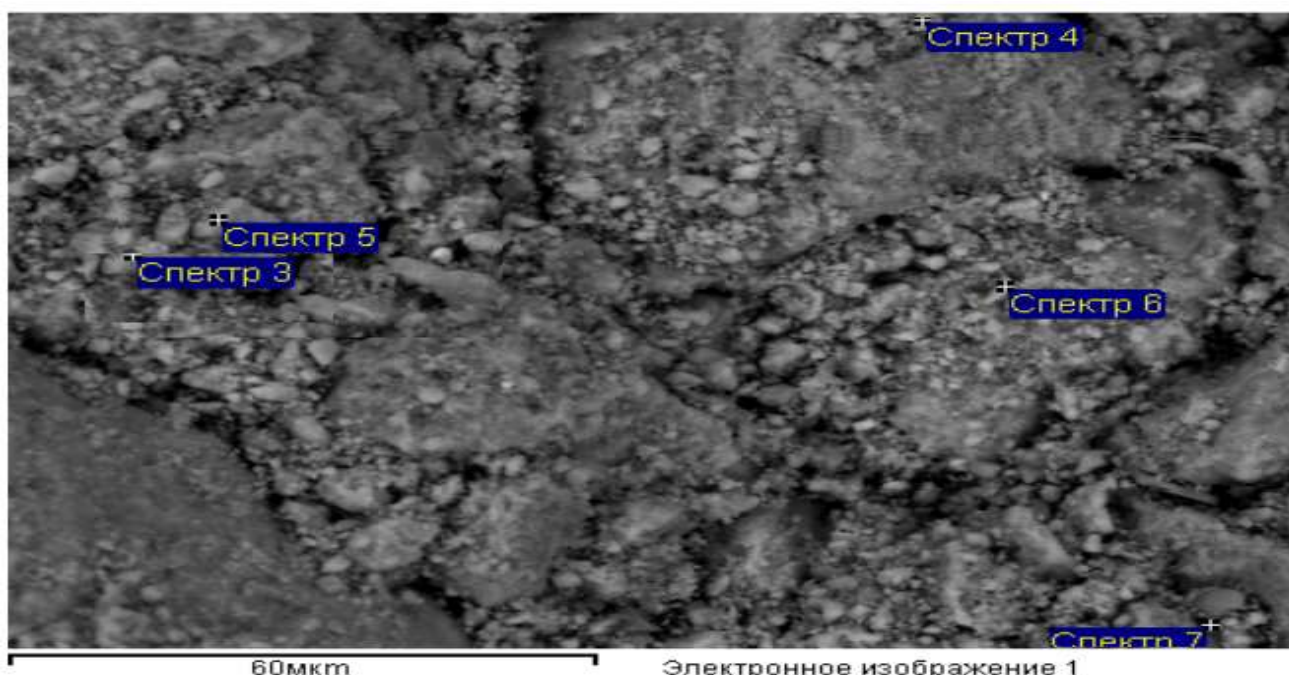


Рисунок 4.2 – Микроснимки и спектры фосфоритной муки месторождения Чилисай, полученная при увеличении в 500 раз (спектры 3,4,5,6,7)

Таблица 4.4 - Результаты спектрального анализа при увеличении в 500 раз фосфоритной муки месторождения Чилисай

Элемент	Спектр 3		Спектр 4		Спектр 5		Спектр 6		Спектр 7		Сред. весовой состав, %
	весовой состав, %	в пересчете на оксид, %	весовой состав, %	в пересчете на оксид, %	весовой состав, %	в пересчете на оксид, %	весовой состав, %	в пересчете на оксид, %	весовой состав, %	в пересчете на оксид, %	
<b>O</b>	46,20	-	45,25	-	42,79	-	46,70	-	48,56	-	45,90
<b>F</b>	4,13	-	5,58	-	4,64	-	8,03	-	6,04	-	5,68
<b>Na</b>	0,81	1,09	0,56	0,76	0,85	1,15	1,07	1,44	0,85	1,15	0,83
<b>Mg</b>	0,25	0,42	0,30	0,50	0,19	0,32	0,17	0,28	0,20	0,33	0,22
<b>Al</b>	0,65	1,23	1,90	3,59	0,33	0,62	0,65	1,23	0,71	1,34	0,85
<b>Si</b>	1,58	3,38	1,73	3,7	0,99	2,12	1,29	2,76	2,12	4,54	1,54
<b>P</b>	12,8	29,26	11,04	25,29	17,49	29,58	10,3	23,5	9,74	22,30	11,36
<b>S</b>	0,67	1,68	0,56	1,40	0,76	1,90	0,55	1,36	0,58	1,45	0,62
<b>K</b>	0,17	0,21	0,12	0,15			0,17	0,21	0,08	0,09	0,11
<b>Ca</b>	32,4	45,29	32,31	36,65	31,63	44,25	30,53	34,20	30,33	35,73	31,44
<b>Fe</b>	0,44	0,63	0,65	0,93	0,31	0,44	0,53	0,76	0,79	1,13	0,54

Инфракрасный спектроскопический анализ фосфоритной муки проводился на приборе ИК-Фурье спектрометр Shimadzu IR Prestige-21. ИК - спектроскопические данные Чилисайской фосмуки приведены на рисунке 4.3 и в таблице 4.5.

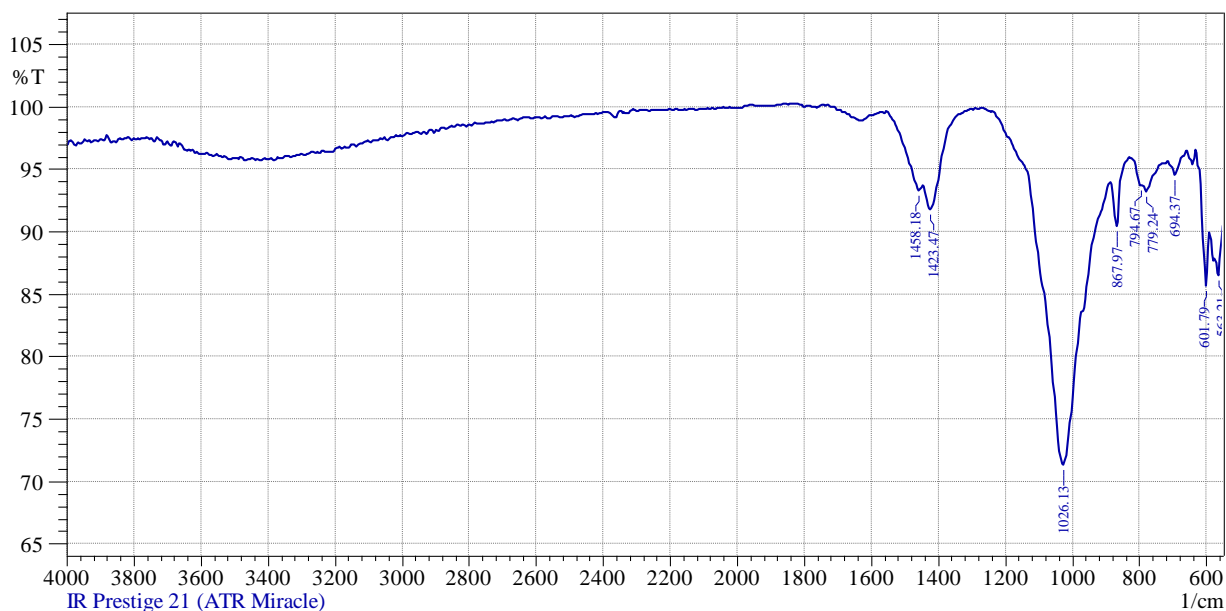


Рисунок 4.3 - Спектрограмма фосфоритной муки месторождения Чилисай

Таблица 4.5 - ИК - спектроскопические данные фосфоритной муки месторождения Чилисай

No	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr.Area
1	563,21	86,48	2,11	570,93	547,78	1,22	0,09
2	601,79	85,62	6,02	628,79	590,22	1,73	0,45
3	694,37	94,53	1,40	713,66	659,66	1,09	0,15
4	779,24	93,22	2,47	825,53	729,09	2,37	0,51
5	794,67	93,66	0,24	829,39	790,81	0,87	-0,02
6	867,97	90,40	3,98	883,40	829,39	1,51	0,29
7	1026,13	71,28	24,95	1234,44	887,26	20,36	15,33
8	1423,47	91,73	2,73	1442,75	1303,88	2,08	0,42
9	1458,18	93,26	1,08	1550,77	1446,61	1,71	0,13

Как видно из ИК-спектроскопических данных (рис 4.3), на спектре образца исследуемой фосфоритной муки полосы, соответствующие фосфату и кварцу отличаются большой интенсивностью. Менее интенсивны спектры поглощения 1423-1458  $\text{см}^{-1}$  характерны для фосфора и свободных соединений  $\text{P}=\text{O}$ . Здесь, судя по дублету 794-867  $\text{см}^{-1}$ , в фосфорите некоторое количество глинистых минералов со спектром поглощения 563  $\text{см}^{-1}$ .

Рентгено-фазовые исследования фосфоритной муки Чилисай проводились с использованием дифрактометра ДРОН-3. На рентгенограмме (рисунок 4.4)

приведены результаты рентгенофазового анализа фосфоритной муки месторождения Чилисай.

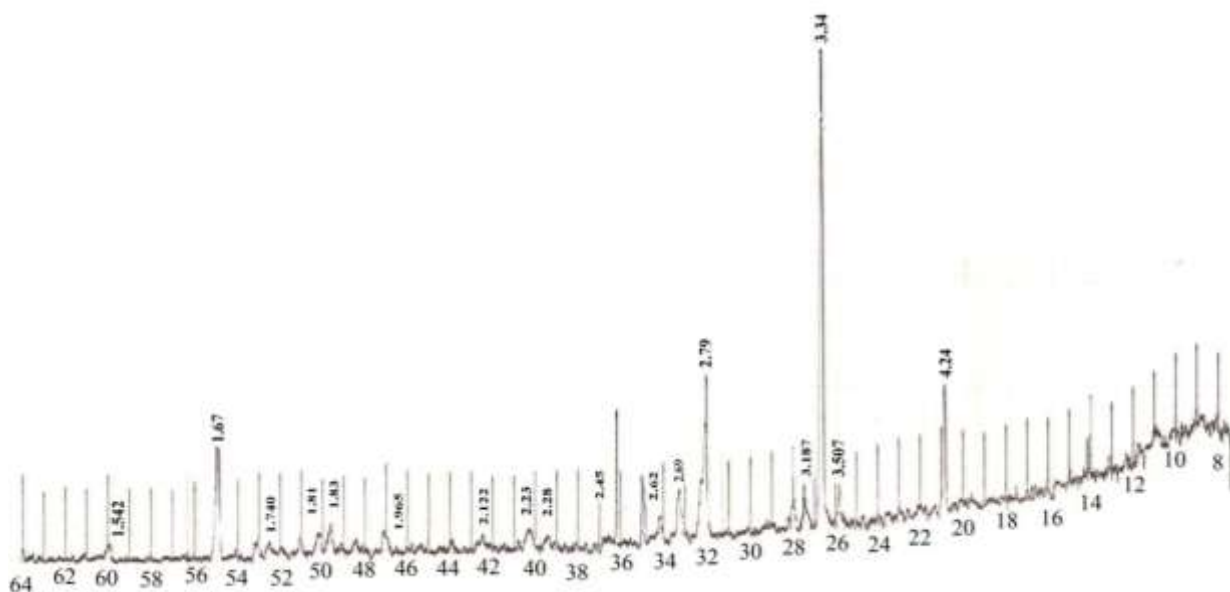


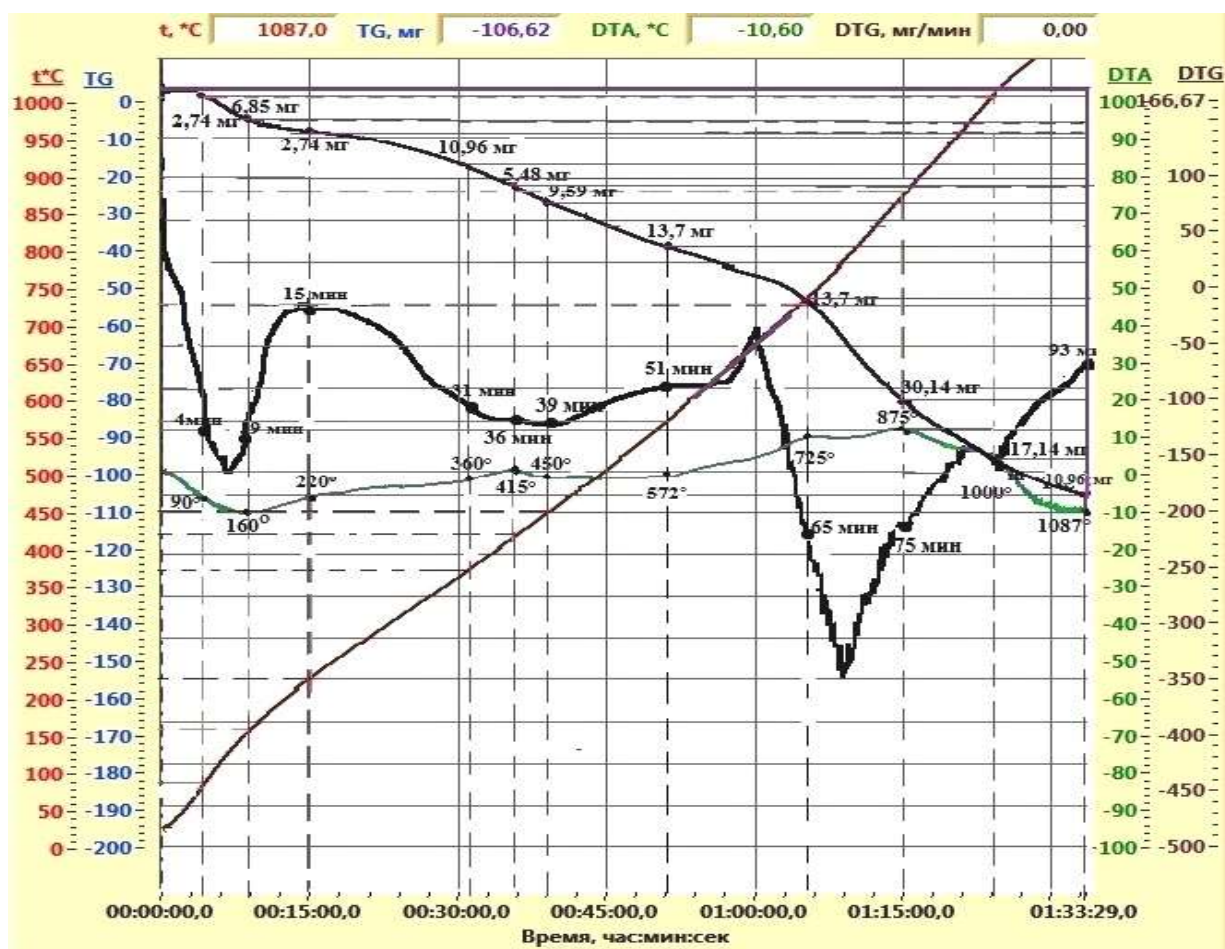
Рисунок 4.4 - Рентгенограмма фосфоритная мука месторождения Чилисай

На рисунке – 4.4 значения межплоскостных расстояний  $d/n=4.24-3.34-2.45-2.28-1.81\text{\AA}$  свидетельствуют о наличии в кристаллической структуре образца кварцита  $\text{SiO}_2$ , являющегося основным составляющим. Наличие фторапатита -  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  характеризуют межплоскостные расстояния  $d/n=2.79-2.122-1.965-1.83-1.74\text{\AA}$  и оксида железа -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , которые находятся в виде примесей -  $d/n=2.69-2.23-1.83-1.67\text{\AA}$ .

Дифференциально-термический анализ (ДТА) выполнены на дериваторафе Q-1500D [191-193]. На рисунке 4.5 приведены результаты дифференциально-термического анализа фосмуки месторождении Чилисай. Эндоэффекты в области  $90-220^\circ\text{C}$  соответствуют удалению адсорбированной воды из внутренней поверхности межкристалльных минералов, входящих в состав фосфорита и нерастворимой части удобрений. Эндоэффекты в интервале  $90-160^\circ\text{C}$  отвечают началу удаления конституционной воды из состава образцов. Дальнейшее увеличение температуры сопровождается выгоранием органических веществ, обезвоживанием минералов - примесей. Характер изменений термограмм при температурах  $360 - 725^\circ\text{C}$  обусловлен наложением эффектов полиморфного превращения кварца. Скорость потери массы значительно возрастает в области температур  $725-875^\circ\text{C}$ . При этом общая доля летучих компонентов в исследуемом продукте составляет порядка 6,9%.

Обобщенные сведения об элементно-химическом составе фосфоритной муки Чилисай, полученные на основе обработки результатов ее химического, РЭМ, РФА, ИК, ДТА анализов, приведены в таблице 4.6.





Рисинук 4.5 - Дериватограмма фосфоритной муки месторождения Чилисай

Таблица 4.6 - Элементно - химический состав фосмуки

Соединения	%	В составе соединений											
		O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe	H
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	52,10	19,85	1,96					9,61			20,67		
CaO	10,77	3,08									7,69		
CaF <sub>2</sub>	1,87		0,91								0,96		
CaS <sub>2</sub>	1,17								0,52		0,65		
Na <sub>2</sub> O	1,05	0,27		0,78									
MgO	0,38	0,15			0,23	1,20							
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,27	1,07											
SiO <sub>2</sub>	20,05	10,96					9,59						
K <sub>2</sub> O	0,67	0,11								0,56			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,23	0,67										1,56	
H <sub>2</sub> O	7,00	6,23											0,77
<b>Весовой состав, %</b>	<b>100,0</b>	<b>42,39</b>	<b>2,87</b>	<b>0,78</b>	<b>0,23</b>	<b>1,20</b>	<b>9,59</b>	<b>9,61</b>	<b>0,52</b>	<b>0,56</b>	<b>29,97</b>	<b>1,56</b>	<b>0,77</b>

Таким образом, как показывают результаты химических анализов, в фосфоритной муке месторождения Чилисай практически весь P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> содержится в усвояемой форме. РФА анализ свидетельствует о наличии в кристаллической структуре исследуемого образца, фторапатита - Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F, и примесного

оксида железа -  $Fe_2O_3$ . Установлено, что общее содержание летучих составляющих фосмуки фосфорита месторождения Чилисай составляет 6,9%.

#### 4.2 Состав и свойства фосфоритной муки месторождения Кокжон

В работе исследован образец фосфоритной муки месторождения Кокжон, изучены ее химический и минералогический составы. Результаты химического анализа фосфоритной муки приведены в таблице 4.7. Приведенные данные свидетельствуют о том, что в образце фосмуки Кокжон высокое содержание  $P_2O_5$ . Кроме  $P_2O_5$  данный вид фосмуки содержит оксиды кальция, магния, железа, алюминия. Как свидетельствует, представленный ниже в таблице 4.7 результат химического анализа, содержание  $CaO$  в фосмуке превышает 30%, также наблюдается повышенное соотношение  $CaO:P_2O_5=1,7:1$ , и это свидетельствует о наличии значительного количества карбонатов  $Ca$  и в меньшей мере  $Mg$ .

Таблица 4.7 - Химический состав фосфоритной муки

№	Фосфоритная мука месторождения	Содержание основных компонентов, %								
		$P_2O_5$	$CaO$	$MgO$	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	F	$CO_2$	н.о.	$H_2O$
1	Кокжон	28,37	37,50	0,94	1,01	1,22	4,00	7,61	8,94	6,96

В таблице 4.8 представлены данные о содержаний водорастворимого, усвояемого и лимоннорастворимого  $P_2O_5$  в рассматриваемом образце фосмуки. Из данных таблицы следует, что данный вид фосмуки более богат  $P_2O_5$  общий.

Таблица 4.8 - Содержания  $P_2O_5$  водорастворимого, усвояемого и лимоннорастворимого в фосмуке Кокжон

№	Фосфоритная мука месторождения	$P_2O_5$ общий, %	$P_2O_5$ водорастворимый, %	$P_2O_5$ усвояемый (на трилоне Б), %	$P_2O_5$ лимоннорастворимый, %
1	Кокжон	28,37	0,3	10,0	9,8

Микроструктурные и элементно-весовые исследования проводилась с использованием современного оборудования марки JSM6490 LV. Микроструктура и элементно-весовые составы, наблюдаемые при 40 кратном увеличении изучаемого образца пробы фосфоритной муки приведены на рисунке 4.6 и в таблице 4.9.

Микроструктура и элементный состав пробы фосфоритной муки месторождения Кокжон характеризуется значительным содержанием кальция в перечете на оксид ( $CaO$ ) - 38,87%, пятиоксида фосфора ( $P_2O_5$ ) - 24,65%, оксида кремния ( $SiO_2$ ) - 8,56%, оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) - 1,77%. Здесь наличие до 4,56% углерода свидетельствует о присутствии карбонатных пород.

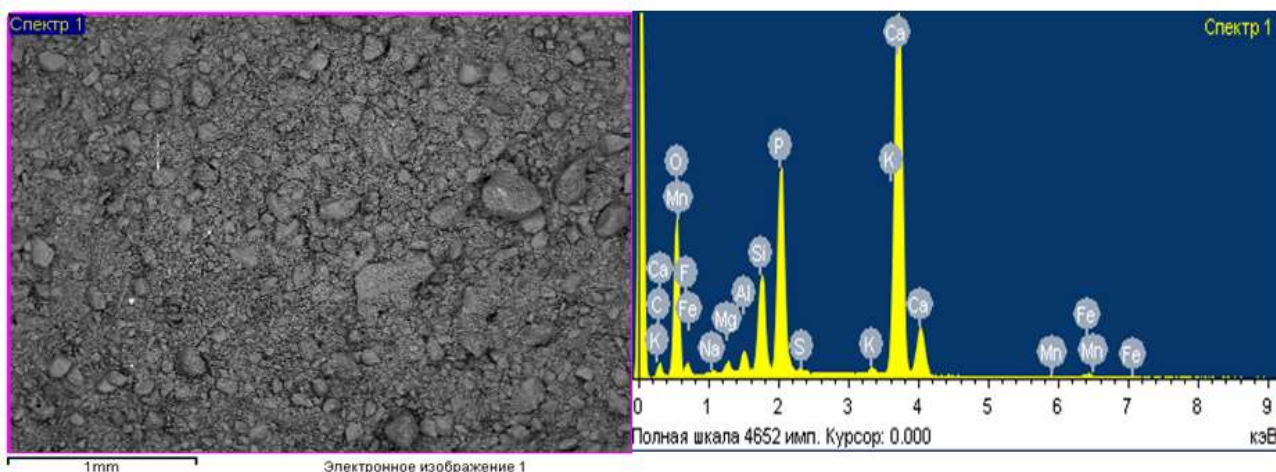


Рисунок 4.6 - Микроструктура фосфоритной муки месторождения Кокжон, полученная при увеличении в 40 раз

Таблица 4.9 - Элементно - весовые составы фосфоритной муки месторождения Кокжон

Элемент	Весовой состав, %	Весовой состав в пересчете на оксид, %
C	4,56	-
O	42,35	-
F	4,05	-
Na	0,28	0,38
Mg	0,57	0,95
Al	0,94	1,77
Si	4,00	8,55
P	10,76	24,65
S	0,21	0,53
K	0,40	0,48
Ca	31,05	38,89
Mn	0,21	0,27
Fe	0,63	0,90

Электронно - микроскопические данные спектров фосфоритной муки Кокжон, полученные при увеличении в 500 раз, а также результаты ее спектрального анализа (РЭМ) приведены на рисунке 4.7, и в таблице 4.10.

Как следует из данных рисунка 4.7, микроструктура исследуемой пробы фосфатной муки представлена неправильной формы овальными, часто игольчатыми кристаллами, по-видимому, гидроксилapatитом. Здесь кварц образует изометрический неправильные бесцветные зерна. Обнаруживаются также желтоватые, мелкочешуйчатые кристаллы слюды. Фосфаты кальция преобладают с незначительными включениями алюмосиликатных зернообразных кристаллов. Результаты энерго-дисперсионного химического анализа свидетельствуют о том, что элементный состав исследуемой фосмуки представляется в основном углеводородом, фтором, натрием, магнием,

алюминием, кремнием, фосфором, серой, калием, кальцием, марганцем и железом (таблицы 4.9 и 4.10).

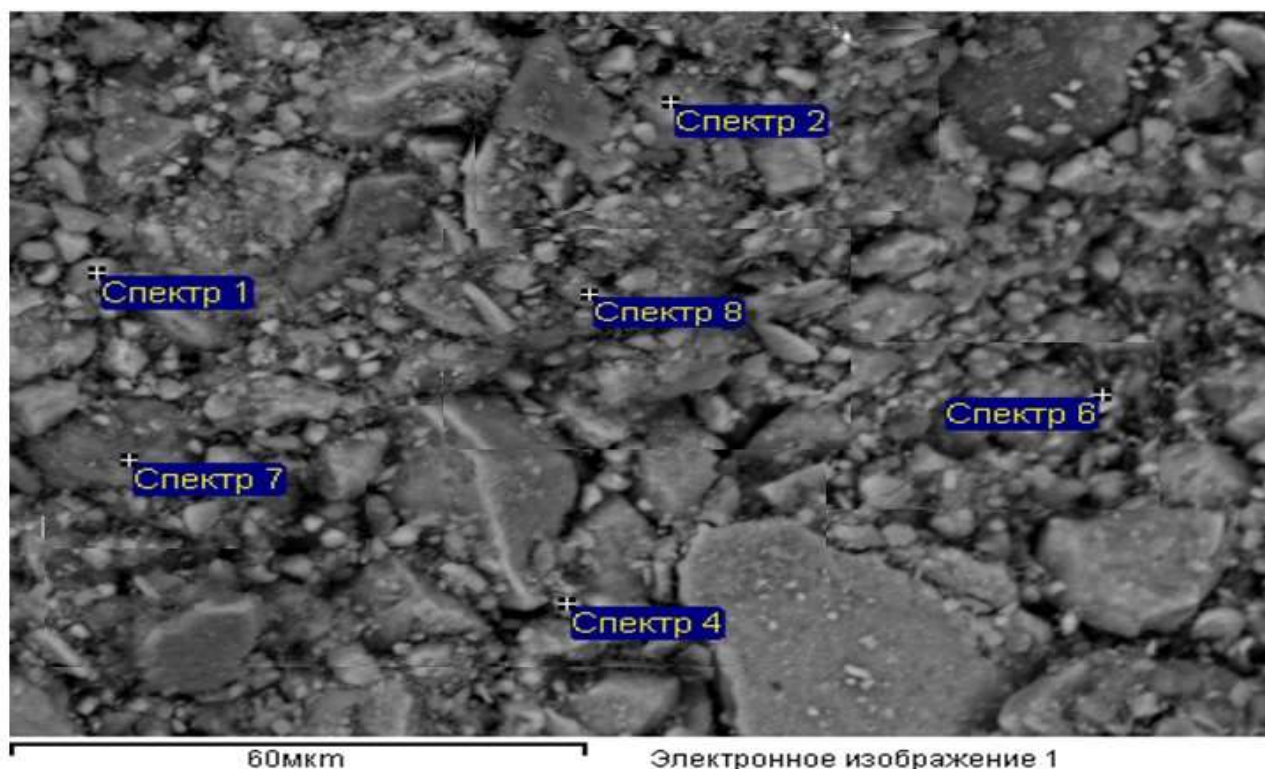


Рисунок 4.7 - Микроснимки и спектры фосфоритной муки месторождения Кокжон, полученные при увеличении в 500 раз (спектры 1,2,4,6,7,8)

Таблица 4.10 - Результаты спектрального анализа фосфоритной муки месторождения Кокжон, полученные при увеличении в 500 раз

Элемент	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 4	Спектр 6	Спектр 7	Спектр 8	Сред. весовой состав, %
	Весовой, %	Весовой, %	Весовой, %	Весовой, %	Весовой, %	Весовой, %	
<b>С</b>	6,51	3,12	4,93	6,56	-	6,77	4,65
<b>О</b>	47,21	39,60	40,76	44,98	51,80	43,24	44,60
<b>F</b>	5,46	1,96	4,43	6,26	-	2,22	3,39
<b>Na</b>	0,86	0,23	0,17	0,34	-	3,55	0,86
<b>Mg</b>	0,29	0,36	0,46	0,26	0,41	0,40	0,36
<b>Al</b>	0,56	1,83	0,31	0,67	2,89	8,20	2,41
<b>Si</b>	0,91	3,23	0,72	2,16	42,24	18,29	11,26
<b>P</b>	12,23	13,96	14,58	10,33	-	4,70	9,30
<b>S</b>	0,41	0,41	0,30	0,19	-	0,14	0,24
<b>K</b>	0,20	0,63	-	0,33	1,59	0,50	0,54
<b>Ca</b>	25,36	34,21	33,15	27,60	0,82	11,47	22,10
<b>Fe</b>	-	0,45	0,19	0,34	0,26	0,52	0,29
<b>Итоги</b>	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Рентгенофазовые исследования проводились с использованием дифрактометра ДРОН-3. Рентгенограмма фосфоритной муки месторождения Кокжон приведена на рисунке 4.8.

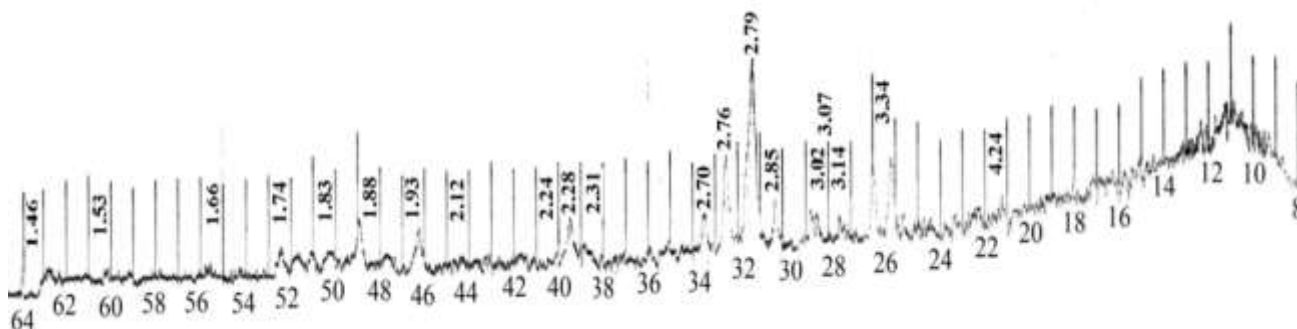


Рисунок 4.8 - Рентгенограмма фосфоритная мука месторождения Кокжон

На рисунке 4.8 межплоскостные расстояния со значениями  $d/n=3.02-3.14-3.072\text{\AA}$  относится к фосфорсодержащей фазе  $2\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ , а дифракционные максимумы  $d/n=4.24-3.34-2.28-1.83-1.53\text{\AA}$ ,  $d/n=2.74-2.12-1.93-1.74\text{\AA}$ ,  $d/n=2.79-2.85-2.24-3.07\text{\AA}$ ,  $d/n=2.79-2.70-1.83\text{\AA}$ ,  $d/n=2.24-1.93-1.53\text{\AA}$  соответственно свидетельствуют о наличии в кристаллической структуре образца кварцита  $\text{SiO}_2$ , фторапатита  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , подолита  $\text{Ca}_{10}[\text{PO}_4]_6[\text{CO}_3]$ , люцитонита  $(\text{Ca},\text{K},\text{Na})_{10}[\text{PO}_4]_6(\text{CO}_3, [\text{OH}]_2)$  и в виде примесей  $\text{CaHPO}_4\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ .

Параллельно с рентгенофазовым анализом на этой же пробе были проведены ИК-спектральные исследования для выяснения структурных особенностей фосмуки, а также для установления состава примесей. Результаты, инфракрасного спектроскопического ИК анализа образца приведены на ИК-спектрограмме - 4.9, в таблице 4.11.

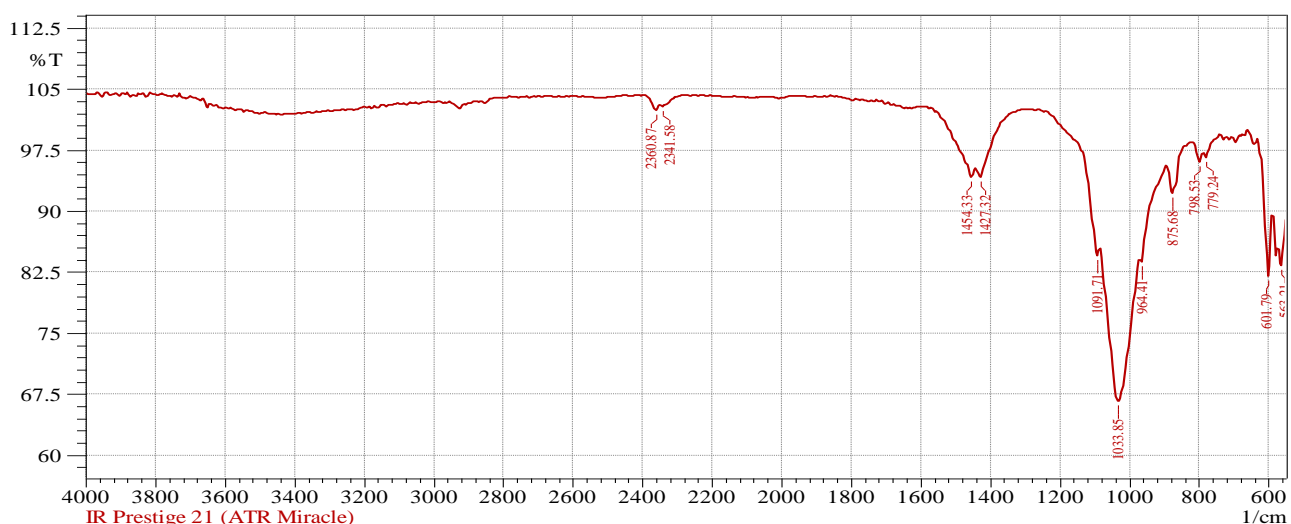


Рисунок 4.9 - Спектрограмма фосфоритной муки месторождения Кокжон

Таблица 4.11 - ИК- спектроскопические данные фосфоритной муки месторождения Кокжон

No.	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Ares	Core. Area
1	563,21	83,366	3,150	570,93	547,78	1,506	0,167
2	601,79	82,053	9,971	632,65	590,22	1,952	0,746
3	779,24	96,630	0,863	786,96	740,67	0,384	0,027
4	798,53	96,061	1,496	821,68	786,96	0,415	0,076
5	875,68	92,209	3,943	891,11	825,53	1,246	0,401
6	964,41	83,776	1,326	972,12	894,97	3,217	0,049
7	1033,85	66,661	18,150	1083,99	972,12	14,396	6,308
8	1091,71	84,477	1,807	1238,30	1083,99	2,295	-2,230
9	1427,32	94,217	1,513	1438,90	1303,88	0,227	0,109
10	1454,33	94,208	1,771	1566,20	1442,75	0,789	0,203
11	2341,58	102,806	0,362	2349,30	2279,88	-1,073	0,008
12	2360,87	102,429	0,904	2395,59	2349,30	-0,661	0,056

ДТА - анализ фосфоритной муки был выполнен на дериваторафе Q-1500D, при следующих условиях дериватографирования: скорость увеличения температуры 2,7°С, максимальная температура нагревания 1000°С. Результаты

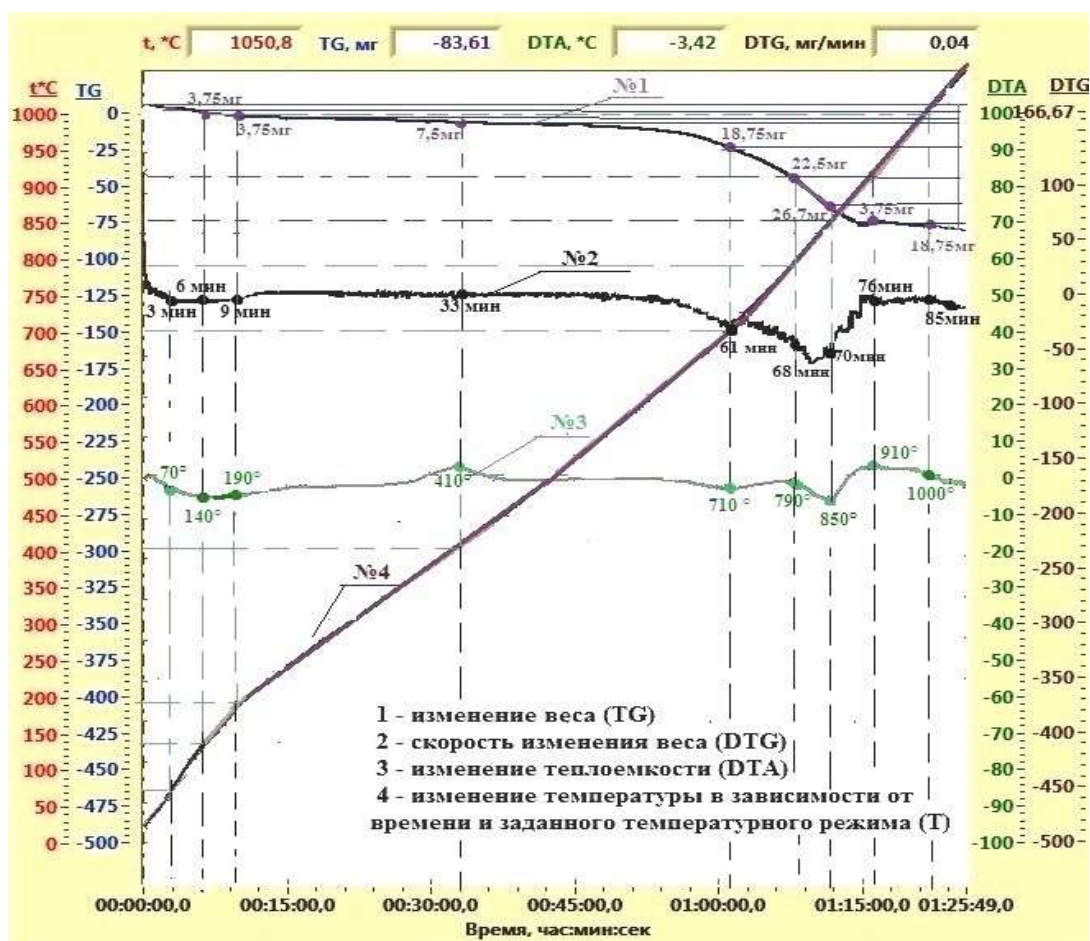


Рисунок 4.10 - Дериватограмма фосфоритной муки месторождения Кокжон

ДТА анализа фосфоритной муки месторождения Кокжон представлены на рисунке 4.10. Как следует из данных рисунка 4.10, на кривой ДТА последовательно проявляются эндо и экзоэффекты. Эндоэффект, наблюдаемый в период времени от 3 до 9 минут в области температур 70-190°С, представляет собой результат удаления адсорбционной и конституционной вод. Экзотермический эффект с максимумом при температуре 410°С обусловлен выгоранием органических составляющих фосмуки. Наблюдаемые в областях температур 710°С и 790-910°С эндо и экзоэффекты соответствуют дегидратации двухводного гипса и разложению глинистых и сопутствующих карбонатных минералов, в основном кальцита. При температурах 910-1000°С имеет место дегидратация гидрослюд. В период времени порядка 85 минут исходная масса навески постоянно уменьшалась. Суммарная убыль массы при разложении навески 1,610 мг при температурах 140, 190, 790, 850, 910, 1000°С составила 105 мг или 6,5 %.

Обобщенные сведения об элементно-химическом составе фосфоритной муки месторождения Кокжон, полученные на основе обработки результатов ее химического, РЭМ, РФА, ИК, ДТА анализов, приведены в таблице 4.12.

Таблица 4.12 - Элементно - химический состав фосфоритной муки месторождения Кокжон

Соединения	%	В составе соединений													
		О	С	F	К	Na	Mg	Al	Si	P	S	Mn	Ca	Fe	H
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	58,31	22,21		2,20						10,75			23,14		
K <sub>2</sub> O	0,48	0,08			0,40										
Na <sub>2</sub> O	0,38	0,28				0,1									
MgCO <sub>3</sub>	2,00	1,14	0,28				0,57								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,77	0,83						0,94							
SiO <sub>2</sub>	8,87	4,73							4,14						
FeS <sub>2</sub>	0,39										0,21			0,18	
MnO	0,27	0,06										0,22			
CaCO <sub>3</sub>	14,91	7,16	1,79										5,96		
CaF <sub>2</sub>	3,80			1,85									1,95		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,07	0,32												0,75	
H <sub>2</sub> O	7,75	6,89													0,86
<b>Весовой состав, %</b>	<b>100,0</b>	<b>43,71</b>	<b>2,07</b>	<b>4,05</b>	<b>0,40</b>	<b>0,10</b>	<b>0,57</b>	<b>0,94</b>	<b>4,14</b>	<b>10,75</b>	<b>0,21</b>	<b>0,22</b>	<b>31,05</b>	<b>0,93</b>	<b>0,86</b>

Результаты проведенных исследований внедрены в учебный процесс дисциплины «Азотно-кислотное разложения фосфатного сырья и техногенных отходов» (приложения 18-20).

### **Выводы по четвертому разделу**

В главе приведены результаты комплексных исследований состава и свойств фосфоритных муков месторождений Чилисай, Кокжон.

Физико-химические исследования показали, что среди рассматриваемых разновидностей фосфоритной муки наиболее богаты  $P_2O_5$  фосфориты месторождения Кокжон. Выявлено, что несмотря на относительно невысокое содержания  $P_2O_5$ , фосмука из месторождения Чилисай содержит практически весь  $P_2O_5$  в усвояемой форме. При этом фосфоритная мука Чилисай также сравнительно богата оксидами железа и алюминия. По содержанию избыточного количества оксидов магния отличаются фосфориты месторождения Кокжон.

Результаты ИК анализа показали, что в спектре руд Кокжон наблюдается широкое поглощение углерода. В то же время на спектре Чилисайской фосмуки полосы большой интенсивности соответствуют кварцу.

Установлено, что общее содержание летучих составляющих фосфоритной муки месторождений Чилисай составляет 6,9%, а Кокжон - 6,5%;

РФА, ИК, ДТА и РЭМ анализами установлено, что фосфоритная мука Кокжон относится к карбонизированному типу, а фосфоритная мука месторождения Чилисай - к кремнистому. Определены элементно-минералогические составы фосфоритных муков месторождений Чилисай и Кокжон.

Таким образом, как следует из вышеприведенных сведений, исследованные образцы фосфатного сырья имеют поликомпонентный минеральный состав и тем самым представляют собой ценную композиционную добавку, с использованием которой удастся как стабилизировать свойства производственной аммиачной селитры, так и улучшить ее агрохимические свойства.

На основе проведенных исследований можно заключить, что фосфориты месторождений Кокжон и Чилисай вполне обоснованно могут быть рекомендованы к использованию в качестве минеральной добавки для стабилизации производственной аммиачной селитры, для улучшения ее физико-химических свойств, повышения агрохимической ценности.



## **5 УСТАНОВЛЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ УЛУЧШЕНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИНЕРАЛЬНО - СОЛЕВЫХ ДОБАВОК**

Данный раздел посвящен описанию результатов плановых исследований по синтезу новых образцов удобрительных композиций составов  $N/P_2O_5/K_2O$  и  $N/P_2O_5$ . В лабораторных условиях ЮКУ им М.Ауэзова исходные аммонизированные растворы представляли собой водные растворы продукционной аммиачной селитры [глава 1, пункт 1.1] составы, концентрации и температурные параметры которых соответствовали показателям технологических растворов действующего производства аммиачной селитры [2,3], получаемых после стадий аммонизации и выпарки первой ступени. В качестве минерально-солевых добавок использованы фосфоритная мука и хлорид калия.

В лабораторных условиях на основе водного раствора аммиачной селитры, минерально - солевых добавок получали образцы новых удобрительных композиций - аммиачную селитру улучшенных составов и свойств.

Изучен и термодинамический обоснован химизм процессов, имеющих место в среде аммонизированного раствора в присутствии минерально-солевых добавок. Изучен химический и минералогический состав образцов полученных удобрительных композиций, определено содержание  $P_2O_{5\text{общ}}$ ,  $P_2O_{5\text{усв}}$ ,  $P_2O_{5\text{вод.раст}}$ , и азота в них, установлены их основные физико-химические показатели.

Исследована возможность оптимизации процесса улучшения состава и свойств аммиачной селитры с использованием минерально-солевых добавок.

### **5.1 Результаты исследований по улучшению характеристик аммиачной селитры с использованием фосфоритной муки**

Приведены результаты исследований по улучшению состава и свойств аммиачной селитры с использованием в качестве композиционной добавки фосфоритной муки. Выявлена практическая возможность получения образцов 13:10; 19:7; 21:6; 23:5 новых удобрений  $N:P_2O_5$  состава. В экспериментальных условиях исследований, выполненных в ЮКУ им. М. Ауэзова, исходные аммонизированные составы готовились на основе продукционной аммиачной селитры производства АО «КазАзот», концентрации и температурные параметры которых соответствовали показателям технологических растворов действующего производства аммиачной селитры, получаемых после первой ступени выпарки. В качестве дополнительных минеральных добавок - антислеживателей применены сульфаты аммония и железа.

При реализации целевых задач лабораторных экспериментальных исследований, каждый раз, из расчетной массы аммиачной селитры и воды готовился исходный раствор концентраций 64% - 71% и температуры 110°C - 130°C. В приготовленный исходный раствор аммиачной селитры вводились расчетные массы фосфоритной муки и минеральных модифицирующих добавок с получением суспензионной смеси температуры 120°C - 130°C, концентрации 80% - 85%. Полученная суспензионная смесь, при интенсивном перешивании в течение времени 20 - 40 минут, достаточной для получения

целевого продукта требуемого качества, подвергалась упариванию. Полученный продукт после охлаждения и сушки до конечной постоянной влажности подвергался химическим и физико - химическим исследованиям.

В результате получены 4 образца целевых продуктов, где соотношения питательных элементов N:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>общ, составили 13:10; 19:7; 21:6; 23:5.

Анализ состава и свойств полученных удобрений проводился по методикам, приведенным в нормативной документации [3,24,175,178-181].

Для этих целей также были использованы физико-химические методы исследований: микроструктурный анализ на растровом электронном микроскопе JEO1, марки JSM6490 LV, ИК - спектроскопический анализ на спектрофотометре ShimadzuIRPrestige – 21 [185], марки SPECORD 75 IR [186,187], рентгено - фазовый анализ на дифрактометре рентгеновский общего назначения - ДРОН-3 [188-190].

Результаты изучения содержаний питательных элементов в составе полученных образцов целевых продуктов, а также их ожидаемые расчетные значения приведены в таблице 5.1. Из данных таблицы 5.1 следует, что здесь наблюдается достаточно удовлетворительная сходимость.

Таблица 5.1 – Расчетные ожидаемые и экспериментальные значения содержаний питательных элементов в целевых продуктах и их соотношения

№ п/п	Содержание питательных веществ, в NP продукте по расчету, асс. %		Содержание питательных веществ, в NP продукте по эксперименту, асс. %		Расхождение расчетных и экспериментальных результатов, в %	
	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> общ	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> общ	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> общ
1	23	5	22,88	4,97	-0,12	-0,03
2	21	6	22,00	5,84	+1,00	-0,16
3	19	7	18,00	6,71	-1,00	-0,29
4	13	10	13,10	9,80	+0,10	-0,20

Как следует из данных таблицы 5.1, расчетные ожидаемые и экспериментально установленные в результате лабораторных исследований соотношения N:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в полученных образцах удобрений незначительно отличаются от расчетных значений, и это объясняется вкладом влажности полученных продуктов. Среднее отклонение между опытными и расчетными величинами не превышает 1,0%.

Результаты химических исследований состава и свойств, полученных образцов целевых продуктов приведены в таблице 5.2. Как видно из данных таблицы 5.2, полученные удобрения, в отличие от аммиачной селитры, не проявляют ярко выраженные кислотные свойства, а общее содержание питательных элементов в них составит 23% - 28%. Установлено, что в составе полученных удобрительных образцов высока доля P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> усвояемой формы - более 80%. При этом, в водных смесях аммиачной селитры и композиционных добавок их потребные массовые соотношения устанавливались расчетным путем так, чтобы в синтезируемых новых удобрениях, в порядке возрастания их нумерации от 1 до 4, содержание азота последовательно снижалось от 23% до

13% , а фосфора в расчете на  $P_2O_{5\text{общ}}$  таким же образом увеличилось от 5,5% до 10%. Из данных таблиц 6.1 и 6.2 также следует, что полученные образцы новых удобрений достаточно полно отвечают нормативным требованиям, предъявляемым к удобрительной продукции серийного производства.

Таблица 5.2 - Состав и основные физико-химические свойства полученных удобрений

№ п/п	Массовое соотношение питательных веществ в продукте, N:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Содержания питательных веществ в продукте, в %				Влажность продукта, в %	Прочность гранул продукта Н/гр	рН 10% раст вора	Гранулометрический состав целевого продукта, масс. %	
		N	P <sub>2</sub> O <sub>5общ</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5усв</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5в/р</sub>				1-4мм	2-4 мм
1	4,6:1	23	5	4,60	1,00	0,28	12,15	6,47	94-98	92-97
2	3,5:1	21	6	4,50	1,20	0,27	8,06	6,30	94-98	90-95
3	2,7:1	19	7	6,60	1,20	0,27	8,06	6,27	94-98	86-90
4	1,3:1	13	10	7,00	1,28	0,28	8,70	6,40	90-93	80-85

Полученные удобрительные N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> составы подвергались комплексным физико - химическим исследованиям - ИК, РЭМ и РФА. На рисунке 5.1 и в таблице 5.3, по данным РЭМ анализа образца 1 полученных удобрений, приведены микроструктура, элементное содержание и элементно - весовые составы, наблюдаемые при 40 кратном увеличении. Аналогичные результаты получены и на других образцах целевых продуктов. Из данных рисунка 5.1 и таблицы 5.3 следует, что исследуемый образец целевого продукта является поликомпонентным - в его составе в общей сложности присутствуют 11 химических элементов - N, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Fe. Сравнительный анализ данных таблиц 5.2 и 5.3 показывает, что химические и физико - химические исследования по содержанию основных питательных компонентов - по азоту и пятиокиси фосфора дают близкие по значению результаты.

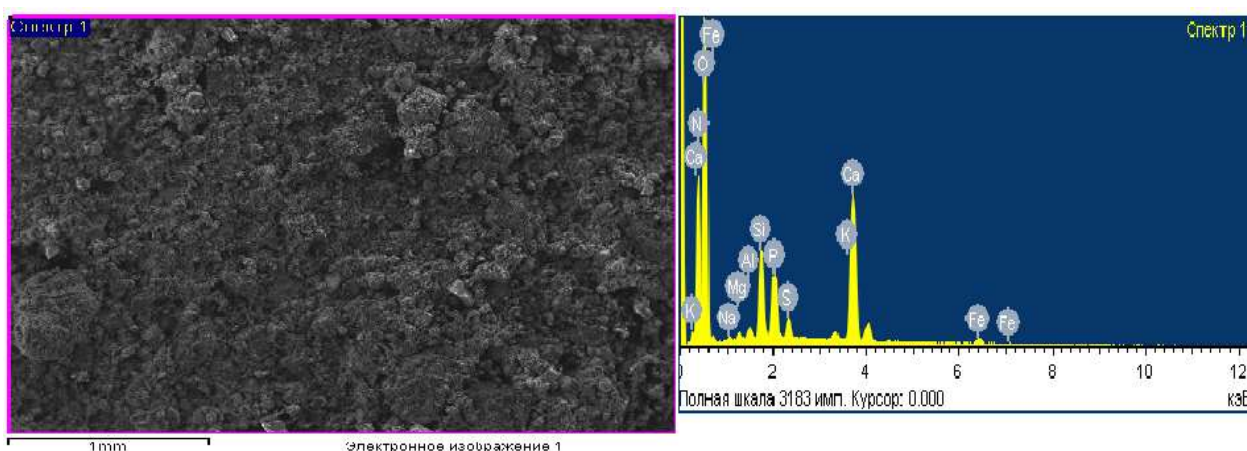


Рисунок 5.1 - Микроструктура и элементное содержание образца 1 N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> состава удобрения

Таблица 5.3 - Элементно - весовой состав образца 1 N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> состава удобрения

Элементы	N	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe
Элементно-весовой состав, в %	23,52	53,98	0,97	0,28	0,49	2,77	2,52	0,77	0,38	8,71	0,78
В пересчете на оксиды, в %	-	-	0,36	0,46	0,77	5,93	4,77	1,93	0,46	10,81	1,11

На рисунке 5.2 приведен результат рентгенофазового - РФА анализа образца 1 N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> состава удобрения. Аналогичные результаты получены и на других удобрительных образцах. Интерпретация полученной рентгенограммы проводилась по американской картотеке ASTM, а также по рентгенометрическому определителю минералов под редакцией В.И. Михеева [188-190].

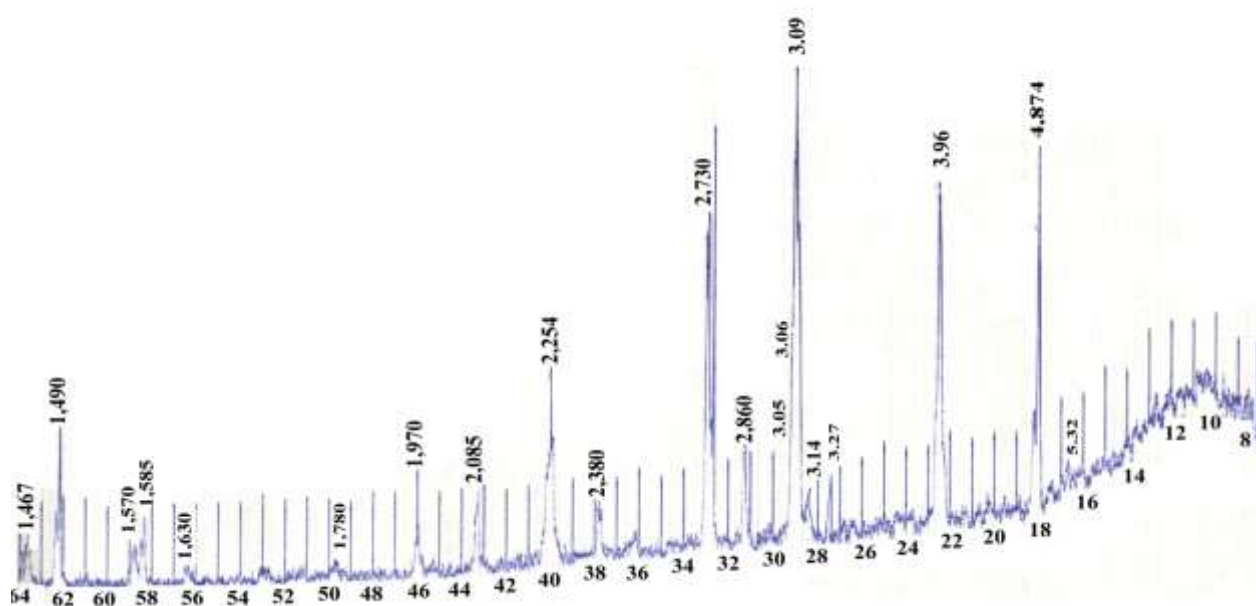


Рисунок 5.2 - Рентгенограмма образца 1 N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> состава удобрения

На рентгенограмме дифракционные максимумы со значениями межплоскостных расстояний  $d/n=1,467; 1,78; 2,254; 2,38; 2,72; 3,09; 3,96; 4,87 \text{ \AA}$ , относятся к нитрату аммония -  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , основной фаза, с  $d/n=1,78; 2,08; 2,76; 1,57 \text{ \AA}$ , - к фторапатиту -  $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}$ , с  $d/n = 5,32; 3,07; 3,06 \text{ \AA}$  свидетельствуют о наличии кристаллической структуры  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  а с  $d/n=2,73; 3,14; 3,27; \text{ \AA}$ , -  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ .

Результат ИК - анализа исследуемого образца 1 N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> состава удобрения приведен на рисунке 5.3. Как показано, на примере образца 1 N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> состава удобрения (рисунок 6.3), ИК спектры исследуемый образец целевого продукта характеризуются наличием интенсивных полос поглощения  $1288 \text{ см}^{-1}, 825 \text{ см}^{-1}, 1755 \text{ см}^{-1}, 2334 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о наличии  $\text{NO}_3$ . Здесь также присутствуют интенсивные полосы поглощения  $3000 \text{ см}^{-1}, 3450 \text{ см}^{-1}, 1650 \text{ см}^{-1}$ ,

что характерно для группы ОН. Менее интенсивные спектры поглощения  $1423\text{см}^{-1}$  -  $1458\text{см}^{-1}$  характерны для фосфора и свободных соединений  $\text{P}=\text{O}$ . Судя по дублету полос поглощения  $794\text{см}^{-1}$  -  $867\text{см}^{-1}$ , в исследуемом образце удобрительной продукции присутствует также и кварц.

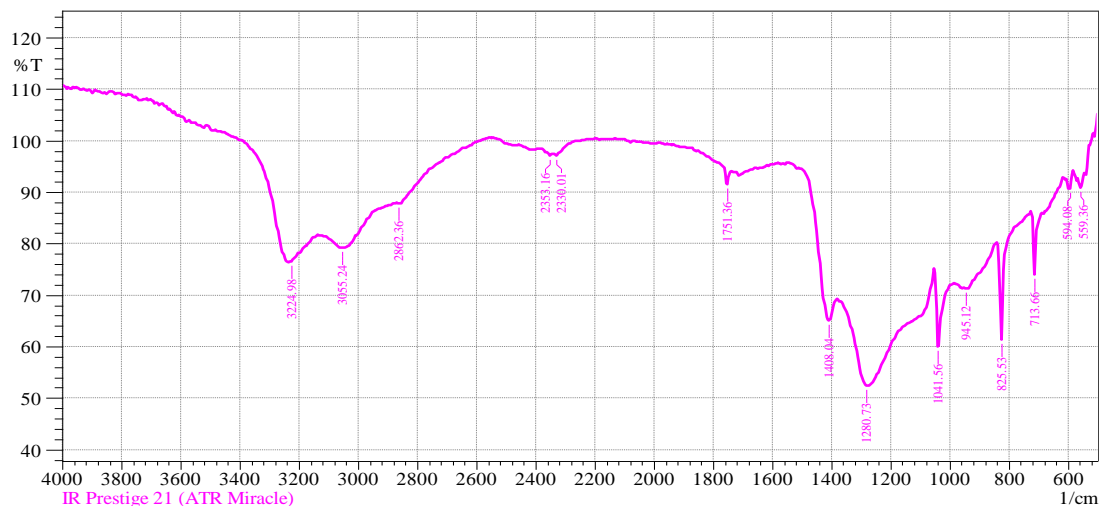


Рисунок 5.3 - ИК- спектроскопические данные образца 1  $\text{N}/\text{P}_2\text{O}_5$  состава удобрения

Таким образом, на основе вышеприведенных результатов, полученных при практической реализации целевых задач исследований по улучшению характеристик аммиачной селитры с использованием фосфоритной муки можно заключить:

- на основе водного раствора продукционной аммиачной селитры АО «КазАзот» концентрации 64% - 71%, концентрационные и температурные параметры которой соответствуют показателям технологического раствора действующего производства аммиачной селитры, получаемого после первой ступени выпарки и фосфоритной муки, удастся получить достаточно широкий ассортимент новых удобрительных образцов аммиачной селитры  $\text{N}/\text{P}_2\text{O}_5$  составов;

- полученные целевые продукты  $\text{N}/\text{P}_2\text{O}_5$  составов представляют собой стабилизированные новые удобрительные композиции, с общим содержанием азота и фосфора усвояемого от 23% в минимуме, и до 28 % в максимуме. Отсюда следует, что они численно практически совпадают с содержанием по отдельному азоту - в сульфате аммония (21%), натриевой селитре (16,4%), аммиачной воде (20,5%);

- в составе полученных удобрений, наряду с основными удобрительными элементами - азотом и фосфором, в значительных количествах содержатся большое многообразие новых удобрительных элементов - калий, сера, кальций, магний, железо;

- выяснено, что полученные образцы удобрительных композиций представляют собой хорошо растворимые в воде мелкодисперсные, рассыпчатые порошки от светло - серого до белого цвета, с влажностью в

пределах 0,27% - 0,3% и рН 6,30 - 6,50. За время хранения в открытом воздухе в течение нескольких месяцев не проявляют склонность к слеживанию и комкованию, сохраняя без изменений, как цвет, так и все первоначально установленные физико - химические свойства;

- показано, что полученные N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> состава новые удобрительные композиции по основным физико - химическим показателям и потребительским свойствам отвечают современным нормативным требованиям, предъявляемым к удобрительной продукции.

По результатам проведенных исследований поданы заявки на изобретения в Казпатент (приложение 19).

## **5.2 Результаты исследований по улучшению характеристик аммиачной селитры с использованием фосфоритной муки и хлорида калия**

Приведены результаты исследований по улучшению состава и свойств аммиачной селитры с использованием в качестве композиционных добавок фосфоритной муки и хлорида калия - наиболее доступного на рынке калийного продукта. В лабораторных условиях ЮКУ им. М. Ауэзова синтезированы образцы аммиачной селитры состава N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/K<sub>2</sub>O, изучен их состав и свойства. В экспериментальных условиях исследований, выполненных в ЮКУ им. М. Ауэзова, исходные составы-водно-аммиачно-селитровые растворы готовились на основе продукционной аммиачной селитры производства АО «КазАзот», концентрации и температурные параметры которых соответствовали показателям технологических растворов действующего производства аммиачной селитры, получаемых после первой ступени выпарки. В качестве дополнительных минеральных добавок использованы сульфаты аммония и железа. При реализации целевых задач экспериментальных исследований, каждый раз, из расчетной массы аммиачной селитры и воды готовился исходный раствор концентраций 64% - 71% и температуры 110°C-130°C. В приготовленный исходный раствор аммиачной селитры вводились расчетные массы фосфоритной муки, хлорида калия и минеральных модифицирующих добавок с получением суспензионной смеси температуры 120°C - 130°C, концентрации 83% - 88%. Полученная суспензионная смесь, при интенсивном перешивании в течение времени 20 - 40 минут, достаточной для получения целевого продукта требуемого качества, подвергалась упариванию. Полученный продукт после охлаждения и сушки до конечной постоянной влажности подвергался химическим и физико - химическим исследованиям.

В полученных образцах аммиачной селитры, улучшенного состава и свойств, массовые соотношения N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/K<sub>2</sub>O в % составили: 19,0/6,0/6,0; 16,0/7,0/7,0; 15,0/7,5/7,5; 10,0/9,0/9,0.

Анализ состава и свойств композиционных составляющих и полученных образцов удобрений проводился по методикам, приведенным в нормативной документации [3,75,178-182], а также с использованием современных технических средств физико - химического анализа - растрового электронного микроскоп JEOL марки JSM6490LV [185], спектрофотометра SPECORD - 75, ИК - фурье спектрометра ShimadzuIR Prestige - 21 [186], рентгенофазовый

анализ ДРОН – 3 [190], измерителя влажности Mettler Toledo, измерителя прочности гранул ИПГ - 1М.

Для наглядности, данные по составу и свойствам полученных образцов аммиачной селитры улучшенного состава и свойств, сведены в таблицы 5.4 - 6.5.

Результаты изучения содержаний питательных элементов в составе полученных образцов целевых продуктов, а также их ожидаемые расчетные значения приведены в таблице 5.4. Из данных таблицы 5.4 следует, что здесь наблюдается достаточно удовлетворительная сходимость.

Таблица 5.4 - Расчетные ожидаемые и экспериментальные значения содержаний питательных элементов в целевых продуктах

№ п/п	Содержание питательных веществ в целевых продуктах по расчету, масс. %			Содержание питательных веществ в целевых продуктах по эксперименту, масс. %			Расхождения расчетных и экспериментальных результатов, в %		
	N,	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> общ	K <sub>2</sub> O	N,	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> общ	K <sub>2</sub> O	N,	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> общ	K <sub>2</sub> O
1	18,0	6,0	6,0	17,82	5,98	5,75	-0,18	-0,02	-0,25
2	16,0	7,0	7,0	15,96	6,75	6,65	-0,04	-0,25	-0,35
3	15,0	7,5	7,5	14,68	8,00	7,20	-0,32	+0,50	-0,30
4	10,0	9,0	9,0	9,57	9,74	8,65	-0,43	+0,74	-0,35

Результаты химических исследований состава и свойств полученных образцов целевых продуктов приведены в таблице 5.5. Как видно из данных таблицы 5.5, полученные удобрения, в отличие от аммиачной селитры, не проявляют ярко выраженные кислотные свойства, а общее содержание питательных элементов в них составит 28% - 30%. Установлено, что в составе полученных удобрительных образцов доля P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> усвояемой формы составляет более 85,71%.

Таблица 5.5 - Характеристики производственных образцов аммиачной селитры состава N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/K<sub>2</sub>O

№	Содержание N/ P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /K <sub>2</sub> O в целевых продуктах в, %/%/%	Содержание питательных веществ в продуктах, в %				Влажность продуктов, в %	Прочность гранул продуктов, Н/гр	рН 10% раст вора	Гранулометрический состав целевых продуктов, масс. %	
		N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> общ	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> усв	K <sub>2</sub> O				1-4мм	2-4 мм
		1	10:10:10	10	9,0				7,25	9,0
2	15:7,5:7,5	15	7,5	6,43	7,5	0,16	62,47	6,55	92-98	81-88
3	16:7:7	16	7,0	6,00	7,0	0,15	60,65	6,50	93-98	83-89
4	18:6:6	18	6,0	5,14	6,0	0,17	58,68	6,47	93-98	84-89

Представленные данные показывают, что из смеси раствора аммиачной селитры и минерально - солевых добавок в виде фосфоритной муки и хлорида

калия возможно получение целого набора новых удобрительных композиций с содержанием азота от 10% до 18 %, фосфора в виде  $P_2O_5$  от 6% до 10% и калия в виде  $K_2O$  от 6% до 10% и с рН порядка 6.5. Последнее показывает, что они, по сравнению с аммиачной селитрой с рН не более 5,0, имеют улучшенные потребительские свойства. Более того, эти результаты также ярко свидетельствуют об их высокой агрохимической ценности, об открытии реальной возможности расширения ассортимента выпускаемой продукции. Полученные образцы удобрительных композиций представляют собой хорошо растворимые в воде мелкодисперсные, рассыпчатые порошки от светло-серого цвета, с влажностью в пределах 0,15% - 0,17% и прочностью гранул продукта 58,68 - 66,15 Н/гр.

Полученные удобрительные композиции  $N/P_2O_5/K_2O$  состава подвергались комплексным физико - химическим исследованиям. Результаты РЭМ, ИК и РФА анализов одного из полученных образцов удобрений состава 16:7:7 приведены на рисунках 5.4 - 5.6 и в таблицах 5.6, 5.7. Установлено, что идентичные результаты характерны также и к другим разновидностям полученных удобрений.

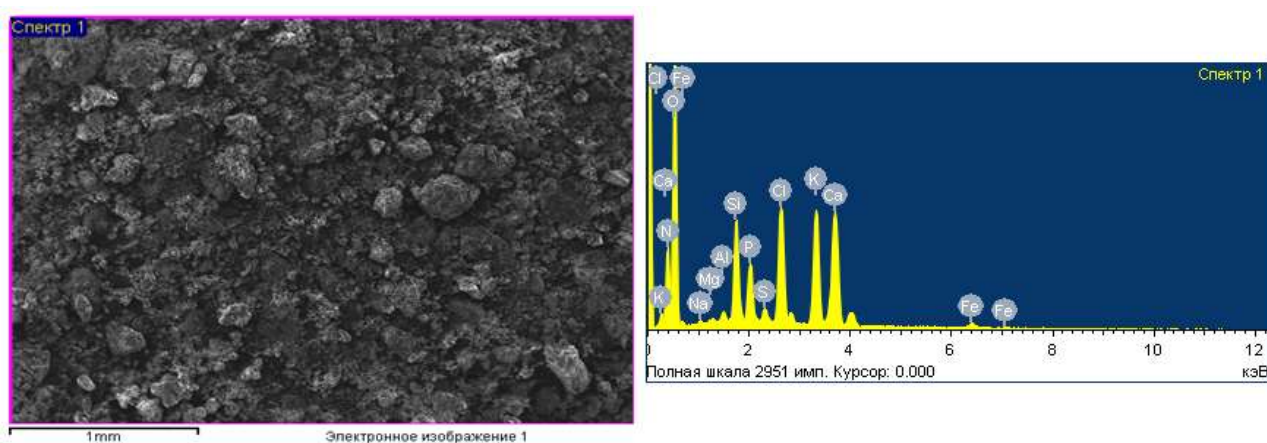


Рисунок 5.4 - Микроструктура аммиачной селитры состава  $N/P_2O_5/K_2O$ , равное 16/7/7, полученной при увеличении в 40 раз

По результатам проведенных микроскопических и спектральных исследований установлено: что в образце удобрений присутствуют в различных количественных соотношениях 12 химических элементов - N, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Fe. Их содержание в пересчете на оксиды составляет:  $CaO$  - 9,18%,  $K_2O$  - 7,05%,  $P_2O_5$  - 6,80%,  $SiO_2$  - 5,22%,  $SO_3$  - 1,20%,  $Fe_2O_3$  - 0,92%,  $Na_2O$  - 0,35%,  $Al_2O_3$  - 0,64%,  $MgO$  - 0,32%. Сравнительный анализ данных таблиц 6.5 и 6.6 показывает, что химические и физико - химические исследования содержаний основных питательных компонентов - по азоту, пятиокиси фосфора и окиси калия дают близкие по значению результаты.



Таблица 5.6 - Элементно-весовой состав новой удобрительной композиции состава N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/K<sub>2</sub>O, равное 16/7/7

Элемент	Весовой, %	Весовой состав в пересчете на оксиды, %
N	25.94	-
O	49.46	-
Na	0.26	0.35
Mg	0.19	0.32
Al	0.34	0.64
Si	2.28	5.22
P	3.18	6.80
S	0.48	1.20
Cl	4.82	-
K	5.85	7.05
Ca	6.56	9.18
Fe	0.64	0.92

Рентгенофазовый анализ исследуемого образца удобрения (рис. 5.5), проводили на дифрактометре ДРОН - 3, (дифрактометр рентгеновский общего назначения) с рентгеновской трубкой 1,5БСВ29Cu с медным излучением и никелевым фильтром [190]. На рентгенограмме дифракционные максимумы с значениями межплоскостных расстояний  $d/n=3.83-2.76-2.66-2.57\text{Å}$ , относятся к нитрату аммония - NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, основная фаза. А дифракционные максимумы с  $d/n=2.71-2.23-1.92-1.75\text{Å}$ , относятся фторапатиту - Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F, межплоскостные расстояния  $d/n=3.15-2.22-1.82\text{Å}$ , указывают на наличие в образце KCl, также наблюдается кварцит SiO<sub>2</sub> с значениями  $d/n=4.24-3.34-2.29-1.81-1.53\text{Å}$ .

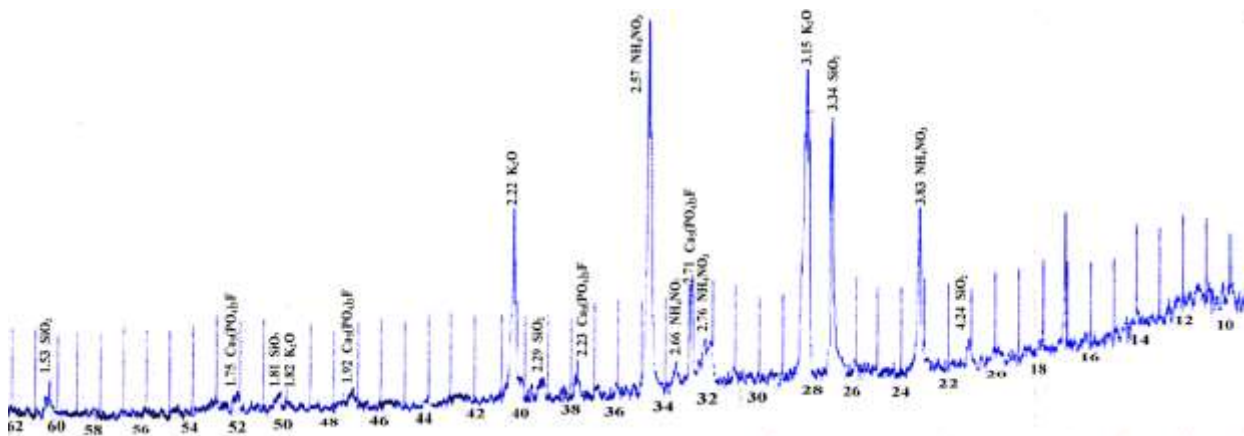


Рисунок 5.5 - Рентгенограмма аммиачной селитры состава N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/K<sub>2</sub>O, равное 16/7/7

Параллельно с рентгенофазовым анализом на этой же пробе были проведены ИК-спектральные исследования для выяснения структурных особенностей и установления состава примесей новой удобрительной композиции 16/7/7. ИК-спектры снимали на спектрометре

Таблица 5.7 - Расшифровка пиков результата ИК анализа аммиачной селитры состава N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/K<sub>2</sub>O, равное 16/7/7

No.	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Ares	Core. Area
1	547,78	94,763	3,587	567,07	536,21	0,505	0,238
2	590,22	95,322	1,804	601,79	576,64	0,390	0,097
3	713,66	82,805	9,049	725,23	659,66	2,537	0,523
4	825,53	71,792	17,153	837,11	740,67	5,919	1,530
5	933,55	79,418	2,985	960,55	840,96	10,135	1,378
6	1041,56	70,597	11,178	1049,28	987,55	6,494	1,097
7	1099,43	76,240	1,133	1107,14	1053,13	5,732	0,472
8	1138,00	75,209	0,252	1141,86	1111,00	3,703	0,020
9	1280,73	61,573	15,546	1381,03	1145,72	37,428	10,548
10	1408,04	75,828	6,755	1496,76	1384,89	7,617	1,439
11	1712,79	98,086	1,094	1724,36	1674,21	0,246	0,118
12	1755,22	96,905	2,614	1782,23	1735,93	0,246	0,171
13	2330,01	101,205	0,597	2341,58	2276,00	-0,648	0,055
14	2364,73	101,274	0,173	2391,73	2360,87	-0,266	-0,008
15	2862,36	96,368	0,499	2870,08	2758,21	0,676	0,114
16	3059,10	89,679	3,087	3109,25	2939,52	6,181	1,290
17	3194,12	89,616	0,134	3197,98	3136,25	2,567	0,002
18	3240,41	88,228	4,897	3425,58	3201,83	0,657	-0,128

На ИК-спектрограммах (рис. 5.6) представлены спектры исследуемого образца. Как видно из рисунка 5.6, ИК спектрам исследуемого образца целевого продукта характерны интенсивные полосы поглощения 1288см<sup>-1</sup>, 825см<sup>-1</sup>, 1755см<sup>-1</sup>, 2334см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о наличии функциональной группы типа NO<sub>3</sub>. Здесь также присутствуют интенсивные полосы поглощения 3000см<sup>-1</sup>, 3450см<sup>-1</sup>, 1650 см<sup>-1</sup>, что характерно для группы ОН. Менее интенсивные спектры поглощения 1423см<sup>-1</sup>-1458см<sup>-1</sup> характерны для соединений фосфора с группой Р=О.

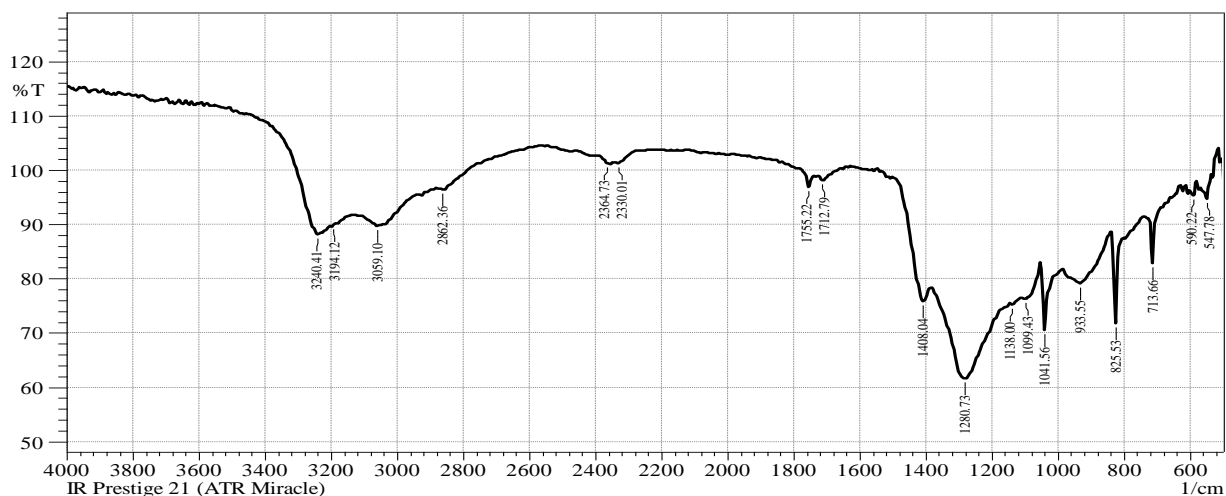


Рисунок 5.6 - Результат ИК анализа аммиачной селитры состава N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/K<sub>2</sub>O, равное 16/7/7

На основе данных рисунков 5.4 - 5.6 и таблиц 5.6, 5.7 можно сделать обобщающее заключение о том, что полученные на основе раствора первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты, фосмуки, хлорида калия и модифицирующих минеральных добавок композиции по существу представляют собой новые комплексные удобрительные смеси, где содержания удобрительных компонентов N и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O могут быть изменены в широком интервале - от 10% до 18 % по азоту и от 6% до 9 %, соответственно, по P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O. При этом в них суммарное содержание главных питательных элементов составит 28% - 30 %, что свидетельствует об их высокой агрохимической ценности. В отличие от АС, новые удобрительные композиции содержат большое многообразие других удобрительных элементов - калий, сера, кальций, магний, железо в макро и микро количествах. Из них, как известно, калий играет важнейшую физиологическую роль в углеводном и белковом обмене растений, улучшает условия использования азота в аммиачной форме. Калий является мощным фактором развития растений, способствует накоплению сахаров клеточном соке, повышает их морозостойкость, улучшает качество сельскохозяйственных продуктов. При недостатке калия растения поражаются грибковыми заболеваниями. Фосфор ускоряет развитие растений, стимулирует процессы оплодотворения, формирования и созревания плодов, повышает урожайность и качество продукции. Сера - имеет большое значения в белковом обмене и в окислительно - восстановительных процессах, влияет на образование хлорофилла. Недостаток серы в растениях нарушает процесс обмена веществ и синтез белка, что снижает урожайность растений и качество плодов. Кальций - участвует в белковом и углеводном обмене растений, положительно влияет на рост их корней. Без кальция имеет место разрушение клеток корней растений. Магний - участвует в фотосинтезе, входит состав хлорофилла. Недостаток магния приводит к снижению урожайности сельскохозяйственных культур. Железо - участвует в окислительно - восстановительных процессах, входит состав хлорофилла, играет важную роль в формировании дыхательных ферментов.

Таким образом, на основе результатов, полученных при практической реализации целевых исследований в лабораторных условиях ЮКУ имени М. Ауезова можно заключить:

- на основе водного раствора продукционной аммиачной селитры АО «КазАзот» концентрации 64% - 71%, концентрационные и температурные параметры которого соответствуют показателям технологического раствора действующего производства аммиачной селитры, получаемого после первой ступени выпарки, фосфоритной муки Чилисайского месторождения и продукционного хлорида калия, удастся получить достаточно широкий ассортимент удобрений;

- полученные целевые продукты составов N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/K<sub>2</sub>O представляют собой стабилизированные комплексные удобрительные композиции, с общим содержанием азота, пятиоксида фосфора и окиси калия и от 28% в минимуме, и до 30 % в максимуме;

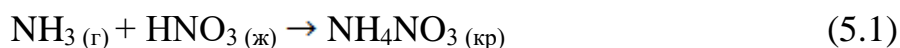
- выяснено, что полученные образцы удобрительных композиций представляют собой хорошо растворимые в воде мелкодисперсные, рассыпчатые порошки от светло-серого до белого цвета, с влажностью в пределах 0,15% - 0,17% и рН 6.47 - 6,65. За время хранения в открытом воздухе в течение нескольких месяцев не проявляют склонность к слеживанию и комкованию, сохраняя без изменений, как цвет, так и все первоначально установленные физико - химические свойства.

- установлено, что все образцы вновь синтезированных азот - фосфор - калийных удобрений легко гранулируются, образуя гранулы со средней статической прочностью порядка 58.65 Н/гр - 66.15 Н/гр. Все это свидетельствует об их достаточно удовлетворительном товарном качестве.

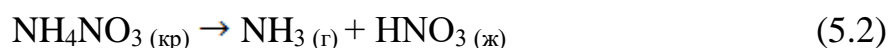
По результатам проведенных исследований поданы заявки на изобретения в Казпатент (приложения 21,23,24).

### **5.3 Химизм и термодинамические основы улучшения характеристик аммиачной селитры с использованием фосфатно-калиевых минеральных добавок**

Как известно, по традиционной технологии производства раствор аммиачной селитры концентрации порядка 53,8 - 64% получается на ее стадии аммонизации в результате нейтрализации азотной кислоты аммиаком по реакции:



Данный раствор в последующем направляется на первичную выпарку, где его концентрация повышается до 71% [2, 62]. Здесь, как отмечено в п.п 4.2 раздела 4 данной работы, аммиачная селитра подвергается частичному разложению (порядка 5%) на исходные компоненты по реакции:



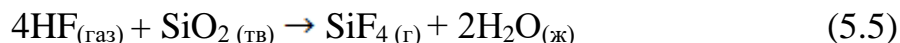
и, из-за преимущественного уноса, образовавшегося аммиака с отходящими газами, упариваемый раствор приобретает кислотные свойства. При этом, в реальных производственных условиях ее рН снижается до 2 и ниже. Как показали результаты лабораторных исследований, выполненных в рамках плановых мероприятий настоящей работы, в результате добавление в данный раствор фосфоритной муки, рН получаемой суспензионной смеси повышается до 6,47-6.65, а ее концентрация - до 80-85%, что является результатом нейтрализации продукта термического разложения аммиачной селитры раствора - азотной кислоты фосфоритной мукой по реакции:



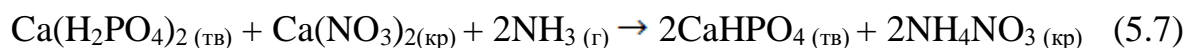
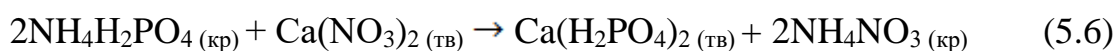
Следует заметить, что при этом унос газообразного аммиака из упариваемого раствора прекратится и аммиак вступает в химическое взаимодействие по общеизвестной схеме:



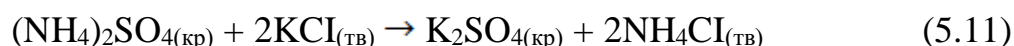
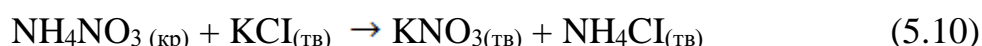
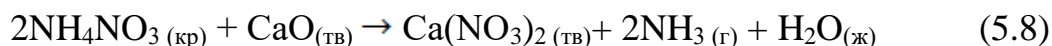
Образовавшейся по реакции 5.3  $\text{HF}_{(г)}$  расходуется на связывание  $\text{SiO}_2$  фосмуки по реакции:



В дальнейшем продукты реакции 5.3 и 5.4 и избыточный аммиак вступают во взаимодействия по реакциям:



Наряду с вышеизложенным, в результате последующего добавления в раствор аммиачной селитры, кроме фосфоритной муки, хлорида калия и сульфатов железа и аммония в качестве дополнительных минерально-солевых добавок и пассиваторов в получаемой при этом, суспензионной смеси имеют место также нижеследующие раекции:



Таким образом, предлагается вышеизложенный химизм процессов, имеющих место при добавлении в первично упариваемый раствор аммиачной селитры минерально-солевых и пассивирующих добавок с целью стабилизации и улучшения агрохимических свойств продукционной аммиачной селитры. Из числа вышеприведенных реакций реакции 5.1-5.5 общеизвестны, вероятность их протеканий сомнений не вызывает. Термодинамический анализ реакций 5.6-5.11 проводили с использованием полифункционального программного комплекса HSC-5.1. Данная программа разработана финской металлургической компанией Outokumpu, широко применяется в научной практике вузов европейских стран и содержит информацию о более 17000 веществах. Предложенный химизм процессов подтверждается данными термодинамических исследований, результаты

Таблица 5.8 - Результаты термодинамических исследований реакций 5.6 – 5.11

Номера реакций	Температурные значения $\Delta G$ , КДж/моль			
	373К	383К	393К	403К
5.6	-156,86	-182,29	-208,68	-241,32
5.7	-136,36	-134,14	-131,93	-129,83
5.8	-62,76	-65,67	-68,56	-71,37
5.9	-35,88	-32,42	-28,94	-25,46
5.10	-4,49	-4,37	-4,24	-4,09
5.11	-5,39	-5,25	-5,11	-4,99

которых приведены в таблице 5.8, а также в приложении 3. Термодинамические характеристики исследуемых процессов изучались в интервале температуры 373-433К. Как следует из данных таблицы 5.8,  $\Delta G^0$  всех процессов в исследуемой области температур имеет отрицательные значения, и это убедительно свидетельствует о термодинамической вероятности протекания реакций 5.6-5.11.

Следовательно, аммиачная селитра, синтезированная в присутствии минеральных добавок, имеет усложненный минералогический состав, обладает улучшенными удобрительными свойствами, повышенной агрохимической ценностью. Указанные выше факты имеют важное прикладное значение в плане упрощения традиционной схемы производства аммиачной селитры путем исключения из нее стадий донейтрализации и вторичной выпарки.

#### **5.4 Оптимизация процесса улучшения состава и свойств аммиачной селитры с использованием минерально-солевых добавок**

В разделе приведены результаты исследований по регулированию соотношений питательных элементов  $N/(P_2O_5+K_2O)$  в продукционной аммиачной селитре с улучшенными свойствами, получаемой на основе ее раствора, фосфоритной муки и хлорида калия. Данный удобрительный продукт имеет сбалансированный состав, т.е. содержит кроме азота фосфор, калий и другие удобрительные элементы в разумных отношениях. Поэтому важнейшей характеристикой его является высокая агрохимическая ценность [90, 93,95].

Целевые лабораторные исследования проводились в условиях ЮКУ им. М. Ауэзова. При этом заказчиком - АО «КазАзот», были согласованы предельные содержания азота (N), пятиоксида фосфора ( $P_2O_5$ ), и оксида калия ( $K_2O$ ) в конечных целевых продуктах соответственно в пределах 10 - 28%, 2,5-10 % и 2,5-10%. В таблицах 5.9, 5.10 приведены результаты экспериментальных исследований, выполненных в лабораторных условиях. Удельные расходы аммиачной селитры, фосфоритной муки и хлорида калия находились из расчета на выпуск 1 тонны целевого продукта с использованием математической модели – расчетных выражений 2.30 - 2,33, приведенных в главе 2 работы. В основе целевых исследований, поставленных в данной части работы по регулированию отношений питательных элементов  $N/(P_2O_5+K_2O)$  в продукционной аммиачной селитре с улучшенными свойствами использован

метод рототабельного планирования - моделирования второго порядка Бокса-Хантера.

Таблица 5.9 - Удельные расходные показатели исходных веществ, содержания и отношения питательных элементов в целевых продуктах

Образцы полученных продуктов	Удельные расходы, т			Содержание питательных элементов в целевом продукте N/ P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /K <sub>2</sub> O, в %/%/%	Отношение питательных элементов в целевом продукте N/ P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /K <sub>2</sub> O,
	Удельный расход аммиачной селитры, т (АС)	Удельный расход фосфоритной муки, т (ФМ)	Удельный расход хлорида калия, т (KCl)		
1	0,814	0,146	0,040	28,0/2,5/2,5	11,2/1/1
2	0,639	0,283	0,078	22,0/5,0/5,0	4,4/1/1
3	0,553	0,351	0,096	19,0/6,0/6,0	3,1/1/1
4	0,466	0,412	0,113	16,0/7,0/7,0	2,28/1/1
5	0,437	0,442	0,121	15,0/7,5/7,5	2,00/1/1
6	0,290	0,557	0,153	10,0/10,0/10,0	1,05/1/1

Таблица 5.10 - Основные физико-химические свойства целевых продуктов

Образцы полученных продуктов	рН 10% раствора	Влажность продукта, в %	Прочность гранул продукта Н/гр	Отношение в целевом продукте		Содержание гранул фракции 2-4 мм в целевом продукте, масс. %
				N:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :K <sub>2</sub> O	N/(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +K <sub>2</sub> O)	
1	6,38	0,17	50,58	11,2:1:1	5,60	85-95
2	6,40	0,17	55,70	4,4:1:1	2,20	85-94
3	6,47	0,17	58,68	3,1:1:1	1,50	84-89
4	6,50	0,15	60,65	2,28:1:1	1,14	83-89
5	6,55	0,16	62,47	2,00:1:1	1,00	81-88
6	6,65	0,15	66,15	1,05:1:1	0,52	78-80

На начальном этапе исследований изучалось влияние удельных расходов аммиачной селитры, фосфоритной муки и хлорида калия, а также содержащихся в них питательных элементов на отношение N/(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+K<sub>2</sub>O) в целевых продуктах. Результаты этих исследований приведены на рисунках 5.7 - 5.9. Из полученных результатов следует, что повышение отношения N/(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+K<sub>2</sub>O) в целевых продуктах сопровождается двумя противоположными процессами: увеличением с возрастанием содержания азота, т.е. удельного расхода аммиачной селитры, и снижением с увеличением содержаний фосфора, калия, т.е. удельных расходов фосфоритной муки и хлорида калия в них. В связи с этим дальнейшие исследования проводились методом рототабельного планирования эксперимента второго порядка (метод Бокса-Хантера) [197].

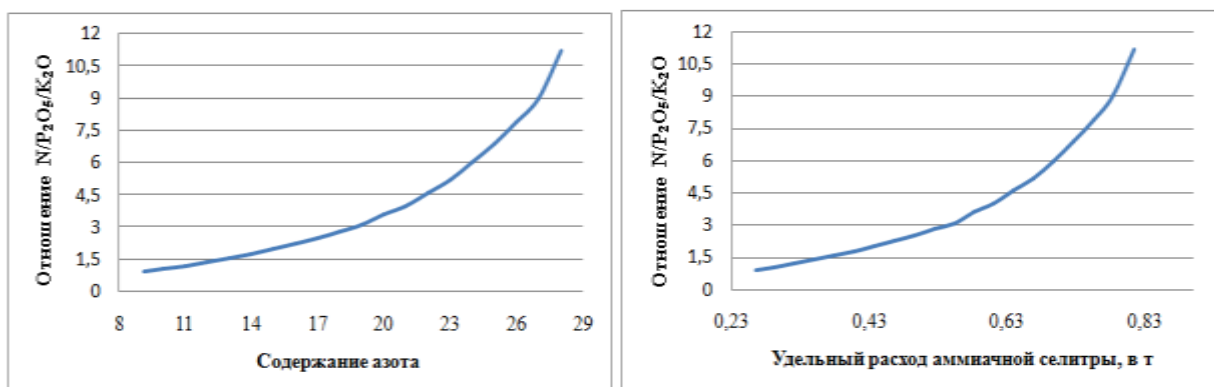


Рисунок 5.7 - Изменение отношений  $N/(P_2O_5+K_2O)$  в целевом продукте в зависимости от содержаний азота и удельного расхода аммиачной селитры

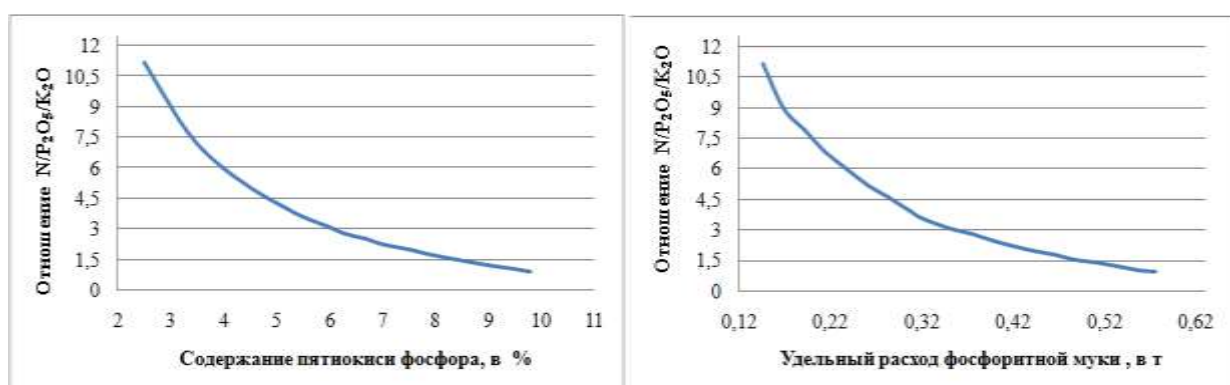


Рисунок 5.8 - Изменение отношений  $N/(P_2O_5+K_2O)$  в целевом продукте в зависимости от содержаний пятиоксида фосфора и удельного расхода фосфоритной муки

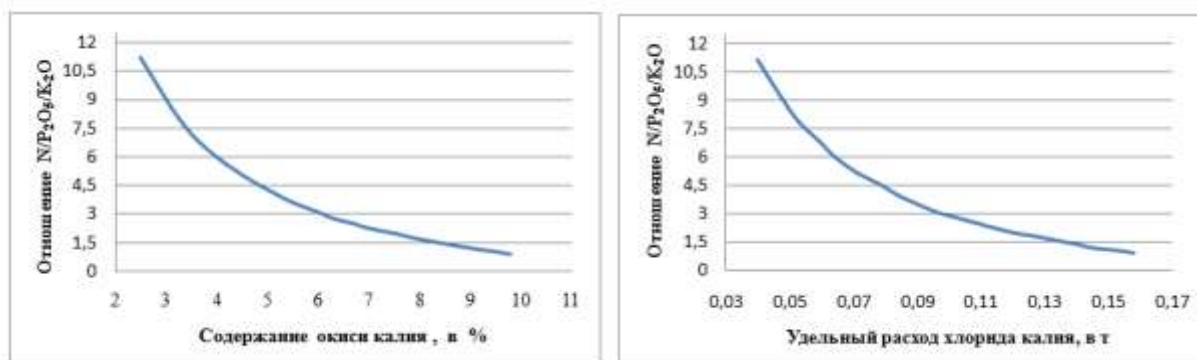


Рисунок 5.9 - Изменение отношений  $N/(P_2O_5+K_2O)$  в целевом продукте в зависимости от содержаний окиси калия и удельного расхода хлорида калия

Параметром оптимизации было отношение  $N/(P_2O_5+K_2O)$  в продукте. В таблице 5.11 приведена информация об областях варьирования независимых переменных, составленная на основании данных таблицы 5.9. В таблице 5.12 приведена матрица планирования экспериментов и их результаты.



Таблица 5.11 - Интервалы варьирования переменных

Области варьирования переменных	Переменные			
	Кодированный вид	Натуральный вид		
		$X_i$	Расход АС, т	Расход ФМ, т
Основной уровень	0	0,552	0,352	0,097
Интервал варьирования	$\Delta$	0,156	0,123	0,034
Верхний уровень	+1	0,708	0,475	0,131
Нижний уровень	-1	0,396	0,229	0,063
Верхнее "звездное" плечо	+1,68	0,814	0,557	0,153
Нижнее "звездное" плечо	-1,68	0,290	0,146	0,040

Таблица 5.12 - Матрица планирования и результаты исследований влияния расходов аммиачной селитры, фосфоритной муки и хлорида калия в исходной смеси на отношения питательных элементов в целевых продуктах

№ пп	Переменные						Отношение N/(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +K <sub>2</sub> O) в удобрениях
	Кодированный вид			Натуральный вид			
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	АС, т	ФМ, т	КСI, т	
1	+1	+1	+1	0,708	0,475	0,131	1,50
2	-1	+1	+1	0,396	0,475	0,131	0,84
3	+1	-1	+1	0,708	0,229	0,131	2,00
4	-1	-1	+1	0,396	0,229	0,131	1,18
5	+1	+1	-1	0,708	0,475	0,063	2,50
6	-1	+1	-1	0,396	0,475	0,063	1,14
7	+1	-1	-1	0,708	0,229	0,063	3,00
8	-1	-1	-1	0,396	0,229	0,063	1,75
9	+1,68	0	0	0,814	0,352	0,097	2,90
10	-1,68	0	0	0,290	0,352	0,097	0,80
11	0	+1,68	0	0,552	0,557	0,097	1,20
12	0	-1,68	0	0,552	0,146	0,097	1,70
13	0	0	+1,68	0,552	0,352	0,153	1,20
14	0	0	-1,68	0,552	0,352	0,040	2,20
15	0	0	0	0,552	0,352	0,097	1,58
16	0	0	0	0,552	0,352	0,097	1,68
17	0	0	0	0,552	0,352	0,097	1,65
18	0	0	0	0,552	0,352	0,097	1,55
19	0	0	0	0,552	0,352	0,097	1,53
20	0	0	0	0,552	0,352	0,097	1,52

На основании данных таблицы 5.12 по [198] получены уравнения регрессии влияния расходных показателей аммиачной селитры, фосфоритной муки и хлорида калия в исходной смеси на отношения N/(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+K<sub>2</sub>O) в кодированном и натуральном видах:

$$N/(P_2O_5+K_2O)_{\text{код}} = 4,449 \cdot Z_1^2 - 0,3251 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 26,631 \cdot Z_1 \cdot Z_3 + 1,362 \cdot Z_1 - 2,189 \cdot Z_2^2 + 8,07 \cdot Z_2 \cdot Z_3 - 0,722 \cdot Z_2 + 47,803 \cdot Z_3^2 - 7,214 \cdot Z_3 + 1,462 \quad (5.12)$$

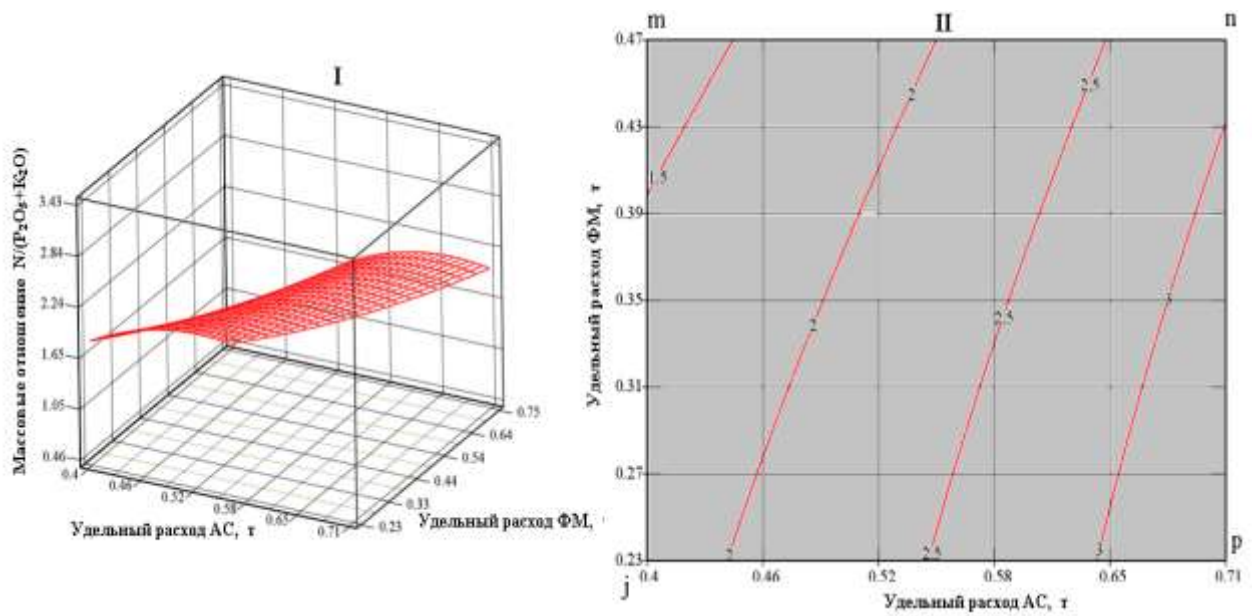
$$N/(P_2O_5+K_2O)_{\text{нат}} = 1,462 + 1,362 \cdot AC - 0,722 \cdot FM - 7,214 \cdot KCl + 4,449 \cdot AC^2 - 2,189 \cdot FM^2 + 47,803 \cdot KCl^2 - 0,3251 \cdot AC \cdot FM - 26,631 \cdot AC \cdot KCl + 8,07 \cdot FM \cdot KCl \quad (5.13)$$

Оценка значимости коэффициентов уравнения регрессии (5.13) определялось при помощи критерия Стьюдента, а адекватность уравнения по критерию Фишера. В нашем случае табличное значение критерия Фишера составило 5,10, а расчетное с учетом 5% ошибки эксперимента - 5,00. В связи тем что,  $F_{\text{табл}} > F_{\text{расч}}$ , полученное уравнение регрессии является адекватным. В таблице 5.13 приведены результаты экспериментальных и найденных по уравнению (5.13) расчетных значений отношений  $N/(P_2O_5+K_2O)$  в образцах полученных целевых удобрений.

Таблица 5.13 - Сравнительные сведения о результатах экспериментальных и расчетных значений отношений  $N/(P_2O_5+K_2O)$  питательных элементов в образцах аммиачной селитры с улучшенными свойствами.

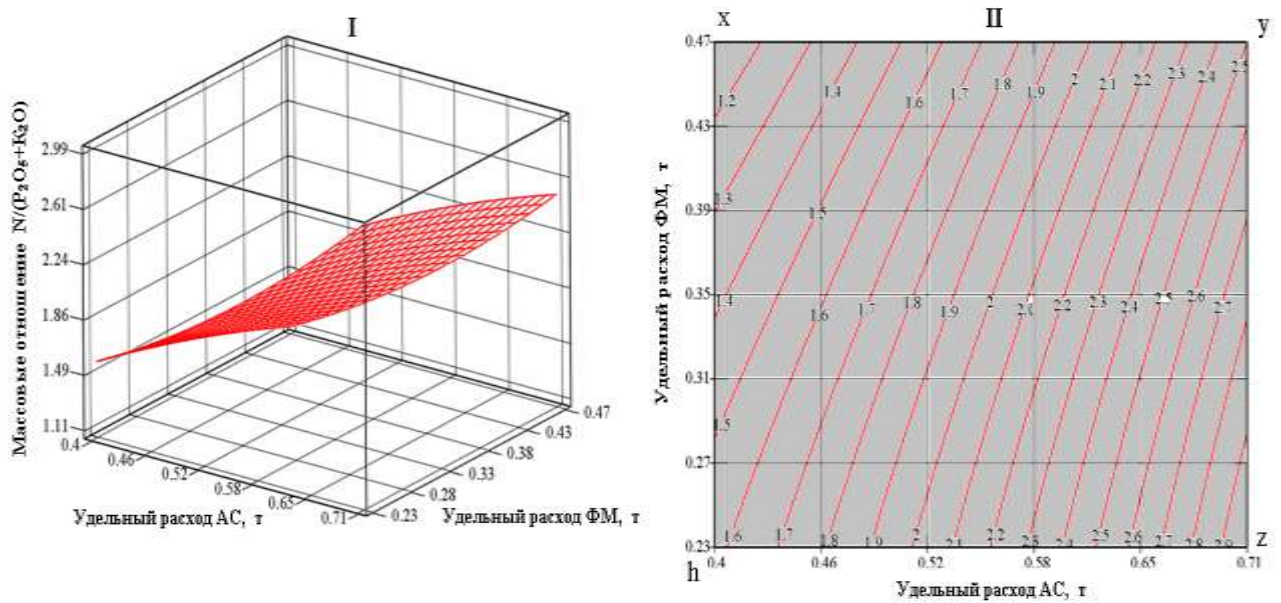
№ пп	Экспериментальные $N/(P_2O_5+K_2O)$	Расчетные $N/(P_2O_5+K_2O)$	%, Ошибок
1	1,50	1,62	-7,87
2	0,84	0,79	5,09
3	2,00	1,97	1,42
4	1,18	1,12	4,59
5	2,50	2,49	0,02
6	1,14	1,11	2,32
7	3,00	2,99	0,40
8	1,75	1,58	9,88
9	2,90	2,83	2,57
10	0,80	0,95	-18,62
11	1,20	1,14	4,70
12	1,70	1,83	-7,69
13	1,20	1,18	1,93
14	2,20	2,29	-4,44
15	1,58	1,58	-0,06
16	1,68	1,58	5,90
17	1,65	1,58	4,19
18	1,55	1,58	-2,00
19	1,53	1,58	-3,33
20	1,52	1,58	-4,01

На основании уравнения (5.13) по программе MathCAD [199] построены объёмные изображения поверхностей отклика  $N/(P_2O_5+K_2O)_{\text{нат}} = f(AC, FM)$  при  $KCl = \text{const} = 0,097; 0,063; 0,131; 0,154; 0,352$  (по данным таблицы 5.12) и их горизонтальные разрезы (рисунки 5.10 - 5.14).



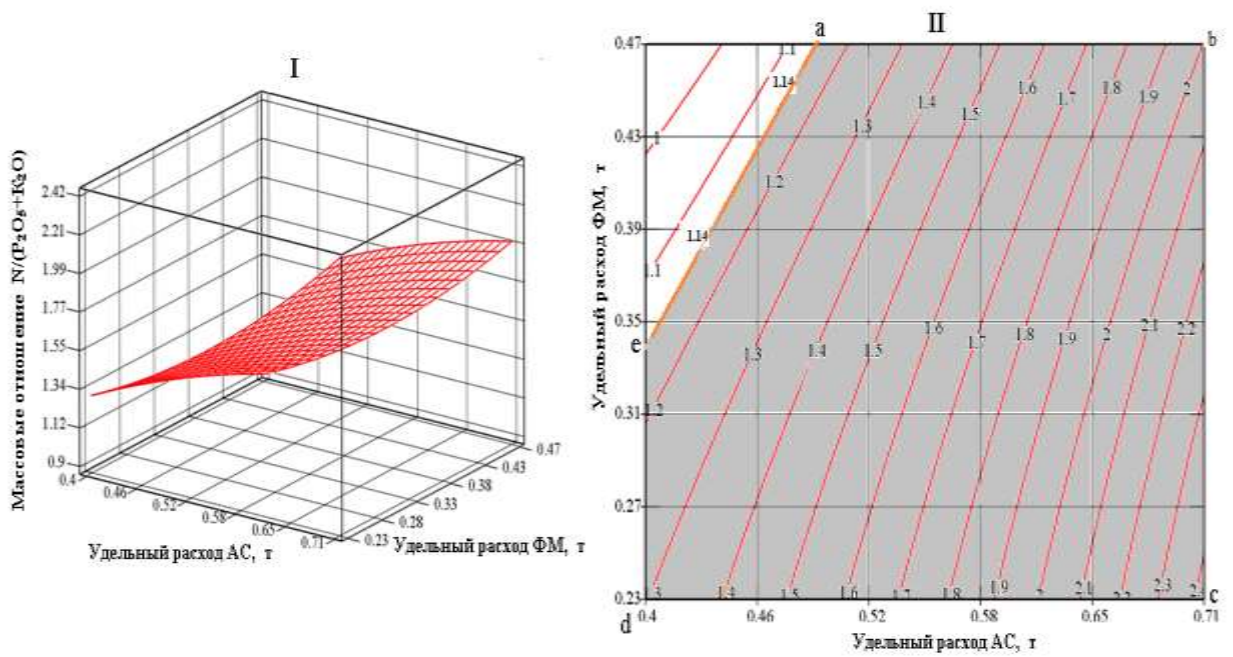
I - Объёмное изображение, II - Горизонтальные разрезы

Рисунок 5.10 - Влияние расходов аммиачной селитры и фосфоритной муки на отношение питательных веществ  $N/(P_2O_5+K_2O)$  в целевом продукте при  $KCl = \text{const} = 0.04\text{т}$ .



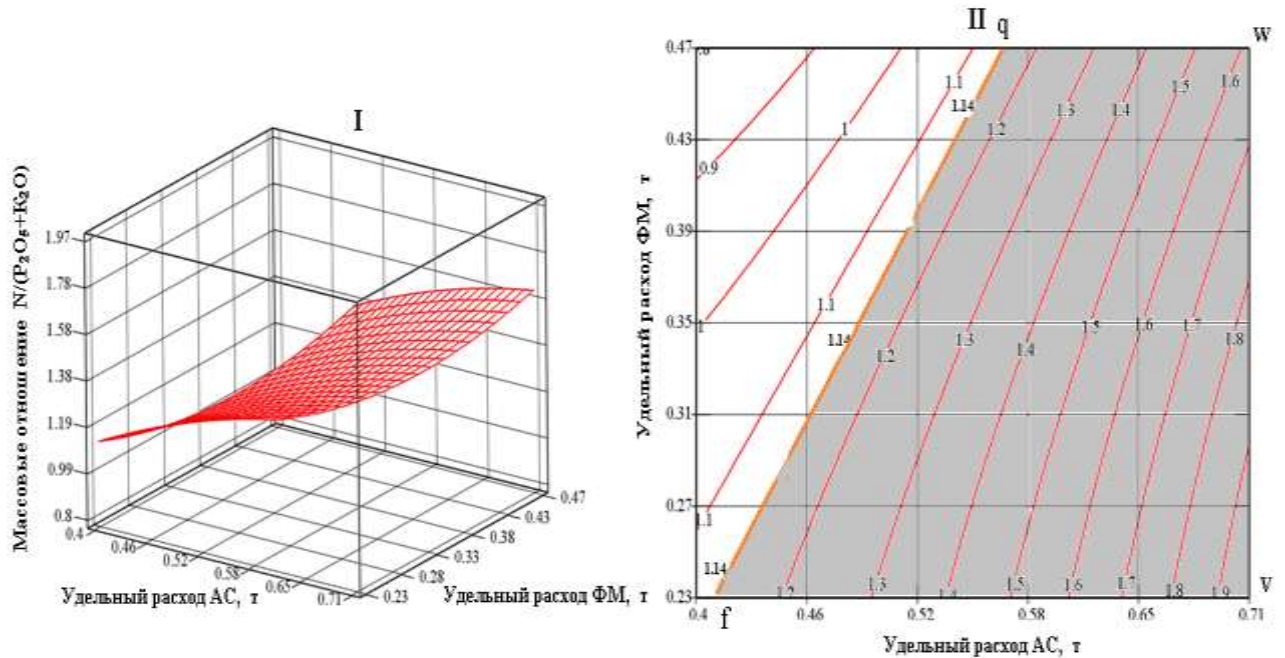
I - Объёмное изображение, II - Горизонтальные разрезы

Рисунок 5.11 - Влияние расходов аммиачной селитры и фосфоритной муки на отношение питательных веществ  $N/(P_2O_5+K_2O)$  в целевом продукте при  $KCl = \text{const} = 0.063\text{т}$ .



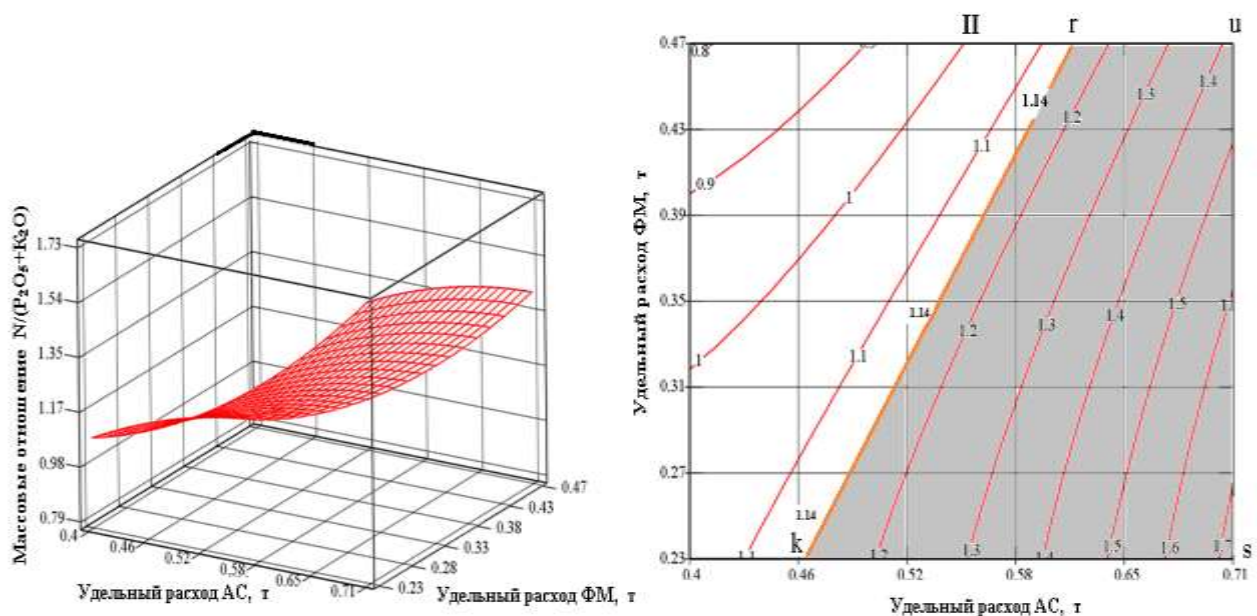
I - Объёмное изображение, II - Горизонтальные разрезы

Рисунок 5.12 - Влияние расходов аммиачной селитры и фосфоритной муки на отношение питательных веществ  $N/(P_2O_5+K_2O)$  в целевом продукте при  $KCl = \text{const} = 0.097\text{т}$ .



I - Объёмное изображение, II - Горизонтальные разрезы

Рисунок 5.13 - Влияние расходов аммиачной селитры и фосфоритной муки на отношение питательных веществ  $N/(P_2O_5+K_2O)$  в целевом продукте при  $KCl = \text{const} = 0.131\text{т}$ .



I - Объёмное изображение, II - Горизонтальные разрезы

Рисунок 5.14 - Влияние расходов аммиачной селитры и фосфоритной муки на отношение питательных веществ  $N/(P_2O_5+K_2O)$  в целевом продукте при  $KCl = \text{const} = 0.154\text{т}$ .

Кроме отношений  $N/(P_2O_5+K_2O)$  в целевом продукте должны быть соблюдены современные нормативные требования к качеству удобрительной продукции по прочности не выше 60 Н/гр, по размеру гранул 2-4мм и по их выходу в составе продукта не менее 83-89 %. Как следует из данных таблицы 6.10, при их соблюдении отношение  $N/(P_2O_5+K_2O)$  в целевом продукте должно быть  $\geq 1,14$ . На рисунках 5.10 – 5.14 отмечены области *mnpj*, *xyzh*, *abcd*, *qwvf*, *rusk*, в которых отношения  $N/(P_2O_5+K_2O) = 1,14 - 3,50$ . В таблице 5.14 приведена информация о границах параметров оптимизации и переменных факторов для условия  $N/(P_2O_5+K_2O) \geq 1,14$ .

Таблица 5.14 - Границы параметров оптимизации и переменных факторов

Технологическая область	Удельный расход АС, т	Удельный расход ФМ,т	Удельный расход КСl, т	Параметр оптимизации, $N/(P_2O_5+K_2O)$
<i>mnpj</i>	0,4 – 0,71	0,23 – 0,47	0,040	1,30 - 3,50
<i>xyzh</i>	0,4 - 0,71	0,23 – 0,47	0,063	1,15 – 3,00
<i>abcd</i>	0,4 – 0,71	0,34 – 0,47	0,097	1,14 – 2,43
<i>qwvf</i>	0,41 – 0,71	0,23 – 0,47	0,131	1,14 – 1,95
<i>rusk</i>	0,47 – 0,71	0,23 – 0,47	0,154	1,14 – 1,73

Из рисунков 5.10 – 5.14 и табл. 5.14 видно, что наименьшее значение параметра оптимизации - отношения  $N/(P_2O_5+K_2O)$  характерно технологической области *rusk*. Поэтому оптимизацию исследуемого процесса

необходимо проводить в пределах данной области rusk. В таблице 5.15 приводятся значения технологических параметров в области rusk.

Таблица 5.15 – Границы технологических параметров в области rusk (рис. 5.14)

Точки на рис. 6.14	Удельный расход аммиачной селитры, т	Удельный расход фосфоритной муки, т	Удельный расход хлорида калия, т	Отношение питательных элементов в целевом продукте $N/(P_2O_5 + K_2O)$
r	0,61	0,47	0,154	1,14
u	0,71	0,47	0,154	1,40
s	0,71	0,23	0,154	1,73
k	0,47	0,23	0,154	1,14

Из рисунка 5.14 и таблицы 5.14 следует, что оптимальные параметры расходов аммиачной селитры и фосфоритной муки при максимально допустимом удельном расходе хлорида калия, равном 0,154т, для отношения  $N/(P_2O_5 + K_2O)$  в целевом NPK – удобрении от 1.14 до 1,73 находятся по линиям ks (для АС) и su (для ФМ). То есть удельный расход АС может изменяться от 0,47т до 0,71т, а ФМ от 0,23т до 0,47т.

На основании результатов, полученных при моделировании процесса влияния удельных расходов аммиачной селитры, фосфоритной муки и хлорида калия на отношения питательных веществ ( $N/(P_2O_5 + K_2O)$ ) в целевой аммиачной селитре с улучшенными свойствами можно сделать следующие выводы:

- изменение отношений  $N/(P_2O_5 + K_2O)$  в целевых продуктах сопровождается двумя противоположными процессами: увеличивается с возрастанием содержания азота, т.е. удельного расхода аммиачной селитры, и снижается с увеличением содержания фосфора, калия, т.е. удельных расходов фосфоритной муки и хлорида калия в них

- для производства аммиачной селитры улучшенного состава, свойств и требуемого качества с отношениями  $N/(P_2O_5 + K_2O)$  в их составе в пределах (1,14 -3,50) на основе смеси раствора аммиачной селитры ГОСТа 2-2013, концентрации 64-71%, фосфоритной муки Чилисай марки ФМ-2 СТ.ТОО 930640000252-01-2011 с 17%-ным содержанием  $P_2O_5$  и хлорида калия, выпускаемого в соответствии с ТУ 2184–048-0020944-2014, расходы аммиачной селитры, фосфоритной муки и хлорида калия в их смеси следует поддерживать по аммиачной селитре в пределах (0,4 - 0,71)т, и по фосфоритной муке - (0,23 - 0,47) т и по хлориду калия - (0,040 - 0,131)т. При максимально допустимом расходе хлорида калия, равном 0,154 т, соответствующие расходы аммиачной селитры и фосфоритной муки смогут быть поддержаны в пределах (0,47 - 0,71)т и (0,23 - 0,47)т. При этом в составе возможных ассортиментов получаемых целевых продуктов - суммарное содержание питательных элементов составят: 33%; 32%; 31%; 30%, что достаточно убедительно свидетельствует об их высокой агрохимической ценности.

### **Выводы по пятому разделу**

На основе первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты, фосфоритной муки и хлорида калия синтезированы экспериментальные образцы новых удобрительных композиции составов  $N/P_2O_5/K_2O$  и  $N/P_2O_5$ . С использованием современных технических средств физико-химического анализа исследованы их состав и свойства. Установлено, что полученные продукты представляют собой поликомпонентные составы с улучшенными агрохимическими и потребительскими свойствами, где наряду с основными питательными элементами – азотом, пятиокисью фосфора и оксидом калия, присутствует ряд полезных элементов в микро и макро количествах в виде новых продуктов удобрительного качества. Выяснено, что полученные новые удобрительные композиции по основным физико-химическим показателям и потребительским свойствам отвечают современным нормативным требованиям, предъявляемым к удобрительной продукции.

Выявлен и термодинамический обоснован химизм процессов, лежащих в основе получения комплексных удобрений на основе аммиачной селитры и минерально - солевых добавок.

Удельные расходы аммиачной селитры, фосфоритной муки и хлорида калия для приготовления исходной суспензионной смеси найдены с использованием собственной математической модели расчетного регулирования соотношений питательных элементов в целевых продуктах.

Методом рототабельного планирования-моделирования второго порядка Бокса - Хантера для оценки соотношений питательных элементов в целевых продуктах получено адекватное уравнение регрессии. Выполнена оптимизация процессов получения новых удобрительных композиции составов  $N/P_2O_5/K_2O$  на основе аммиачной селитры, фосфоритной муки и хлорида калия.

## **6 ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ С УЛУЧШЕННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

### **6.1 Технологические основы и принципиальная технологическая схема получения аммиачной селитры с улучшенными характеристиками**

Результаты проведенных исследований позволили разработать многовариантную технологию производства аммиачной селитры улучшенного состава и свойств на основе первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты, фосфатного сырья и хлорида калия (рисунок 6.1).

Предлагаемый вариант технологического решения позволяет получить аммиачную селитру с содержанием питательных элементов - азота от 10% до 18 %, фосфора в виде  $P_2O_5$  от 6% до 9% и калия в виде  $K_2O$  от 6% до 9% на базе действующего оборудования по производству аммиачной селитры [130,134]. При этом технологический процесс производства аммиачной селитры с улучшенными агрохимическими и потребительскими свойствами будет состоять из следующих основных стадий:

- прием и подготовка сырья;
- аммонизация азотной кислоты аммиаком;
- упаривание аммонизированного раствора;
- смешение упаренного аммонизированного раствора с минеральными добавками с получением суспензионной смеси;
- гранулирование, сушка суспензионной смеси, охлаждение готовой продукции;
- фасовка готовой продукции

В основе разрабатываемой технологии в качестве источника азота берется раствор аммиачной селитры, концентрации 64-71%, получаемый по традиционной технологии производства аммиачной селитры на выходе из первой ступени выпарки. В качестве фосфатного сырья используют фосфоритную муку марки ФМ-2 СТ.ТОО 930640000252-01-2011, В качестве источника калия применяют наиболее доступное на рынке калиевую соль - хлорид калия, отвечающий по качеству требованиям ТУ 2184-048-00203944-2014. В качестве дополнительных минеральных добавок - антислеживателей используют сульфаты аммония и железа ГОСТов 9097 - 82, 6981 - 94, с усредненным расходом на тонну целевого продукта в пределах 0,3% - 1,0%. Характеристика исходного сырья и материалов приведена в приложении 4. Согласно практическим данным работы действующего производства аммиачной селитры АО «КазАзот» [2], раствор аммиачной селитры, получаемый в аммонизаторе типа САИ, в результате нейтрализации азотной кислоты аммиаком под вакуумом имеет рН не более 2, и концентрацию порядка 62-64%. Данный раствор направляется на первичную выпарку в условиях вакуума 0.2 - 0.3атм. и при температуре порядка 110°С. При этом его концентрация повышается до 71% [2,62]. Здесь, как известно [4], аммиачная селитра частично разлагается на исходные вещества – аммиак и азотную кислоту. Тут, вследствие практически полного испарения аммиака при температурных условиях упаривания, упаренный раствор приобретает кислые



свойства ( $pH \leq 2$ ), что нежелательно, т.к. это отрицательно сказывается на потребительском свойстве продукционной аммиачной селитры. Поэтому, согласно предлагаемой технологии, в упаренный на первой ступени выпарки аммонизированный раствор азотной кислоты известной концентрации (не выше 71%) и температуры 110-130°C вводят расчетные количества фосфоритной муки, хлорида калия и модифицирующих минеральных добавок с получением суспензионной смеси концентрации 80-85% и  $pH 6.47 \div 6.65$ . Последнее достаточно убедительно свидетельствует в пользу того, что при смешении технологического раствора первой ступени выпарки действующего производства аммиачной селитры с фосфоритной мукой, вследствие химического взаимодействия последней с избыточной азотной кислотой аммонизированного раствора и продуктами термического разложения аммиачной селитры, а также полученных при этом вторичных продуктов между собой, образуются новые продукты удобрительной ценности, и этим, а также калиевой композиционной составляющей смеси обеспечивается комплексная природа получаемых конечных продуктов [глава 5, подпункт 5.3]. Полученная суспензионная смесь тщательно перемешивается при температуре 120-130°C. Затем смесь подается на форсунки, а оттуда распыляется в барабан - гранулятор, где высушивается сушильным агентом в прямоточном режиме и гранулируется. Полученные здесь гранулы подвергаются сушке и классификации. Продукционная часть гранул охлаждается, подвергается специальной дообработке и далее направляется на фасовку (рисунок 6.1).

Важная прикладная значимость предлагаемого нового технологического решения заключается в том, что при этом производится аммиачная селитра с улучшенными составом и свойствами при соблюдении нормативных режимов аммонизации, стадии первичного упаривания, последующих – грануляции, сушки, классификации, охлаждения, дообработки традиционной схемы производства аммиачной селитры [90].

Таким образом, в данной части работы разработаны технологические основы и принципиальная технологическая схема принципиально новой технологии, которая позволяет на основе первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты, фосфоритной муки и хлорида калия производить новый удобрительный продукт в виде аммиачной селитры с улучшенными потребительскими и агрохимическими свойствами.

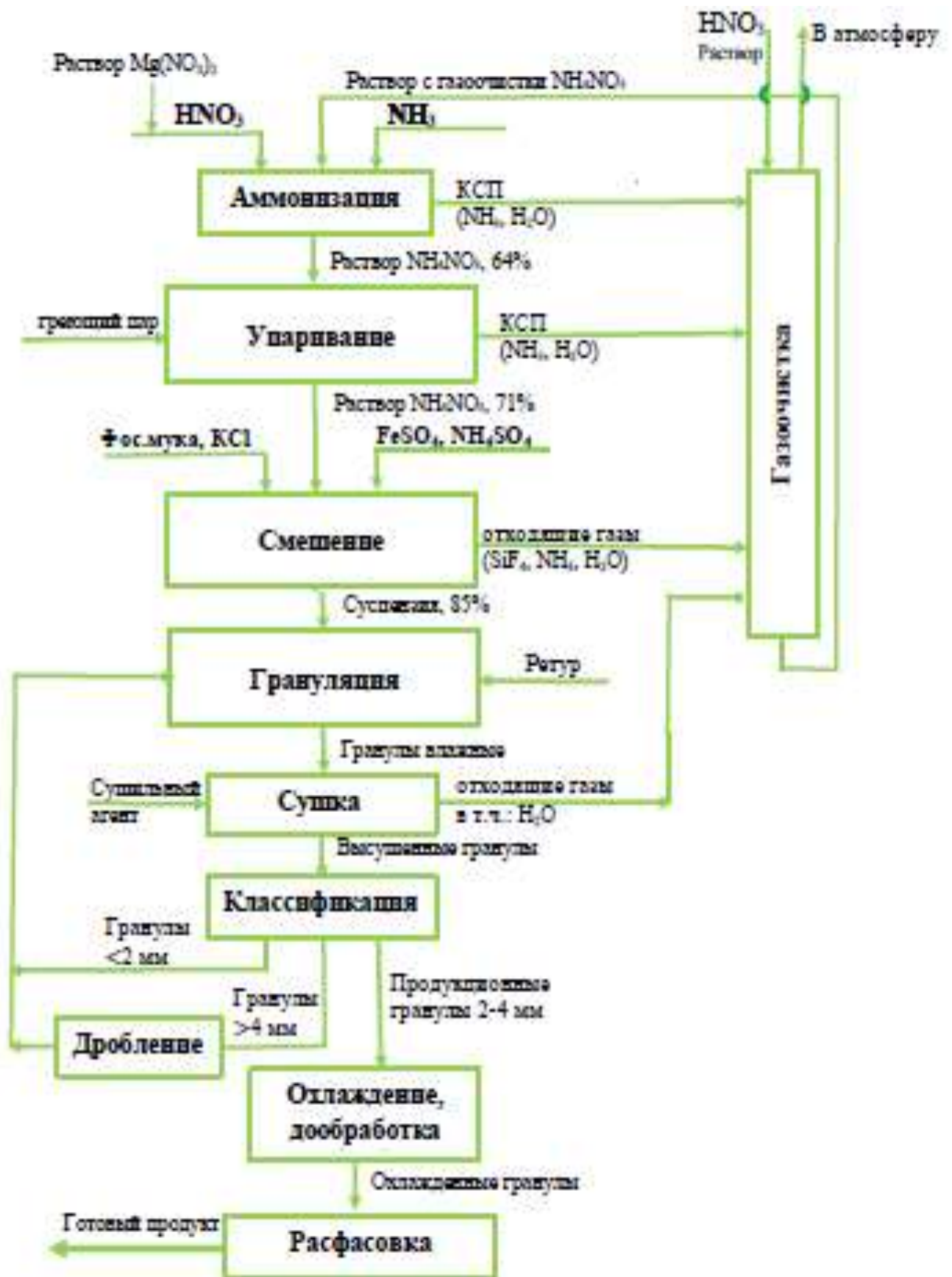


Рисунок 6.1 – Принципиальная технологическая схема получения аммиачной селитры с улучшенными характеристиками

## **6.2 Материальный баланс производства аммиачной селитры по усовершенствованной технологии**

В основе расчета материальных потоков производства аммиачной селитры улучшенного состава и свойств использованы регламентные нормативно - режимные технологические показатели действующего производства аммиачной селитры АО «КазАзот», а также практические результаты собственных лабораторных исследований.

Материальный баланс производства аммиачной селитры улучшенного состава и свойств составлен в расчете на 1000 кг целевого продукта.

### **Исходные данные:**

#### ***Для стадий приготовления раствора нитрата магния***

1. Расходная норма брусита (магнезиальной добавки) в пересчете на MgO в продукционной аммиачной селитре - 0,275%
2. Содержание окиси магния в брусите - 55%
3. Концентрация азотной кислоты - 46%

#### ***Для стадии аммонизации***

1. Концентрация аммиака - 100%
2. Концентрация азотной кислоты - 46%
3. Концентрация аммонизированного раствора по аммиачной селитре в аммонизаторе - 64%
4. Потери аммиака в аммонизаторе - 4,47 %

#### ***Для стадии первичного упаривания***

1. Концентрация упаренного раствора аммиачной селитры - 71 %
2. Потери аммиака в процесса упаривания - 0,65%

#### ***Для стадии смешения упаренного аммонизированного раствора с минерально-солевыми добавками***

1. Степень термического разложения аммиачной селитры - 6%
2. Расходные нормы фос.муки в пересчете на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на тонну готовых продуктов составов N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/K<sub>2</sub>O и N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 16/7/7 и 13/10; 19/7; 23/5 соответственно 5%-10%
3. Содержание пятиокси фосфора (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) в фосфоритной муке - 17%
4. Расходная норма хлорида калия в пересчете на K<sub>2</sub>O на тонну готового продукта состава N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/K<sub>2</sub>O 16/7/7 - 7,0%
5. Содержание окиси калия (K<sub>2</sub>O) в хлориде калия - 62,24%
6. Расходная норма сернокислого железа на тонну фос.муки - 0,03÷0,08%
7. Расходная норма сульфата аммония по сухому весу на тонну готового продукта - 1÷1,5%
8. Конечная концентрация суспензионной смеси в смесителе - 85÷86%

#### ***Для стадии грануляции и сушки***

1. Содержание влаги в конечном продукте - 0,1 ÷ 0,25%

**Материальный баланс производства аммиачной селитры улучшенных свойств и состава N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/K<sub>2</sub>O, равное 16/7/7**

**Стадия приготовления раствора нитрата магния**

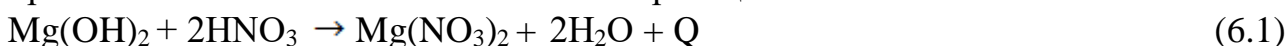
1. В 1000 кг целевого продукта состава 16/7/7 содержание NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> составит:

$$m = 1000 \cdot 16/34,4 = 465,11 \text{ кг}$$

где: 16% - содержание азота в готовом продукте

34,4% - содержание азота в аммиачной селитре

2. При учете данной массы 465,11кг аммиачной селитры (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) в целевом продукте, а также нормативного содержания нитрата магния в производственной аммиачной селитре в пересчете на окись магния 0,275%, для приготовления магниевой смеси по реакции 6.1



потребуется технического брусита (Mg(OH)<sub>2</sub>):

$$m = 0,275 \cdot 465,11/55 = 2,33 \text{ кг}$$

где: 55% - содержание окиси магния в брусите

0,275% - содержание окиси магния в аммиачной селитре

Как следует из реакции (6.1) в 1 кмоль чистого Mg(OH)<sub>2</sub> содержится 1 кмоль MgO и 1кмоль связанной H<sub>2</sub>O, или в %:

$$\omega(\text{MgO}) = 40/58 \cdot 100 = 69\%$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = 18/58 \cdot 100 = 31\%$$

На производстве используется технический Mg(OH)<sub>2</sub>, с содержанием MgO - 55% и H<sub>2</sub>O - 31%, где 14% представляет собой примеси. Следовательно, в составе технического Mg(OH)<sub>2</sub> массы 2,33 кг содержится:

$$\text{MgO}, m = 2,33 \cdot 55/100 = 1,28 \text{ кг}$$

$$\text{H}_2\text{O}, m = 2,33 \cdot 31/100 = 0,72 \text{ кг}$$

$$\text{Примесей}, m = 2,33 \cdot 14/100 = 0,33 \text{ кг}$$

3. С учетом найденной массы MgO, равной 1,28кг находим потребное количество стехиометрического расхода 100% HNO<sub>3</sub> на реакцию (6.1):

$$100\% \text{ HNO}_3, m = 1,28 \cdot 2 \cdot 63/40 = 4,03 \text{ кг}$$

где: 63 - масса 1 кмоль HNO<sub>3</sub>, кг;

40 - масса 1 кмоль MgO, кг;

Что в пересчете на 46% азотную кислоту составит:

$$46\% \text{ HNO}_3, m = 4,03/0,46 = 8,76 \text{ кг}$$

Здесь содержится воды:

$$\text{H}_2\text{O}, m = 8,76 - 4,03 = 4,73 \text{ кг}$$

4. Таким образом общее количество реагентов для приготовления магниевой смеси составит:

$$m = 2,33 + 4,03 + 4,73 = 11,09 \text{ кг}$$

5. Масса нитрата магния, образующегося по реакции (6.1):

$$\text{Mg(NO}_3)_2, m = 1,28 \cdot 148/40 = 4,74 \text{ кг}$$

где: 148 - масса 1 кмоль нитрата магния, кг;

40 - масса 1 кмоль MgO, кг;

6. Масса воды, образующейся по реакции (6.1):

$$m = 1,28 \cdot 36/40 = 1,15 \text{ кг}$$

где: 36 - масса 2 кмоль  $\text{H}_2\text{O}$ , кг;

40 - масса 1 кмоль  $\text{MgO}$ , кг;

7. Содержание шлама в магниальной смеси:

$$m = 11,09 - (4,74 + 1,15 + 4,73) = 0,47 \text{ кг}$$

где: 11,09 - общее количество реагентов для приготовления магниальной смеси, кг;

4,74 - масса нитрата магния, кг;

1,15 - масса образующейся воды, кг;

4,73 - масса воды в 46% - азотной кислоте, кг;

8. Общая масса продуктов, образующихся по реакции (6.1) составит:

$$m = 11,09 - 0,47 = 10,62 \text{ кг}$$

где: 0,47 - масса шлама, кг;

Результаты расчета материальных потоков стадии приготовления раствора нитрата магния приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 - Материальный баланс стадии приготовления раствора нитрата магния

Приход			Расход		
Наименование сырья	Содержания		Наименование сырья	Содержания	
	в, кг	в, %		в, кг	в, %
1. Брусит	<b>2,33</b>	<b>21,00</b>	1. Магниальная смесь	<b>10,62</b>	<b>95,76</b>
в т.ч.:			в ее составе:		
$\text{MgO}$	1,28	11,54	а) продукты реакции 7.1		
связанной $\text{H}_2\text{O}$	0,72	6,49	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	4,74	42,74
примесей	0,33	2,97	$\text{H}_2\text{O}$	1,15	10,37
2. Азотная кислота 46%-ная	<b>8,76</b>	<b>79,00</b>	б) вода азотной кислоты	4,73	42,65
в т.ч.:			2. Шлам	<b>0,47</b>	<b>4,24</b>
$\text{HNO}_3$ (100%)	4,03	36,34			
$\text{H}_2\text{O}$	4,73	42,65			
<b>Всего</b>	<b>11,09</b>	<b>100</b>	<b>Всего</b>	<b>11,09</b>	<b>100</b>

### Стадия аммонизации

1. Как следует из данных таблицы 6.1, в магниальной смеси массой 10,62 кг содержится 4,74 кг  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . Поэтому в производственной аммиачной селитре улучшенных свойств и состава 16/7/7 масса чистой  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  составит:

$$\text{NH}_4\text{NO}_3, m = 465,11 - 4,74 = 460,37 \text{ кг}$$

2. Отсюда, теоретические расходы аммиака и азотной кислоты на реакцию аммонизации  $\text{NH}_3(\text{г}) + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$  (7.2) составят:

$$100\% \text{ NH}_3, m = 460,37 \cdot 17/80 = 97,83 \text{ кг}$$

$$100\% \text{ HNO}_3, m = 460,37 \cdot 63/80 = 362,54 \text{ кг}$$

где: 17, 63, 80 - молекулярные массы аммиака, азотной кислоты, аммиачной селитры.

3. Практические расходы 100% аммиака с учетом неизбежных потерь в

производстве (105,12 % NH<sub>3</sub>) и азотной кислоты в расчете на 46% составят:

$$100\% \text{ NH}_3, m = 97,83 \cdot 1,0512 = 102,84 \text{ кг}$$

$$46\% \text{ HNO}_3, m = 362,54/0,46 = 788,13 \text{ кг}$$

Здесь содержится воды:

$$\text{H}_2\text{O}, m = 788,13 - 362,54 = 425,59 \text{ кг}$$

4. Таким образом, общая масса реагентов, поступающих в аммонизатор составит:

$$102,84 + (362,54 + 425,59) + 10,62 = 901,59 \text{ кг}$$

где: 102,84 - масса аммиака, кг;

362,54 - масса 100 % азотной кислоты, кг;

425,59 - вода в составе 46% азотной кислоты, кг;

10,62 - масса магниальной смеси, кг;

5. Находим концентрацию аммонизированного раствора:

$$\text{NH}_4\text{NO}_3, C = 102,84 + 326,54 + 4,74 / 901,59 = 52,14\%$$

6. В аммонизаторе аммонизированный раствор за счет тепла реакции (6.2) упаривается до концентрации 64%. В результате образуется соковый пар массы:

$$m = 901,59 \cdot (1 - 52,14/64) = 167,08 \text{ кг}$$

где: 52,14 - концентрация аммиачной селитры, %;

64 - концентрация аммиачной селитры, %;

7. В ходе процесса аммонизации теряется 4,47 % аммиака:

потери NH<sub>3</sub>,  $m = 97,83 \cdot 0,0447 = 4,37 \text{ кг}$

8. Масса раствора концентрации 64% с учетом потерь аммиака и сокового пара составит:

$$64\% \text{ NH}_4\text{NO}_3, m = 901,59 - (167,08 + 4,37) = 730,14 \text{ кг}$$

В ее составе содержатся:

4,74 кг Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, аммиака NH<sub>3</sub>,  $m = 102,84 - (97,83 + 4,37) = 0,64 \text{ кг}$ ,  
воды H<sub>2</sub>O,  $m = 730,14 - (460,37 + 4,74 + 0,64) = 264,39 \text{ кг}$

где: 102,84 - практический расход аммиака, кг;

97,83 - стехиометрический расход аммиака, кг;

4,74 - масса нитрата магния, кг;

460,37 - масса аммиачной селитры, кг;

Результаты расчета материальных потоков стадии аммонизации приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 - Материальный баланс стадии аммонизации

Приход			Расход		
Наименование сырья	Содержания		Наименование сырья	Содержания	
	в, кг	в, %		в, кг	в, %
1. Аммиак (100%)	<b>102,84</b>	<b>11,41</b>	1. Раствор аммиачной селитры 64 % - ная в т.ч.: чист.NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O 2. Соковый пар 3. Потери NH <sub>3</sub>	<b>730,14</b>	<b>80,98</b>
2. Азотная кислота 46%-ная	<b>788,13</b>	<b>87,41</b>			
HNO <sub>3</sub>	362,54	40,21			
H <sub>2</sub> O	425,59	47,20			
3. Магнезиальная смесь	<b>10,62</b>	<b>1,18</b>			
в ее составе:					
а) продукт реакции 7.1					
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,74	0,53			
H <sub>2</sub> O	1,15	0,13			
б) вода азотной кислоты	4,73	0,52			
<b>Всего</b>	<b>901,59</b>	<b>100</b>	<b>Всего</b>	<b>901,59</b>	<b>100</b>

*Стадия первичного упаривания аммонизированного раствора*

1. На выпарную установку аммонизированный раствор поступает с аммонизатора массой 730,14кг, с концентрацией 64% (таблица 6.2), упаривается до концентрации - 71 %. В результате в первичной выпарной установке испаряется вода в виде сокового пара в количестве:

$$m = 730,14 \cdot (1 - 64/71) = 71,98 \text{ кг}$$

2. В процессе выпаривания с конденсатом сокового пара теряется 0,65% NH<sub>3</sub>:

$$m = 97,83 \cdot 0,0065 = 0,64 \text{ кг}$$

где: 97,83 и 0,65% - масса и % потери аммиака на стадии упаривания;

3. Находим массу 71% - ного раствора аммиачной селитры:

$$71\% \text{ NH}_4\text{NO}_3, m = 730,14 - (71,98 + 0,64) = 657,52 \text{ кг}$$

4. Содержание воды в 71% - ном растворе аммиачной селитры:

$$m = 657,52 - (460,37 + 4,74) = 192,41 \text{ кг}$$

Результаты расчета материальных потоков стадии первичного упаривании приведены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 - Материальный баланс стадий первичного упаривания

Приход			Расход					
Наименование сырья	Содержания		Наименование сырья	Содержания				
	в, кг	в, %		в, кг	в, %			
1. Раствор аммиачной селитры 64 % - ная в т.ч.:	<b>730,14</b>	<b>100</b>	1. Раствор аммиачной селитры 71 % - ная в т.ч.: чист.NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O 2. Соковый пар 3. Потери NH <sub>3</sub>	<b>657,52</b>	<b>90,05</b>			
чист.NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>						460,37	63,05	
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>						4,74	0,65	
H <sub>2</sub> O						264,39	36,21	
<b>Всего</b>	<b>730,14</b>	<b>100</b>				<b>Всего</b>	<b>730,14</b>	<b>100</b>

### Стадия смешения

1. Необходимые расходные массы основных реагентов и вспомогательных материалов для стадии смешения на получение 1000 кг целевого продукта состава 16/7/7 составят:

фосфоритной муки,  $m = 1000 \cdot 7/17 = 411,76$  кг

Как показано в разделе 4, п.п 4.1 в данной массе фос. муки 411,76 кг содержится фторапатита 52,09% или 214,49 кг, оксида кремния 20,5% или 84,81 кг, и других минеральных составляющих 27,41% или 112,86 кг.

KCl,  $m = 1000 \cdot 7/62,5 = 112$  кг

FeSO<sub>4</sub>,  $m = 411,76 \cdot 3/1000 = 1,23$  кг

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $m = 997,5 \cdot 0,0104 = 10,354$  кг

2. Таким образом общая масса реагентов в смесителе составит:

смесь,  $m = 657,52 + 411,76 + 112 + 1,23 + 10,354 = 1192,86$  кг

где: 657,52 - масса 71 % -ного раствора аммиачной селитры, кг;

3. Как отмечено в разделе 3, п.п 3.2 данной работы, при температуре 110-130°С аммиачная селитра, подвергается частичному разложению (степень термического разложения порядка 6%) по реакции:



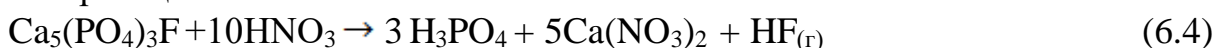
Находим массу термически разложенной NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>,  $m = 460,37 \cdot 0,06 = 27,62$  кг

4. По стехиометрии определяем массы образовавшихся 100% -ных аммиака и азотной кислоты:

100% NH<sub>3</sub>,  $m = 27,62 \cdot 17/80 = 5,87$  кг

100% HNO<sub>3</sub>,  $m = 27,62 \cdot 63/80 = 21,75$  кг

5. Образовавшаяся HNO<sub>3</sub> взаимодействует с фторапатитом фосфоритной муки по реакции:



Расходуется Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F на реакцию,  $m = 21,75 \cdot 504/630 = 17,40$  кг

Остается из общей массы Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F,  $m = 214,49 - 17,40 = 197,09$  кг

При этом по стехиометрии (7.4) образуются:

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,  $m = 21,75 \cdot 294/630 = 10,15$  кг

Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  $m = 21,75 \cdot 820/630 = 28,31$  кг

HF,  $m = 21,75 \cdot 20/630 = 0,69$  кг

6. Вновь образованный аммиак NH<sub>3</sub> вступает в химическое взаимодействие с H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> по реакции:



В результате образуется моноаммонийфосфата в количестве:

NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>,  $m = 10,15 \cdot 115/98 = 11,91$  кг

Масса аммиака, вступающего в реакцию (7.5) по стехиометрии:

NH<sub>3</sub>,  $m = 10,15 \cdot 17/98 = 1,76$  кг

Остается NH<sub>3</sub> в избытке,  $m = 5,87 - 1,76 = 4,11$  кг

7. Образовавшийся по реакции 6.4 фтористый водород HF расходуется на связывание SiO<sub>2</sub> по реакции:





Расход  $\text{SiO}_2$  по стехиометрии (6.6):

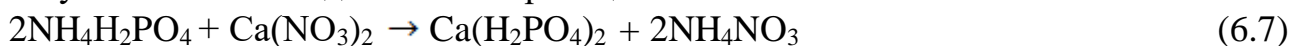
$$\text{SiO}_2, m = 0,69 \cdot 60/80 = 0,52 \text{ кг}$$

$$\text{Избыток массы } \text{SiO}_2, m = 84,41 - 0,52 = 83,89 \text{ кг}$$

$$\text{Образуется } \text{H}_2\text{O}, m = 0,69 \cdot 36/80 = 0,31 \text{ кг}$$

$$\text{Образуется отходящего газа в виде } \text{SiF}_4, m = 0,69 \cdot 104/80 = 0,884 \text{ кг}$$

8. В дальнейшем продукты реакции 6.4 и 6.5 и избыточный аммиак вступают во взаимодействия по реакциям:



В результате образуются продукты в виде  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

$$\text{NH}_4\text{NO}_3, m = 11,91 \cdot 160/230 = 8,29 \text{ кг}$$

$$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, m = 11,91 \cdot 234/230 = 12,12 \text{ кг}$$

Расходуется  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  по стехиометрии (6.7):

$$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, m = 11,91 \cdot 164/230 = 8,49 \text{ кг}$$

$$\text{Остается в избытке } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, m = 28,31 - 8,49 = 19,81 \text{ кг}$$

Расход  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , на реакцию 6.8, равен 12,12 кг. При этом, из него получают продукты в виде  $\text{CaHPO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

$$\text{CaHPO}_4, m = 12,12 \cdot 272/234 = 14,09 \text{ кг}$$

$$\text{NH}_4\text{NO}_3, m = 12,12 \cdot 160/234 = 8,29 \text{ кг}$$

Расходуется  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  по стехиометрии на реакцию (6.8):

$$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, m = 12,12 \cdot 164/230 = 8,49 \text{ кг}$$

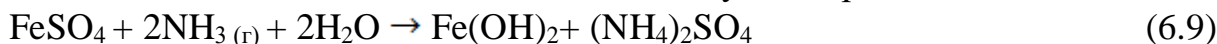
$$\text{Остается в избытке } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, m = 19,81 - 8,49 = 11,31 \text{ кг}$$

Расходуется  $\text{NH}_3$  по стехиометрии на реакцию (6.8):

$$\text{NH}_3, m = 12,12 \cdot 34/234 = 1,76 \text{ кг}$$

$$\text{Остается в избытке } \text{NH}_3, m = 4,11 - 1,76 = 2,35 \text{ кг}$$

9. В смесителе имеют место также нижеследующие реакции:



Количества  $\text{FeSO}_4$ , вступающей в реакцию 7.9, равно 1,23 кг. Из него получают продукты в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

$$\text{Fe}(\text{OH})_2, m = 1,23 \cdot 90/152 = 0,73 \text{ кг}$$

$$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, m = 1,23 \cdot 132/152 = 1,07 \text{ кг}$$

Расходуется  $\text{NH}_3$  по стехиометрии на реакцию (6.9):

$$\text{NH}_3, m = 1,23 \cdot 34/152 = 0,28 \text{ кг}$$

В процесса смешении за счет термического разложения аммиачной селитры теряется  $\text{NH}_3$ :  $m = 2,35 - 0,28 = 2,07 \text{ кг}$

Расходуется  $\text{H}_2\text{O}$  по стехиометрии на реакцию (6.9):

$$\text{H}_2\text{O}, m = 1,23 \cdot 36/152 = 0,29 \text{ кг}$$

Масса  $\text{H}_2\text{O}$ , образовавшейся по реакции 7.6, равна 0,31 кг. Из них на реакцию 6.9 расходуется 0,29 кг. Остаточная масса  $\text{H}_2\text{O}$  составит:

$$\text{H}_2\text{O}, m = 0,31 - 0,29 = 0,02 \text{ кг}$$

Общая масса образованного  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  по реакции 6.9 и вновь добавляемого смеситель  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  составит:

$$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, m = 1,07 + 10,354 = 11,424 \text{ кг}$$

Из данной массы  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  по реакции 7.10 образуются продукты в виде  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :

$$\text{K}_2\text{SO}_4, m = 11,424 \cdot 174/132 = 15,06 \text{ кг}$$

$$\text{NH}_4\text{Cl}, m = 11,424 \cdot 104/132 = 9,00 \text{ кг}$$

Расходуется  $\text{KCl}$  по стехиометрии на реакцию (6.10):

$$\text{KCl}, m = 11,424 \cdot 149/132 = 12,90 \text{ кг}$$

Остается в избытке  $\text{KCl}$ ,  $m = 112 - 12,90 = 99,10 \text{ кг}$

Данная масса  $\text{KCl}$  вступает в реакцию 7.11 с образованием продуктов в виде  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :

$$\text{KNO}_3, m = 99,10 \cdot 101/74,50 = 134,35 \text{ кг}$$

$$\text{NH}_4\text{Cl}, m = 99,10 \cdot 53,5/74,50 = 71,17 \text{ кг}$$

Расходуется  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  по стехиометрии на реакцию (6.11):

$$\text{NH}_4\text{NO}_3, m = 99,10 \cdot 80/74,50 = 106,42 \text{ кг}$$

10. Таким образом, из общей массы 460,38 кг  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  по реакции (6.3) термический разложилась 27,62 кг. По реакциям (6.7) и (6.8) вновь образовались  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  8,29 кг и 8,29 кг. Из общей массы  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  на реакцию 6.11 израсходовано 106,42 кг. Оставшаяся масса  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  составит:

$$\text{NH}_4\text{NO}_3, m = (460,37 - 27,62) + (8,29 + 8,29) - 106,42 = 343,16 \text{ кг}$$

Суммарная масса, образовавшегося по реакциям 6.10 и 6.11  $\text{NH}_4\text{Cl}$  составит:

$$\text{NH}_4\text{Cl}, m = 9,00 + 71,73 = 80,73 \text{ кг}$$

Масса суспензионной смеси с учетом потерь в виде отходящих газов 2,07 кг  $\text{NH}_3$  и 0,884 кг  $\text{SiF}_4$  составит:

$$\text{смесь}, m = 1192,86 - (2,07 + 0,88) = 1189,91 \text{ кг}$$

Отсюда концентрация конечной суспензионной смеси составит:

$$C = (1189,91 - 192,41) / 1189,91 \cdot 100 = 83,83\%$$

где: 1189,91 - масса суспензионной смеси, кг;

192,41 - масса воды содержащейся в составе раствора 71% АС;

В смесителе конечная суспензионная смесь упаривается до концентрации – 85%. В результате испаряется вода в виде пара с массой:

$$\text{H}_2\text{O}, m = 1189,91 \cdot (1 - 83,83/85) = 16,40 \text{ кг}$$

Отсюда, масса 85% - ной концентрации суспензионной смеси составит:

$$\text{смесь}, m = 1189,91 - 16,40 = 1173,51 \text{ кг}$$

в ней содержится воды,  $m = (192,41 + 0,02) - 16,40 = 176,03 \text{ кг}$

где: 0,02 - масса вновь образованной воды, кг;

Результаты расчета материальных потоков стадии смешения приведены в таблице 6.4.

Таблица 6.4 - Материальный баланс стадии смешения

Приход			Расход		
Наименование сырья	Содержания		Наименование сырья	Содержания	
	в, кг	в, %		в, кг	в, %
1. Раствор аммиачной селитры 71 %- ная в т.ч.:	<b>657,52</b>	<b>55,12</b>	1. Суспензионная смесь, 85% в т.ч.:	<b>1173,5</b>	<b>98,38</b>
чист. $\text{NH}_4\text{NO}_3$	460,37	38,60	чист. $\text{NH}_4\text{NO}_3$	343,16	28,75
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	4,74	0,39	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	4,74	0,39
$\text{H}_2\text{O}$	192,41	16,13	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	197,09	16,52
2. Фосфоритная мука в т.ч.:	<b>411,76</b>	<b>34,52</b>	$\text{SiO}_2$	83,89	7,03
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	214,49	17,98	других минеральных составляющих	112,86	9,46
$\text{SiO}_2$	84,41	7,08	$\text{CaHPO}_4$	14,09	1,18
других минеральных составляющих	112,86	9,46	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	11,31	0,95
3. Хлорид калия $\text{KCl}$	<b>112,00</b>	<b>9,39</b>	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	0,73	0,06
4. Сульфат железа $\text{FeSO}_4$	<b>1,23</b>	<b>0,10</b>	$\text{K}_2\text{SO}_4$	15,06	1,26
5. Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	<b>10,354</b>	<b>0,87</b>	$\text{KNO}_3$	134,35	11,26
			$\text{NH}_4\text{Cl}$	80,17	6,72
			$\text{H}_2\text{O}$	176,03	14,76
			вновь обр. $\text{H}_2\text{O}$	0,02	0,002
			2. Отходящие газы в т.ч.:	<b>2,96</b>	<b>0,25</b>
			$\text{NH}_3$	2,076	0,18
			$\text{SiF}_4$	0,884	0,07
			3. Испарившаяся вода	<b>16,40</b>	<b>1,37</b>
<b>Всего</b>	<b>1192,86</b>	<b>100</b>	<b>Всего</b>	<b>1192,86</b>	<b>100</b>

### Стадии грануляции и сушки

1. Суспензионная смесь массы 1173,5 кг поступает в барабан гранулятор БГС с концентрацией 85%, и высушивается до 99,75%. В результате испарится вода в виде пара массы:

$$\text{H}_2\text{O}, m = 1173,5 \cdot (1 - 85/99,75) = 173,5 \text{ кг}$$

2. Отсюда масса готового продукта составит:

$$m = 1173,5 - 173,5 = 1000 \text{ кг}$$

3. Содержание влаги в готовом продукте:  $\text{H}_2\text{O}, m = 1000 \cdot 0,0025 = 2,5 \text{ кг}$

Полученный 1000 кг целевой продукт состава 16/7/7 содержит следующие компоненты:

- Нитрат аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  - 343,16 кг или 34,3%;
- Нитрат калия  $\text{KNO}_3$  - 134,35 или 13,44%;
- Хлорид аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  - 80,17 или 8,02%
- Нитрат кальция  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  - 11,31 кг или 1,13%;
- Сульфат калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$  - 15,06 или 1,51%;
- Дикальцийфосфат  $\text{CaHPO}_4$  - 14,09 кг или 1,41%;

Результаты расчета материальных потоков стадий грануляции и сушки

приведены в таблице 6.5.

Таблица 6.5 - Материальный баланс стадий грануляции и сушки

Приход			Расход				
Наименование сырья	Содержания		Наименование сырья	Содержания			
	в, кг	в, %		в, кг	в, %		
1.Суспензионная смесь, 85%	<b>1173,50</b>	<b>100</b>	1. Высушенный продукт	<b>1000,00</b>	<b>85,22</b>		
в т.ч.:							
чист. NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>			342,91	29,22	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	343,16	29,22
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			4,74	0,40	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,74	0,40
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F			197,09	16,80	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	197,09	16,80
SiO <sub>2</sub>			83,89	7,15	SiO <sub>2</sub>	83,89	7,15
других минеральных составляющих			112,86	9,62	других минеральных составляющих	112,86	9,62
CaHPO <sub>4</sub>			14,09	1,20	CaHPO <sub>4</sub>	14,09	1,20
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			11,31	0,96	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	11,31	0,96
Fe(OH) <sub>2</sub>			0,73	0,06	Fe(OH) <sub>2</sub>	0,73	0,06
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			15,06	1,28	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15,06	1,28
KNO <sub>3</sub>			134,35	11,46	KNO <sub>3</sub>	134,35	11,46
NH <sub>4</sub> Cl			80,17	6,83	NH <sub>4</sub> Cl	80,17	6,83
H <sub>2</sub> O			176,05	15,02	H <sub>2</sub> O	2,50	0,24
<b>Всего</b>			<b>1173,50</b>	<b>100</b>	2. Испарившаяся H <sub>2</sub> O	<b>173,50</b>	<b>14,78</b>
<b>Всего</b>	<b>1173,50</b>	<b>100</b>	<b>Всего</b>	<b>1173,50</b>	<b>100</b>		

Расходные нормы сырья на выпуск 1000 кг аммиачной селитры состава 16/7/7 приведены в таблице 6.7.

Таблица 6.6 - Расходный нормы сырья на выпуск 1000 кг аммиачной селитры состава 16/7/7

№	Наименование сырья	Ед. измерения	Расходные нормы
1	Газообразный аммиак. (100% NH <sub>3</sub> )	кг	102,84
2	Азотная кислота (100% HNO <sub>3</sub> )	кг	366,57
3	Брусит	кг	2,33
4	Фосфоритная мука	кг	411,76
5	Хлористый калий	кг	112,00
6	Железный купорос	кг	1,23
7	Сульфат аммония	кг	10,354

В аналогичной последовательностей выполнены расчеты материальных балансов и расходных норм сырья для производства 1000 кг аммиачной селитры составов N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, равное 13/10; 19/7; 23/5. Результаты расчетов в табличной форме приведены в приложениях 5-7.

### **Выводы по шестому разделу**

Таким образом, в данной части работы разработаны технологические основы и принципиальная технологическая схема принципиально новой технологии, которая позволяет на основе на основе первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты, фосфоритной муки и хлорида калия производить новый удобрительный продукт в виде аммиачной селитры с существенно улучшенными агрохимическими и потребительскими свойствами. Практическая реализация разработанной технологии по сравнению с традиционной технологией производства аммиачной селитры значительно упрощается за счет исключения из последней стадий вторичной выпарки и донейтрализации аммонизированного раствора. При этом, что также важно, в целом производство новых удобрительных композиций, представляющих собой аммиачную селитру улучшенных свойств и повышенной агрохимической ценности, планируется осуществить при соблюдении нормативных режимных показателей стадий аммонизации, первичного упаривания, последующих - грануляции, сушки, классификации, охлаждения и дообработки традиционной схемы производства аммиачной селитры. Применительно к разработанной усовершенствованной технологии производства аммиачной селитры улучшенных свойств и состава выполнены материальные балансовые расчеты, установлены расходные нормы исходных веществ в расчете на 1 т целевых продуктов.

## **7 ОПЫТНО - ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ УСОВЕР - ШЕНСТВОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ**

Данный раздел посвящен описанию результатов опытно - промышленных испытаний усовершенствованной технологии производства аммиачной селитры, разработанной на основе лабораторных исследований, выполненных в условиях ЮКУ имени М. Ауэзова. Как отмечено в разделе 4, п.п 4.1 и 4.2, были получены лабораторные образцы восьми разновидностей аммиачной селитры улучшенных свойств, которые представляли собой стабилизированные удобрительные комплексы с общим содержанием азота, фосфора усвояемого и калия от 23% в минимуме, и до 30% в максимуме. Эти показатели о содержании в полученных образцах удобрений полезных компонентов практически совпадают с содержанием превышают: в аммонизированном суперфосфате (15%), и азота - в сульфате аммония (21%), натриевой селитре (16,4%), аммиачной воде (20,5%), жидких азотных удобрениях (30%). Образцы удобрительных композиций получены в виде мелкодисперсных рассыпчатых порошков от светло-серого до белого цвета, с влажностью в пределах 0,37% - 1,86% и рН порядка 6,50. За время хранения в открытом воздухе в течение нескольких месяцев не проявили склонность к слеживанию и комкованию, сохраняя без изменений, как цвет, так и все первоначальные физико-химические свойства. Все образцы вновь синтезированных азот-фосфорных удобрений легко гранулируются на лабораторных тарельчатых грануляторах, образуя гранулы со средней статической прочностью порядка 6,0 - 10,0 Н/гр.

Опытно-промышленные испытания результатов лабораторных испытаний проводились в условиях АО «КазАзот» на опытной установке действующего производства аммиачной селитры в период 21.05.2019г. по 31.05.2019г.

Опытно-промышленным испытаниям предшествовали организационно-подготовительные работы. В ходе этих работ на АО «КазАзот» в ТО при участии представителей ЮКУ им. М. Ауэзова в лице руководителя д.т.н., профессора Бестерекова У., PhD докторанта Кыдыралиевой А.Д., а также заместителя генерального директора по производству, главного инженера Тарбанова М.О., заместителя главного инженера по производству Жумабекова Д.С., начальника ТО Саменовой Э.А., начальника опытного участка Абрамова С.В. были согласованы нижеследующие мероприятия:

АО «КазАзот»:

- произвести закуп исходных сырьевых материалов - фосфоритной муки, сульфата аммония, хлористого калия, в объеме, достаточном для реализации целевых задач опытно-промышленных испытаний;

- произвести ревизию оборудования опытного участка производства аммиачной селитры, опытный участок обеспечить штатом инженерно-технического персонала;

- на весь период проведения опытных испытаний специалистам ЮКУ им. М. Ауэзова обеспечить доступ к работе на опытной установке и в лаборатории производства аммиачной селитры для выполнения аналитических

исследований качества опытных партий получаемых продуктов на азот, фосфор, калий и на другие сопутствующие составляющие компоненты;

- по мере завершения каждого этапа опытных испытаний обеспечить отправку образцов полученных новых удобрительных продуктов в ЮКУ им. М. Ауэзова.

ЮКУ им. Ауэзова:

- опытные испытания обеспечить необходимым набором химреактивов, методических указаний и ГОСТ-ов;

- выполнить натурные исследования состава и свойств новых удобрительных продуктов, обобщить результаты опытно-промышленных испытаний.

От АО «КазАзот» на опытной установке при проведении опытно - промышленных испытаний были задействованы: начальник опытной установки Абрамов С.В., аппаратчики шестого разряда Аскеров П., Сали К. От ЮКУ им. М. Ауэзова в опытно-промышленных испытаниях принимали участие: руководитель, д.т.н., профессор Бестереков У., PhD докторант Кыдыралиева А.Д., специалист средней квалификации Холощенко Л.Х.

### **7.1 Технологическая схема и описание опытного участка производства аммиачной селитры АО «КазАзот»**

Технологическая схема опытной установки АО «КазАзот» приведена на рисунке 7.1. Опытный участок производства аммиачной селитры состоит из следующих узлов:

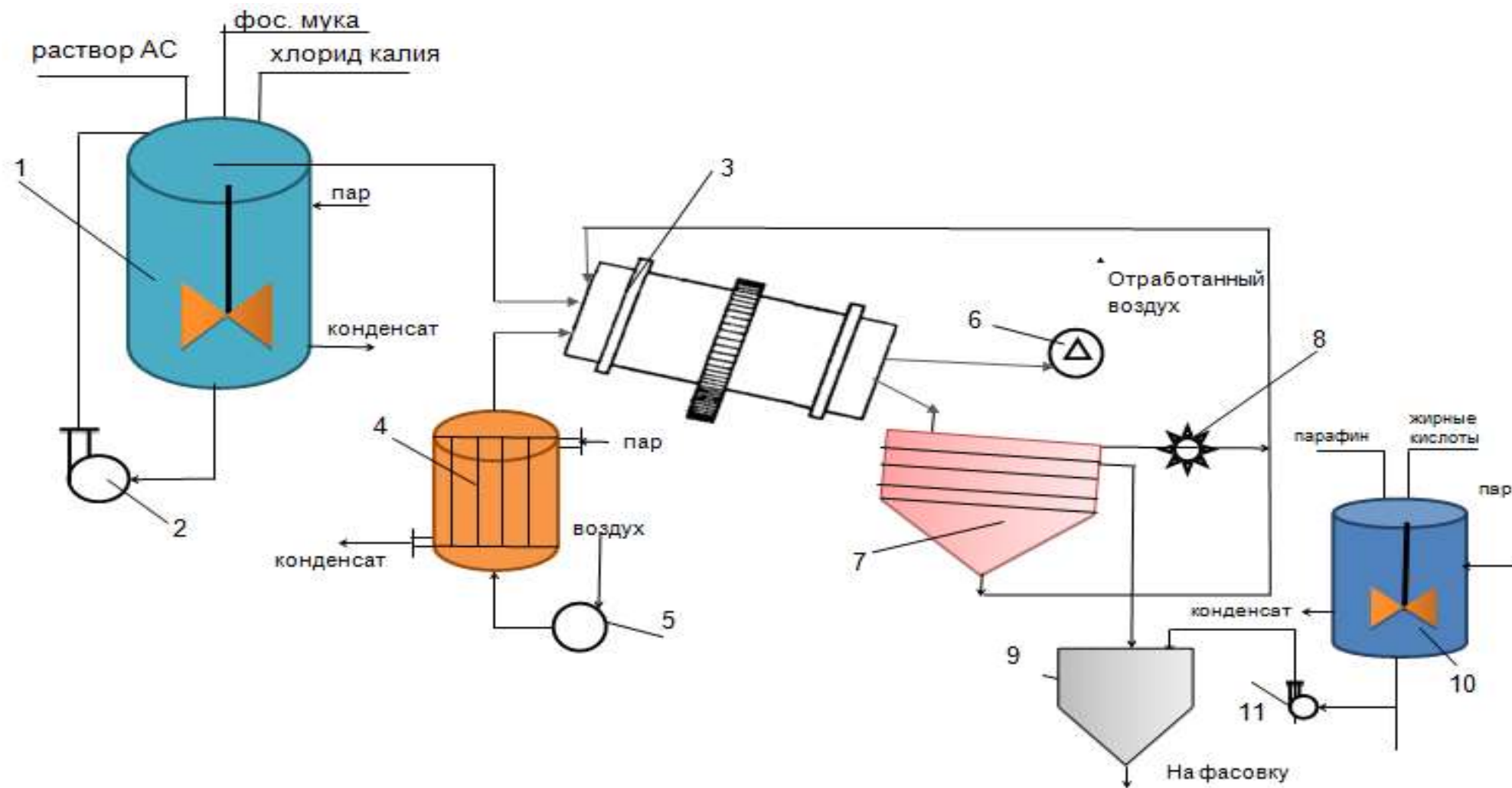
- узел приготовления суспензионной смеси;
- узел грануляции, отсева и дробления;
- узел приготовления модифицирующих добавок.

Узел приготовления суспензионной смеси состоит из смесителя 1, снабженного мешалкой, насоса 2 с линиями циркуляции суспензионной смеси по смесителю 1, и подачи суспензионной смеси в гранулятор 3.

Узел грануляции состоит из гранулятора 3, калорифера 4 и вентиляторов 5,6, виброситы 7, дробилки 8, бункера готового продукта 9.

Узел приготовления модифицирующих добавок состоит из реактора 10 и насоса 11 с линиями подачи жирных кислот и парафина в реактор приготовления модифицирующих добавок 10 и с линией подачи модифицирующей смеси из реактора 10 в бункер готового продукта 9.





**Рисунок 7.1 - Технологическая схема опытной установки.**

1-смеситель, 2,11- насосы, 3- гранулятор, 4- калорифер, 5,6 - вентиляторы, 7 - вибросито, 8 - дробилка, 9 - бункер готового продукта, 10- реактор для приготовления смеси жирных кислот и парафина.



Основными аппаратами опытного участка производства аммиачной селитры являются:

- смеситель приготовления суспензионной смеси из раствора аммиачной селитры и композиционных добавок - фосфоритной муки, хлорида калия и других веществ, представляющий собой снабженный мешалкой типовой цилиндрический резервуар с паровой рубашкой. Рабочая емкость реактора 1,5 м<sup>3</sup>.

- гранулятор, представляющий собой наклонно установленный полый барабан с длиной 2м, диаметром 800 мм, который в установленном рабочем режиме вращается вокруг оси с частотой 50 об/мин.

- бункер готового продукта, емкость прямоугольной формы с коническим дном. Вместимость - 1,5м<sup>3</sup>.

- вибросито и дробилка индивидуального изготовления, предназначены для отсева продукции на фракции 1-4 мм, более 4 мм, менее 1мм и для дробления фракции более 4 мм.

- реактор для приготовления раствора антислеживателя. Цилиндрическая емкость. V- 2 м<sup>3</sup>

В условиях опытной отработки разработанного технологического решения исходная суспензионная смесь требуемого качества и состава готовилась на основе первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты концентрации не выше 71% производства АО «КазАзот», путем добавления в него расчетных масс фосфоритной муки производства ТОО «Темир Сервис», калиевой соли - хлорида калия и дополнительных минеральных добавок - сульфатов аммония и железа.

В результате упаривания суспензионной смеси, ее последующей сушки, грануляции, охлаждения и классификации получали целевые продукты в виде образцов удобрильной аммиачной селитры улучшенных характеристик с требуемым соотношением питательных веществ в их составе [130,134].

Подготовка и проведение опытно-промышленных испытаний проводились в нижеследующей последовательности:

- постановке каждой серии опытно - промышленных испытаний предшествовал выбор соответствующей композиционной добавки к первично упаренному аммонизированному раствору азотной кислоты, расчетное определение ее расходной нормы в зависимости от объема и концентрации раствора аммиачной селитры;

- прогревание смесителя для приготовления суспензионной смеси на основе первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты и композиционной добавки до режимного температурного показателя, включение в работу мешалки смесителя;

- прием в смеситель для приготовления суспензионной смеси первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты требуемого объема, заданной концентрации и температуры, включение в работу циркуляционного насоса смесителя;

- в режиме перемешивания и циркуляции первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты добавление в него расчетной

массы композиционной добавки, получение суспензионной смеси требуемой концентрации, ее упаривание, отбор пробы на анализ;

- подача упаренной суспензионной смеси на форсунку гранулятора, распыление ее на ретурный экран в грануляторе;

- сушка упаренной суспензионной смеси, грануляция продукта в грануляторе в прямоточном потоке сушильного агента;

- подача гранулированного продукта в вибросито, разделение гранул по фракциям, измельчение крупных фракций гранул, их повторное использование вместе с мелкой фракцией гранул в качестве ретура, сбор производственных фракций гранул в сборнике готового продукта, их кондиционирование, фасовка и отбор на анализ;

- остановка смесителя для приготовления суспензионной смеси, гранулятора, вибросита, промывка гранулятора;

- анализ продукта на азот,  $P_2O_{5\text{общ}}$ ,  $P_2O_{5\text{усв}}$ ,  $K_2O$ , рН, на содержание влаги, прочность, оформление результатов анализа в виде таблиц и графиков, их обобщение.

При проведении опытно-промышленных испытаний на опытном участке производства аммиачной селитры были соблюдены нижеследующие технологические режимные параметры проведения процесса:

- давление пара, подаваемого в рубашку смесителя для приготовления суспензионной смеси, 2-6 кг/см<sup>2</sup>;

- температура предварительного прогрева смесителя для приготовления суспензионной смеси, 110-120°С;

- концентрация и температура исходного первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты на входе в смеситель для приготовления суспензионной смеси - 64-71%, 110-130°С;

- объем исходного первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты, принимаемого в смеситель для приготовления суспензионной смеси - 100 -200 л;

- масса загружаемой в смеситель композиционной минеральной добавки - Фос.муки - 60,53÷224кг,  $FeSO_4$  - 0,31÷0,64кг,  $KCl$  - 31÷32,85кг,  $(NH_4)_2SO_4$  - 3,07÷5,43кг (в зависимости от задач опытных испытаний);

- продолжительность упаривания смеси первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты и композиционной добавки в смесителе - 20-40 минут;

- концентрация и температура упаренной суспензионной смеси в смесителе 80-85% и 120-130°С;

- расход упаренной суспензионной смеси через форсунки гранулятора - 0,8-3,0 л/мин;

- давление воздуха на распыление упаренной суспензионной смеси через форсунки гранулятора 3-4 кг/см<sup>2</sup>;

- диаметр производственной фракции гранул готового продукта 2-4 мм;

- температура производственной фракции гранул продукта на выходе из гранулятора 80°С;

- температура производной фракции гранул продукта в сборнике готовой продукции 40-50°C.

## 7.2 Результаты опытно - промышленных испытаний усовершенствованной технологии производства аммиачной селитры

В результате опытно - промышленных испытаний разработанной технологии получены опытные партии целевых продуктов, представляющих азот-фосфор и азот-фосфор-калий содержащую аммиачную селитру с улучшенными характеристиками составов 16:7:7 и 23:5; 21:6; 19:7; 13:10. Результаты анализов и обобщений, выполненных применительно каждой серии опытных испытаний приведены в таблицах 8.1-8.14, а акты опытно-промышленных испытаний - в приложениях 8-12.



*Опыт по получению аммиачной селитры улучшенных характеристик состава 16:7:7*

Результаты опытно - промышленных испытаний по получению опытной партии аммиачной селитры состава 16:7:7 приведены в таблицах 7.1, 7.2. Вариант 1 (без сульфата аммония). Выход продукта опытной партии составил 300,40 кг

Таблица 7.1 - Сведения о расходных нормах исходных веществ

V раствора NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	C (NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> )	Масса (ФМ)	Масса (FeSO <sub>4</sub> )	Масса (KCl)
155 л	71 %	115кг	0,32кг	31кг

Таблица 7.2 - Результаты анализа состава и свойств целевого продукта

Результаты / Показатели	N, %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (общ), %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (усв), %	K <sub>2</sub> O, %	pH	Влага, %	Прочность, Н/гр
Расчетные	16,47	6,72	-	6,67	-	0,15	-
По анализу	17,00	6,00	5,25	-	6,5	2,64	91,6

Результаты опытно - промышленных испытаний по получению опытной партии аммиачной селитры состава 16:7:7 приведены в таблицах 7.3, 7.4. Вариант 2 (с сульфатом аммония). Выход продукта опытной партии составил 312,65 кг

Таблица 7.3 - Сведения о расходных нормах исходных веществ

V раствора NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	C раствора NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Масса (ФМ)	Масса (FeSO <sub>4</sub> )	Масса (KCl)	Масса (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ожидаемое соотношение N:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :K <sub>2</sub> O
155 л	71 %	121кг	0,32кг	32,85кг	4,41 кг	16:7:7

Таблица 7.4 - Результаты анализа состава и свойств целевого продукта

Результаты Показатели	N, %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (общ), %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (усв), %	K <sub>2</sub> O, %	pH	Влага, %	Прочность, Н/гр
Расчетные	16,00	6,90	-	6,90	-	0,15	-
По анализу	15,96	6,75	6,00	-	6,13	0,25	96,5

*Опыт по получению аммиачной селитры улучшенных характеристик состава 23:5*

Вариант 1 (без сульфата аммония).

Исходные данные для получения аммиачной селитры состава 23:5 приведены в таблице 7.5.

Таблица 7.5 - Сведения о расходных нормах исходных веществ

V раствора NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	C раствора NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Масса (ФМ)	Ожидаемое соотношение N:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
211 л	71 %	100 кг	23:5

Выход продукта опытной партии составил 309,73 кг.

Результаты анализа состава и свойств, полученного продукта, приведены в таблице 7.6.

Таблица 7.6 - Результаты анализа состава и свойств целевого продукта

Результаты Показатели	N, %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (общ), %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (усв),%	pH	Влага, %	Прочность, Н/гр
Расчетные	22,39	5,39	-	-	0,15	-
По анализу	23,80	4,87	4,5	6,47	0,28	12,15

Вариант 2 (с сульфатом аммония).

Исходные данные для получения аммиачной селитры улучшенных характеристик состава 23:5 приведены в таблице 7.7.

Таблица 7.7 - Сведения о расходных нормах исходных веществ

V раствора NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	C раствора NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Масса (ФМ)	Масса (FeSO <sub>4</sub> )	Масса (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ожидаемое соотношение N:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
155 л	71 %	60,53кг	0,61кг	3,07кг	23:5

Выход продукта опытной партии составил 218,28 кг. Результаты анализа состава и свойств, полученного продукта, приведены в таблице 7.8.

Таблица 7.8 - Результаты анализа состава и свойств целевого продукта

Результаты Показатели	N, %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (общ), %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (усв), %	pH	Влага, %	Прочность, Н/гр
Расчетные	23,0	5,0	-	-	0,15	-
По анализу	22,88	4,97	4,5	6,47	0,20	8,08

*Опыт по получению аммиачной селитры улучшенных характеристик состава 21:6.*

Исходные данные для получения аммиачной селитры состава 21:6 приведены в таблице 7.9.

Таблица 7.9 - Сведения о расходных нормах исходных веществ

V раствора NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	C раствора NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Масса (ФМ)	Ожидаемое соотношение N:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
155 л	71 %	224 кг	21:6

Таблица 7.10 - Результаты анализа состава и свойств целевого продукта

Результаты Показатели	N, %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (общ), %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (усв), %	pH	Влага, %	Прочность, Н/гр
Расчетные	21	6	-	-	0,1	-
По анализу	22,1	5,84	4,54	6,30	1,04	8,5

Выход продукта опытной партии составил 378,07кг. Результаты анализа состава и свойств, полученного продукта, приведены в таблице 8.10.

*Опыт по получению аммиачной селитры улучшенных характеристик состава 19:7*

Исходные данные для получения аммиачной селитры состава 19:7 приведены в таблице 7.11.

Таблица 7.11 - Сведения о расходных нормах исходных веществ

V раствора NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	C раствора NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Масса (ФМ)	Масса (FeSO <sub>4</sub> )	Масса (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ожидаемое соотношение N:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
155 л	71 %	102кг	0,306кг	3,71кг	19:7

Выход продукта опытной партии составил 260,30 кг. Результаты анализа состава и свойств, полученного продукта, приведены в таблице 7.12.

Таблица 7.12 - Результаты анализа состава и свойств целевого продукта

Результаты / Показатели	N, %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (общ), %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (усв), %	pH	Влага, %	Прочность, Н/гр
Расчетные	19	10	-	-	0,6	-
По анализу	18	6,71	6,6	6,27	1,21	8,06

*Опыт по получению аммиачной селитры улучшенных характеристик состава 13:10*

Исходные данные для получения аммиачной селитры 13:10 приведены в таблице 7.13.

Таблица 7.13 - Сведения о расходных нормах исходных веществ

V раствора NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	C раствора NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Масса (ФМ)	Масса (FeSO <sub>4</sub> )	Масса (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ожидаемое соотношение N:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
155 л	71 %	212,8кг	0,64кг	5,43кг	13:10

Выход продукта опытной партии составил 372,94кг. Результаты анализа состава и свойств, полученного продукта, приведены в таблице 8.14.

Таблица 7.14 - Результаты анализа состава и свойств целевого продукта

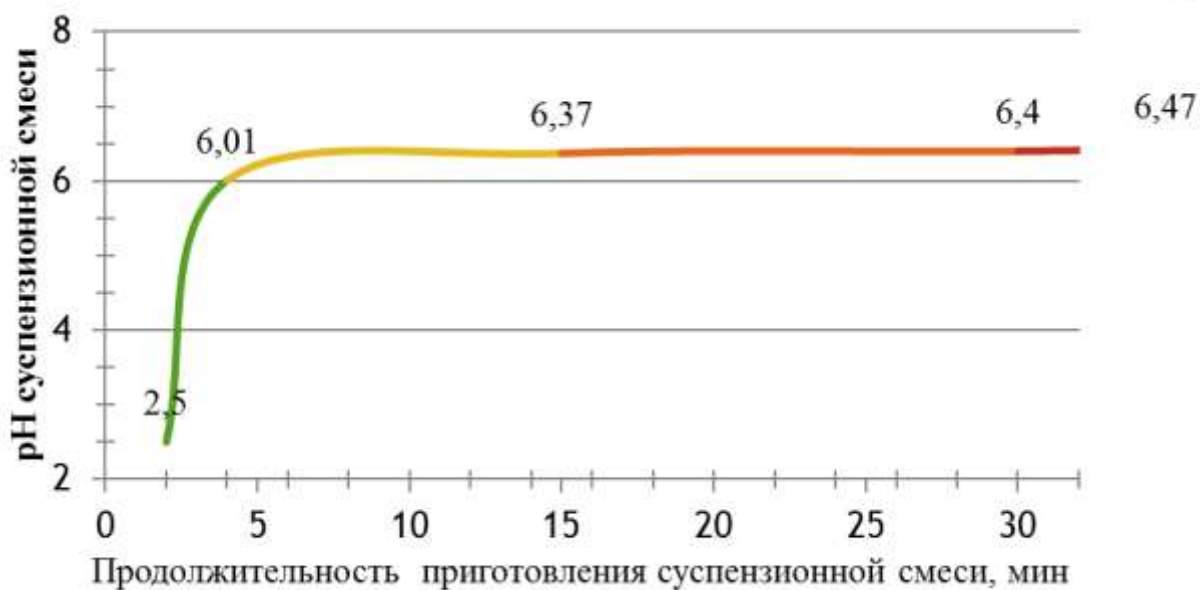
Результаты / Показатели	N, %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (общ), %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (усв), %	pH	Влага, %	Прочность, Н/гр
Расчетные	13	10	-	-	0,8	-
По анализу	13,1	9,8	7,08	6,4	1,06	8,7



Во всех случаях в условиях проведения опытно-промышленных испытаний разработанной технологии постоянно проводился контроль pH суспензионной смеси в смесителе. При этом каждый раз о готовности суспензионной смеси к дальнейшей обработке - подаче в гранулятор судили по конечному значению pH 6,2 - 6,3, что свидетельствовал о выходе процесса смешения раствора

аммиачной селитры и композиционной добавки на равновесный режим, и это достигался по истечении времени порядка 5 минут (рисунок 7.2)

Из данных рисунка 7.2 следует, что получаемые по разработанной технологии новые удобриельные составы, в отличие от аммиачной селитры, производимой по традиционной технологии, не будут обладать нежелательными ярко выраженными кислотными свойствами. Более того, как следует из данных таблиц 7.2 - 7.14 практически во всех случаях, получаемые при этом продукты имеют комплексный состав, отличаются улучшенными агрохимическими и потребительскими показателями, проявляют нормативные физико-химические свойства. Следовательно, можно считать, что полученные



при этом результаты представляют собой важной прикладной значимости новые технологические достижения.

Рисунок 7.2- Изменение pH суспензионной смеси во времени

На основе вышеприведенных сведений о результатах опытно-промышленных испытаний усовершенствованной технологии получения аммиачной селитры можно сделать нижеследующее обобщенное заключение;

- технологические решения, разработанные в ЮКУ имени М. Ауезова в лабораторных условиях по получению на основе первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты и минеральных композиционных добавок новых удобриельных составов, представляющих собой аммиачную селитру улучшенного состава и агрохимических свойств достаточно полноценно подтверждаются результатами натурных испытаний, выполненных в условиях АО «КазАзот» на опытной базе действующего производства аммиачной селитры;

По результатам опытно - промышленных испытаний составлены 5 актов опытных испытаний, а также Протокол о намерениях внедрения результатов НИР в производство (Приложения 8-13).

### **7.3 Экономическая эффективность производства аммиачной селитры улучшенного состава и свойств**

Производство аммиачной селитры улучшенного состава и свойств по разработанной усовершенствованной технологии в отличие от традиционной технологии позволяет существенно улучшить технико-экономические показатели производства в целом, так как в последней предусмотрено полное исключение стадии донейтрализации и вторичного упаривание аммонизированного раствора.

Экономическая эффективность производства аммиачной селитры улучшенного состава и свойств определена как результат сравнительного анализа себестоимости 1 тонны аммиачной селитры, производимой по традиционной технологии и 1 тонны аммиачной селитры улучшенного состава и свойств составов  $N/P_2O_5$  и  $N/P_2O_5/K_2O$  13/10; 19/7; 21/6; 23/5 и 16/7/7, полученных по разработанной технологии. Себестоимостные показатели аммиачной селитры были приняты по практическим данным действующего в городе Актау в составе АО «КазАзот» производства на 2019-2020 гг. В основе установления себестоимостных показателей опытных образцов аммиачной селитры улучшенного состава и свойств были использованы результаты материальных балансовых расчетов, выполненных по результатам лабораторных и опытно-промышленных испытаний разработанной технологии. При этом, в обеих случаях расходные нормы вспомогательных материалов, общей электроэнергии, воды технической, воды морской, а также фонда оплаты труда, накладных и прочих расходов на единицу производимых продукции как по традиционной, так и по разработанной технологии приняты одинаковыми, так как аммиачную селитру улучшенного состава и свойств всех разновидностей планируется производить на имеющейся базе производства аммиачной селитры по традиционной технологии с соблюдением штатного расписания работающих и нормативных требований по прочим расходам и цеховым затратам [200-202].

В таблицах 7.15 и 7.16, а также в приложениях 14-16 приведены результаты расчетов себестоимостных показателей 1 тонны целевого продукта действующего в составе АО «КазАзот» производства аммиачной селитры и аммиачной селитры, улучшенного состава и свойств четырех производственных образцов.

Сравнительный анализ результатов таблиц 7.15 и 7.16, а также данных, приведенных в приложениях 14, 15 показывает, что образцы аммиачной селитры улучшенного характеристик составов  $N/P_2O_5$  13/10, 19/7, 23/5 по сравнению с аммиачной селитрой, производимой по традиционной технологии выпускаются по существенно заниженной себестоимости. Во всех случаях, данный результат главным образом является следствием снижения расходных показателей основных сырьевых материалов - азотной кислоты и аммиака, а также пара и дополнительного аммиака для технологических нужд из-за исключения стадии донейтрализации и второй ступени выпарки из технологической схемы производства аммиачной селитры улучшенного состава и свойств.



Таблица 7.15 - Калькуляция себестоимости 1 тонны аммиачной селитры, выпускаемой на ТОО «КазАзот»

Наименование статей расхода	Обозначение документ на сырья	Ед. измерения	Расход на единицу продукции		
			Количество, тонна	Цена, тг	Сумма, тг
1. Сырье и материалов			<b>24 567,32</b>		
В том числе:					
Аммиак	ГОСТ 6221-90	тн.	0,266	28 196,49	7 488,98
Азотная кислота	ТУ 663 РК 07623224-03 -97	тн.	0,895	15 789,16	14 069,88
Брусит	ТУ-1517-001-59074732-05	тн.	0,005	89 674,34	429,54
Вспомогательные материалы			тн.	1,000	2 578,92
2. Энергозатраты			<b>3 482,61</b>		
В том числе: Электроэнергия со стороны		кВт/ч	116,36	12,12	1 410,27
Электроэнергия собственная		кВт/ч	6,40	5,35	34,21
вода техническая		м <sup>3</sup>	0,1895	81,97	15,53
вода морская		м <sup>3</sup>	169,799	1,19	202,06
Пар		Гкал	0,80	2 275,00	1820,00
3. Фонд оплаты труда			<b>895,39</b>		
Зарплата персонала		тн.	1,00	895,39	895,39
4. Накладные и прочие			<b>4 442,24</b>		
Накладные и прочие		тн.	1,00	4 442,24	4 442,24
Себестоимость производства			тн.	1,00	<b>33 387,56</b>

Таблица 7.16 - Калькуляция себестоимости 1 тонны аммиачной селитры улучшенных характеристик состава N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, равное 19/7

Наименование статей расхода	Обозначение НТД и на подготовку сырья	Ед. измерения	Расход на единицу продукции		
			Количество, тонна	Цена, тг	Сумма, тг
1. Сырье и материалов			<b>21 315,60</b>		
В том числе:					
Аммиак 100%	ГОСТ 6221-90	тн.	0,122	28 196,49	3 439,97
Азотная кислота 100%	ТУ 663 РК 07623224-03 -97	тн.	0,435	15 789,16	6 868,28
Брусит	ТУ-1517-001-59074732-05	тн.	0,0027	89 674,34	212,12
Фосфоритная мука	ФМ-2 СТ.ТОО 930640000252-01-2011	тн.	0,4117	16 420,00	6 760,11
Железный купорос	ГОСТ 6981-94	тн.	0,0012	144 000	172,80
Сульфат аммония	ГОСТ 9097-82	тн.	0,023	55 800,00	1 283,40
Вспомогательные материалы			тн.	1,000	2 578,92
2. Энергозатраты			<b>2 981,57</b>		
В том числе: Электроэнергия со стороны		кВт/ч	116,36	12,12	1 410,27
Электроэнергия собственная		кВт/ч	6,40	5,35	34,21
вода техническая		м <sup>3</sup>	0,1895	81,97	15,53

вода морская	м <sup>3</sup>	169,799	1,19	202,06
Пар	Гкал	0,58	2 275,00	1 319,50
3. Фонд оплаты труда				<b>895,39</b>
Зарплата персонала	тн.	1,00	895,39	895,39
4. Накладные и прочие				<b>4 442,24</b>
Накладные и прочие	тн.	1,00	4 442,24	4 442,24
Себестоимость производства	тн.	1,00		<b>29 634,80</b>

При этом, как следует из нижеследующего примера, представляющего собой нормативный показатель действующего производства аммиачной селитры в расчете на 1 тонну готового продукта, в результате работы второй ступени выпарной установки при упаривании аммонизированного раствора концентрации 71% до конечной концентрации 95% масса упаренной воды составит 390 кг. Количества тепла, необходимого для упаривания данной массы воды составит:  $390 \cdot 2684 = 1047$  МДж или 0,250 Гкал. Где 2684-энтальпия испарения водяного пара, МДж/кг. Таким образом, только лишь поэтому себестоимость 1 тонны аммиачной селитры улучшенных свойств снижается на  $0,250 \cdot 2275 = 569$  тг/т. Где 2275 тг цена 1,0 Гкал пара. В результате, ожидаемая от этого годовая прибыль в расчете на реальную годовую производительность действующего производства аммиачной селитры составит  $323000 \cdot 569 = 184$  млн.тг/год. Где: 323000 т/год – годовая производительность по аммиачной селитре АО «КазАзот» на 2019 календарный год.

С использованием практических данных по себестоимости и рыночной цены 1 т производственной аммиачной селитры АО «КазАзот» и на основе данных таблиц 7.15, 7.16 выполнен расчет ожидаемого объема годовой прибыли:

- для производства аммиачной селитры АО «КазАзот»

$$(71\,441,00 - 33\,387,56) \cdot 323\,000 \cdot 0,7 = 8\,603 \text{ млн тг/год}$$

- для производства аммиачной селитры улучшенных характеристик состава N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, равное 19/7

$$(71\,441,00 - 29\,634,80) \cdot 323\,000 \cdot 0,7 = 9\,452 \text{ млн тг/год}$$

где: 71 411 - реализационная цена 1 тонны производственной АС, тг;

0,7 - действительная доля годовой прибыли с учетом 30%-ного налога на прибыль и прочих налоговых платежей [201,202].

Как видно, из выше приведенного расчета, годовая прибыль производства возрастает до 2,0 млрд тг. Отсюда также следует, что ожидаемый экономический эффект от выпуска данного образца аммиачной селитры улучшенных характеристик по сравнению с годовым экономическим эффектом действующего производства аммиачной селитры традиционным способом возрастает на:

$$\begin{aligned} &\text{для состава N/P}_2\text{O}_5, \text{ равное 19/7} \\ &(9\,452 - 8\,603) / 9\,452 \cdot 100 = 8,98\% \end{aligned}$$

Аналогичные расчеты, выполненные применительно к другим образцам аммиачной селитры улучшенных характеристик показали, что в результате

перевода традиционной технологии производства аммиачной селитры на работу по разработанной усовершенствованной технологии, ожидаемый годовой экономический эффект производства, в зависимости от состава выпускаемых новых удобрительных композиций, увеличивается в пределах от 3,61 до 8,98%.

#### **7.4 Практические рекомендации по модернизации традиционной технологии производства аммиачной селитры, их ТЭО**

На основании анализа и обобщений результатов опытно-промышленных испытаний предлагается усовершенствовать действующую традиционную технологическую схему производства аммиачной селитры нижеследующим образом:

- производство аммиачной селитры в целом или его отдельные нитки перевести на производство на основе первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты новых удобрительных композиций, представляющих собой аммиачную селитру улучшенных агрохимических и потребительских показателей, путем исключения из традиционной технологической схемы производства аммиачной селитры стадии донейтрализации и вторичной выпарки и замены последней на новый элемент технологии - узел подкрепления первично упаренного по аммиачной селитре до концентрации 64%-71% аммонизированного раствора до конечной концентрации 80%-85% по смеси аммиачной селитры и композиционных добавок - фосфоритной муки, хлорида калия и других минеральных веществ, в составе которых содержатся новые питательные элементы-фосфор, калий и др.;

- в составе нового элемента усовершенствованной технологии производства аммиачной селитры предусмотреть три емкости с паровой рубашкой и с мешалками. В первые два из них, которые могут быть задействованы как параллельно, так и последовательно, подаются аммонизированные растворы азотной кислоты после первичной выпарки. Сюда же, для получения суспензионной смеси, дозируется одна композиционная добавка или их смесь в расчетных массовых количествах, необходимых для обеспечения требуемого соотношения питательных элементов в готовом удобрительном продукте. Третья емкость представляет собой накопитель суспензионной смеси концентрации 80%-85% и служит в качестве стабилизационного расходного резервуара. В емкостях температура растворов поддерживается не ниже 110°C-130°C, что обеспечивается греющим паром, подаваемым в их рубашки, в них также предусматривается вынужденная внешняя циркуляция рабочих смесей. При учете проектной мощности действующего производства аммиачной селитры, емкости должны иметь следующие характеристики:  $V_{\text{емкостей}1,2} = 20 \text{ м}^3$ ,  $H_{\text{емкостей}1,2} = 4\text{м}$ ,  $D_{\text{емкостей}1,2} = 2,5\text{м}$ ;  $V_{\text{емкости}3} = 30 \text{ м}^3$ ,  $H_{\text{емкости}3} = 4,6\text{м}$ ,  $D_{\text{емкости}3} = 3\text{м}$ . Материал емкостей, систем трубопроводов, арматуры и крепежа - нержавеющая сталь.

- суспензионная смесь концентрации 80%-85% и температуры 110°C-130°C из расходного резервуара далее направляется на стадии грануляция, сушка, классификация, охлаждение, кондиционирование и фасовка. При этом, в

отличие от традиционного варианта схемы производства аммиачной селитры, суспензионная смесь в головной части гранулятора сушится, в дальнейшем в нем же гранулируется до нормативных качественных показателей и направляется на дальнейшую обработку по традиционной технологии производства аммиачной селитры до получения конечного целевого продукта, представляющего собой аммиачную селитру улучшенного состава и свойств.

Предлагаемая технологическая схема получения аммиачной селитры с улучшенными характеристиками приведена на рисунке 7.3. Согласно этой схеме, процесс производства новых видов аммиачной селитры улучшенного состава и свойств осуществляется в нижеследующем порядке. Азотная кислота (с температурой  $\sim 50^{\circ}\text{C}$ ) и аммиак (температурой  $\sim 50-70^{\circ}\text{C}$ ) подаются в аммонизатор САИ 1. В САИ происходит процесс нейтрализации азотной кислоты газообразным аммиаком. Оттуда аммонизированный раствор азотной кислоты концентрации 53-64% поступает в напорный бак 2, из которого насосом 3 подается в выпарной аппарат первой ступени 4. Проходя по трубкам греющих камер выпарного аппарата, аммонизированный раствор азотной кислоты нагревается до температуры  $110-120^{\circ}\text{C}$  и на выходе концентрация его достигает 71%. При упаривании данного раствора в выпарном аппарате первой ступени происходит частичное разложение аммиачной селитры с выделением аммиака в газовую фазу. Первично упаренный аммонизированный раствор азотной кислоты из выпарного аппарата первой ступени 4 поступает в емкость смеситель 5, в которую из бункера 6 через дозатор 7 вводится композиционная добавка (с различными соотношениями фосфоритной муки, хлорида калия и сульфата аммония, а также возвратной пыли). В емкости 5 первично упаренный аммонизированный раствор азотной кислоты смешивается с композиционной добавкой с образованием суспензионной смеси концентрации 80-85%. Температура в емкости 6 поддерживается в пределах  $120-130^{\circ}\text{C}$  греющим паром, подаваемым в ее рубашку. Суспензионная смесь из емкости 5 насосами 8 подается в сборник суспензионной смеси 9, который снабжен мешалкой, паровой рубашкой. Температура раствора в сборнике 9,  $120-130^{\circ}\text{C}$ . Суспензионная смесь из сборника 9 насосом 10 перекачивается на форсунку барабанного гранулятора 11. Для распыления данной смеси на форсунках применяется осушенный воздух с давлением 3-5 атм. Распыленная суспензионная смесь попадает в головную часть гранулятора на завесу гранулированного материала, который поступает в виде внешнего и внутреннего ретура в зону грануляции барабана- гранулятора. Перемещение продукта в барабане идет за счет его вращения вокруг своей оси со скоростью 4 об/мин и наклона под углом  $3^{\circ}$  к горизонту и прямоточной подачи сушильного агента. Влажные гранулы, перемещаясь по гранулятору, высушиваются в потоке подогретого сушильного агента, поступающего из теплообменника 12. Температура сушильного агента на входе в гранулятор не более  $130-140^{\circ}\text{C}$ , на выходе  $80-90^{\circ}\text{C}$ , скорость 1,8-2 м/с. Содержание влаги в гранулах на выходе из БГС составляет 0,5-1,0%. Из барабана гранулированный продукт элеватором 13 подается в классификатор 14. Фракция гранул размером более 4 мм подается на молотковую дробилку 15 и после дробления, в качестве «внешнего» ретура,

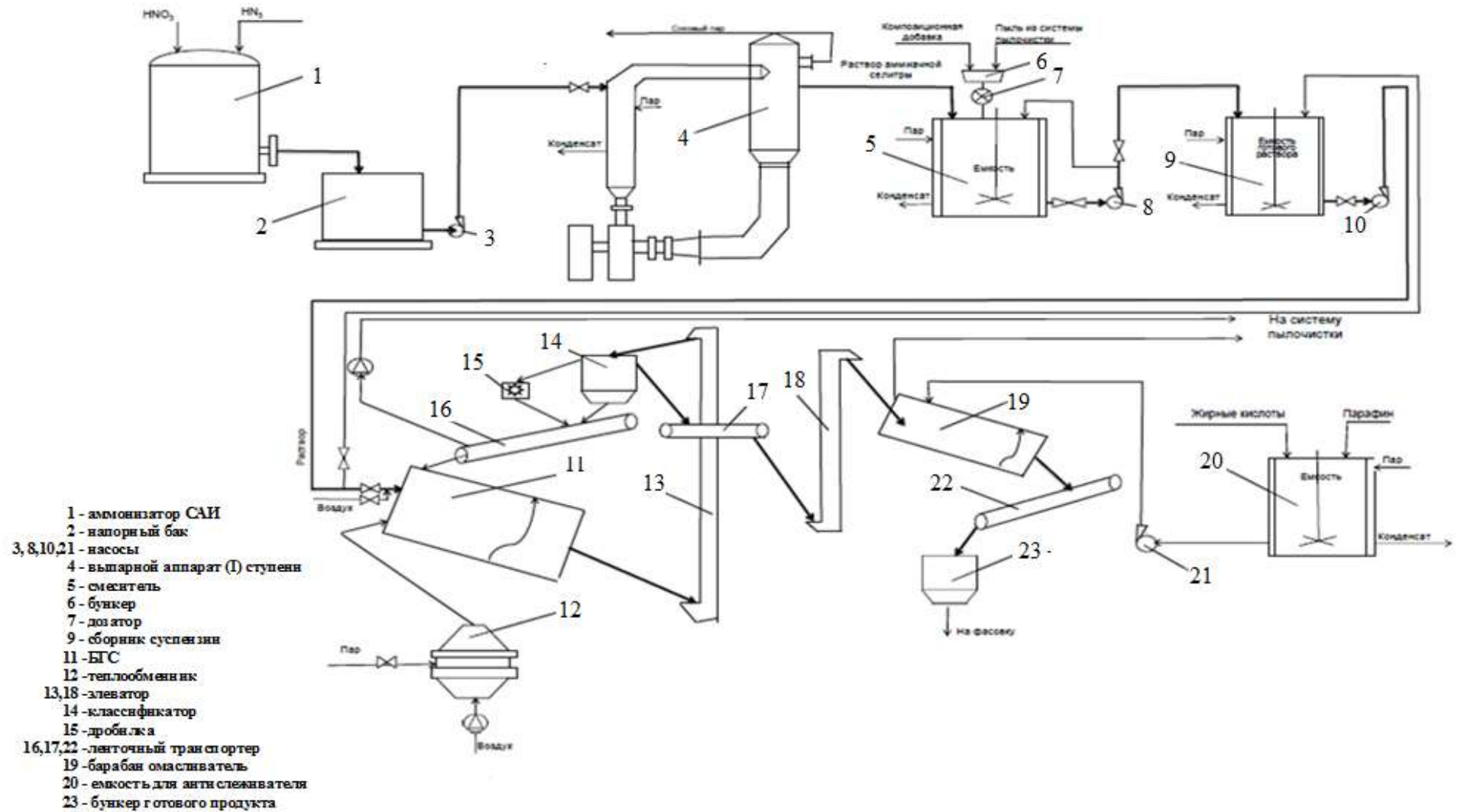


Рисунок 7.3 - Технологическая схема получения аммиачной селитры с улучшенными характеристиками

поступает в головную часть гранулятора 11. Фракция меньше 2 мм также поступает после классификатора 14 в гранулятор 11. Гранулы фракции 2-4 мм поступают на ленточной конвейер 17 и подаются элеватором 18 в барабан - омасливателю 19, куда из емкости 20 насосом 21 подается антислеживатель. В барабане-омасливателе производственная часть гранул охлаждается и обрабатывается антислеживателем, затем по течке поступает на ленточной конвейер 22, а с него в бункер готового продукта 23.

Применительно к предлагаемой усовершенствованной технологии производства аммиачной селитры составлены нормы технологического режима (приложение 16). При составлении нормы технологического режима, учтены нормативные режимные технологические показатели действующего на АО «КазАзот» по традиционной технологии производства аммиачной селитры, а также результаты лабораторных и опытно-промышленных испытаний, а также сделанные на их основе обобщения, выводы и заключения.

Как отмечено выше, в усовершенствованной технологии предусмотрено полное исключение второй стадии выпарки, а также стадии донейтрализации. В этой связи, производство аммиачной селитры улучшенных характеристик по предлагаемой технологии, в отличие от действующей на АО «КазАзот» производства аммиачной селитры по традиционной технологии, позволяет существенно улучшить технико-экономические показатели производства в целом. Следовательно, предлагаемая технология выгодно отличается от традиционной технологии производства аммиачной селитры, и вполне обоснованно может быть рекомендована к внедрению в практику работы АО «КазАзот».

### **Выводы по седьмому разделу**

Результаты опытно - промышленных испытаний усовершенствованной технологии производства аммиачной селитры показали:

производство аммиачной селитры по предлагаемой усовершенствованной технологии в отличие от действующей на АО «КазАзот» традиционной технологии, наряду с улучшением качества и состава выпускаемой продукции, повышения ее агрохимической ценности, позволяет существенно улучшить технико-экономические показатели производства в целом, а именно позволяет в несколько раз увеличить производственную мощность действующего производства аммиачной селитры, увеличить ассортимент выпускаемой продукции, существенно снизить ее себестоимость, что дает возможность реализовать ее по высокой добавленной стоимости. При этом, годовая прибыль производства возрастает до 2,0 млрд тг, а ожидаемый годовой экономический эффект производства, в зависимости от состава выпускаемых новых удобрительных композиций, увеличивается в пределах от 3,61 до 8,98%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что аммиачная селитра в растворах при температурах  $19^{\circ}\text{C}$  -  $110^{\circ}\text{C}$  во всем изученном интервале изменений температуры подвергается термическому разложению. Процесс наиболее интенсивно протекает в течение первых 30 минут, и затем медленно достигает равновесного состояния в течение последующих 30 минут. Показано, что степень термического разложения и константа равновесия процесса термического разложения аммиачной селитры в области малых температур (ниже  $60^{\circ}\text{C}$ ) имеют невысокие значения, а при температуре порядка  $110^{\circ}\text{C}$  достигают предельных равновесных значений порядка 4% и  $4751 \cdot 10^{-7}$  моль/л. Выяснено, что процесс термического разложения АС в растворах лимитируется диффузионным отводом продуктов термического распада аммиачной селитры - аммиака и азотной кислоты в объем раствора с энергией активации порядка 4,07 дж/моль.

2. Впервые поставлены целевые исследования по изучению закономерностей термического разложения аммиачной селитры в ее кипящих растворах. Установлено, что при этом в экспериментальных условиях, независимо от исходной концентрации аммиачной селитры в растворах, выделившиеся при термическом разложении аммиачной селитры  $\text{NH}_3$  полностью улетучивается, а азотная кислота - частично, что достоверно установлено расчетным путем с использованием данных химического анализа составов исходных растворов и конечных пластов аммиачной селитры на содержание азота аммонийного и нитратного.

3. Получены надежные сведения о результатах термического разложения аммиачной селитры и полноценной утилизации продукта ее терморазложения - аммиака. Установлено, что чем ниже концентрация азотной кислоты в абсорбционном растворе, тем ниже степень термического разложения аммиачной селитры. Также выяснено, что каждому однократному увеличению концентрации азотной кислоты в абсорбционном растворе соответствует двойное возрастание степени разложения аммиачной селитры. Установлено, что одновременное снижение концентрации аммиачной селитры в исходном растворе и повышение концентрации азотной кислоты в абсорбционном растворе приводит к существенному повышению степени термического разложения аммиачной селитры (до 5,57%). Составлены балансовые сведения о результатах исследований процессов термического разложения аммиачной селитры и кислотной абсорбции аммиака. Экспериментальные исследования выполнены на модельной лабораторной установке, которая может быть рекомендована к использованию при разработке промышленных технологических линии утилизации аммиака.

4. С использованием современных технических средств физико - химического анализа исследованы состав и свойства объектов исследований - фосфоритных мук Чилисай и Кокжон, образцов новых удобрильных композиций, представляющих собой аммиачную селитру улучшенных свойств и повышенной агрохимической ценности. Установлено, что среди изученных

разновидностей фосфоритной муки наиболее богаты  $P_2O_5$  фосфориты месторождения Кокжон. Выявлено, что несмотря на относительно невысокое содержания  $P_2O_5$ , фосмука из месторождения Чилисай содержит практически весь  $P_2O_5$  в усвояемой форме. Показано, что фосфоритная мука Кокжон относится к карбонизированному типу, а фосфоритная мука месторождения Чилисай - к кремнистому. На основе проведенных исследований можно заключить, что фосфориты месторождений Кокжон и Чилисай вполне обоснованно могут быть рекомендованы к использованию в качестве минеральной добавки для стабилизации продукционной аммиачной селитры, для улучшения ее физико-химических свойств, повышения агрохимической ценности.

5. Установлен и термодинамический обоснован химизм процессов, имеющих место при добавлении в первично упаренный аммонизированный раствор азотной кислоты минерально-солевых добавок.

6. Оптимизирован процесс улучшения состава и свойств аммиачной селитры с использованием минерально-солевых добавок. Установлено, что изменение отношений  $N/(P_2O_5+K_2O)$  в целевых продуктах сопровождается двумя противоположными процессами: увеличивается с возрастанием содержания азота, т.е. удельного расхода аммиачной селитры, и снижается с увеличением содержания фосфора, калия, т.е. удельных расходов фосфоритной муки и хлорида калия в них. Показано, что для производства аммиачной селитры улучшенного состава, свойств и требуемого качества расходы аммиачной селитры, фосфоритной муки и хлорида калия в их смеси следует поддерживать по аммиачной селитре в пределах (0,4 - 0,71) т, и по фосфоритной муке - (0,23 - 0,47)т и по хлориду калия - (0,040 - 0,131)т. При этом в составе возможных ассортиментов получаемых целевых продуктов - суммарное содержание питательных элементов составят: 33%; 32%; 31%; 30%, что достаточно убедительно свидетельствует об их высокой агрохимической ценности.

7. Предложено важной прикладной значимости новое технологическое решение, позволяющее производить аммиачную селитру улучшенного состава и свойств при соблюдении нормативных режимов стадий аммонизации, первичного упаривания, последующих - грануляции, сушки, классификации, охлаждения, дообработки традиционной схемы производства аммиачной селитры, разработаны его технологические основы и технологическая схема, выполнен балансированный расчет материальных потоков, установлены расходные нормы основного сырья и вспомогательных материалов.

8. Предложенные в работе новые технологические решения прошли опытно-промышленную апробацию в условиях действующего в составе АО «КазАзот» производства аммиачной селитры. Установлено, что технологические решения, разработанные в ЮКУ имени М. Ауезова в лабораторных условиях по получению на основе первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты и минеральных композиционных добавок новых удобрительных составов, представляющих



собой аммиачную селитру улучшенного состава и агрохимических свойств полноценно подтверждаются результатами натуральных испытаний, о чем достаточно убедительно свидетельствуют акты опытно - промышленных испытаний и протокол о намерениях внедрения результатов НИР в производство.

9. Установлено, что предлагаемая усовершенствованная технология, в отличие от действующей на АО «КазАзот» традиционной технологии, не содержит стадий донейтрализации и вторичной выпарки, и в этой связи, наряду с улучшением свойств и состава выпускаемой продукции, повышения ее агрохимической ценности, позволяет существенно улучшить технико-экономические показатели производства в целом, а именно, позволяет в несколько раз увеличить производственную мощность действующего производства аммиачной селитры, увеличить ассортимент выпускаемой продукции, существенно снизить ее себестоимость, что дает возможность реализовать ее по высокой добавленной стоимости. При этом, годовая прибыль производства возрастает до 2,0 млрд тг, а ожидаемый годовой экономический эффект производства, в зависимости от состава выпускаемых новых удобрительных композиций, увеличивается в пределах от 3,61 до 8,98%.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Чернышев А.К., Левин Б.В., Туголуков А.В., Огарков А.А., Ильин В.А. Аммиачная селитра: свойства, производство, применение. - М.: ЗАО «ИНФОХИМ», 2009. - 544 с.
- 2 Технологический регламент производства аммиачной селитры (2012) ТР КазАзот 10.53.1011.004-12.
- 3 ГОСТ 2-2013. Селитра аммиачная. Технические условия. - М.: Стандартинформ, 2014. - 65 с.
- 4 Справочник азотчика / под ред. Е.Я. Мельникова. Изд. - 2-е, перер. - М.: Химия, 1987. - 464 с.
- 5 Позин М.Е. Технология минеральных удобрений: учебник для вузов. – 6-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1989. – 352 с.
- 6 Romania Z. T., Larisa A.K., Alexandru O. Ammonium nitrate explosions. Case study: the Mihăilesti accident // ECOTERRA - Journal of Environmental Research and Protection. - 2015. - Vol.12, №2. - P.56-60.
- 7 Dechy N., Bourdeaux T., Ayrault N., Kordek M., Le Coze J. First lessons of the Toulouse ammonium nitrate disaster, 21<sup>st</sup> September 2001, AZF plant, France, // J. Hazard Mater. - 2004. - Vol. 111, №1-3. - P.131-138.
- 8 Попок В.Н., Бычин Н.В., Попок Н.И. Характеристики полиморфных модификаций промышленных марок и фазостабилизированного нитрата аммония // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. - 2009. - № 1. - С. 20-26.
- 9 Vargeese A.A., Satyawati S.J., Krishnamurthy V.N. Effect of method of crystallization on the IV-III and IV-II polymorphic transitions of ammonium nitrate // Journal of Hazardous Materials. - 2009. - №161. - P. 373-379.
- 10 Нечипоренко Г.Н., Головина Н.И., Шилов Г.В. Применение сокристаллизаторов нитрата аммония как способ устранения фазовых переходов в кристаллической решетке нитрата аммония // НЕМs-2004: Сб. докл. междунар. конф. - Белокураха - Бийск: ФГУП «ФНПЦ «Алтай», 2004. - С. 16-19.
- 11 Головина Н.И., Манелис Г.Б., Лемперт Д.Б. Нечипоренко Г.Н., Долганова Г.П., Немцев Г.Г. Кинетика прямого и обратного фазовых переходов IV-III в кристаллической решетке нитрата аммония // НЕМs-2004: Сб. докл. междунар. конф. - Белокураха - Бийск: ФГУП «ФНПЦ «Алтай», 2004. - С. 37-40.
- 12 Кулацкий Н.С., Кряжева М.В., Противень И.Н., Савенков А.С. Исследование кинетики модификационного превращения IV-III нитрата аммония с добавкой сульфата кальция // Вопросы химии и химической технологии. - 2004. - № 4. - С. 172-174.
- 13 Клякин Г.Ф., Таранушич В.А. Модифицирование аммиачной селитры добавкой нитрата калия // Сб. тр. Общеросс. науч. - технич. конф. «Новые технологии в азотной промышленности». Ставрополь: СевКавГТУ, 2007. - С. 67-69.

14 Киселев С. Н., Никифоров А. Е., Седова О.А. Влияние размера частиц на полиморфные переходы аммиачной селитры // Вестник Казанского технологического университета. - 2001. - № 2. - С. 120-124.

15 Усмонов К.П., Маматкулов А.М., Эмирсалиев С.С., Почиталкина И.А., Кондаков Д.Ф. Полиморфные превращения и свойства образцов аммиачной селитры, модифицированной неорганическими добавками // Успехи в химии и хим. технологии: сб. науч. тр. РХТУ. М.: Изд. РХТУ, 2011. -Т. XXV. №8. - С. 61-65.

16 Пат. 2298540 Российская Федерация, МПК 7 С 06 В 21/00, С 01 С 1/18. Способ фазовой стабилизации нитрата аммония / Нечипоренко Г. Н., Головина Н.И., Долганова Г.П., Немцев Г.Г., Лемперт Д.Б., Манелис Г.Б.; заявитель и патентообладатель Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН). -№ 2005122358/02; заявл. 15.07.05; опубл. 10.05.07.

17 Никифоров А.Е. Пути фазовой стабилизации нитрата аммония // Современные проблемы технической химии: матер. докладов междунар. науч. – техн. и методич. конф. - Казань, 2004. - С. 442-443.

18 Пат. 2182143 Российская Федерация, МПК 7 С05С1/02, С05G 1/08. Способ получения стабилизированной аммиачной селитры / Наумов С. М., Коряков В.В., Кузнецов А.Г., Полякова О.А., Соловьев Б.А., Гарин Ю.М.; заявитель и патентообладатель АО "Минудобрения". - №2000123962/12; заявл. 18.09.2000; опубл. 10.05.2002.

19 Пат. 7147830 Соединённые Штаты Америки, МПК 7 С 01 С 1/18. Стабилизированные гранулы нитрата аммония / Stabilized ammonium nitrate granules / Kemira Growhow Oyj, Hero Heikki, Poukari Juhani. Jianzhou Wu; заявитель и патентообладатель Kemira Growhow Oyj (Finland). - № 11/206875; заявл. 19.08.05; опубл. 12.12.06.

20 Колесников В.П., Москаленко Л.В. Термографические исследования модификационных превращений удобрения, полученного на основе аммиачной селитры // Химическая промышленность сегодня. - 2006 - № 7. - С. 18-21.

21 Олевский В.М., Поляков Н.Н. и др. Результаты промышленных испытаний аммиачной селитры на слеживаемость и рассыпчатость // Реферативный сборник «Азотная промышленность». - М.: НИИТЭХИМ, 1974. - С. 6-8.

22 Bröckel U., Wahl M., Kirsch R., Feise H.J. Formation and growth of crystal bridges in bulk solids // Chem. Eng. Technol. - 2006. - Vol. 29, № 6. - P. 691-695.

23 Komunjer L., Affolter C. Absorption - evaporation kinetics of water vapour on highly hygroscopic powder: case of ammonium nitrate // Powder Technol. - 2005. Vol. 157, №1. - P. 67-71.

24 ГОСТ 21560.2-82 Удобрения минеральные. Метод определения статической прочности гранул. - ИУС.: - 2003 - С. 18-21.

25 Петропавловский И.А., Андриянова Е.А., Соколов В.В., Почиталкина И.А. Определение статической прочности гранул минеральных удобрений // Мир серы, N, P и K. - 2012. - Т. 6, - С. 8-13.

26 Колесников В.П., Москаленко Л.В., Белоусова Ю.Е. Влияние инертной добавки (цеолита) на прочность аммиачной селитры // Сб. тр. Общеросс. науч. - технич. конф. «Новые технологии в азотной промышленности». Ставрополь: СевКавГТУ, 2003. - С. 26-29.

27 Намазов Ш.С., Курбаниязов Р.К., Реймов А.М., Беглов Б.М. Прочность гранул аммиачной селитры с добавками фосфоритов Центральных Кызылкумов // Химическая промышленность. - 2008. - Т.85, №2. - С. 65-70.

28 Leaper M.C., Bradley M.S., Cleaver J.A.S., Bridle I., Reed A.R., Abou-Chakra H., Tüzün U. Constructing an engineering model for moisture migration in bulk solids as a prelude to predicting moisture migration caking // Adv. Powder Technol. - 2002. - Vol. 13, №4. - P. 411-424.

29 Lipasek R.A., Ortiz J.C., Taylor L.S., Mauer L.J. Effects of anticaking agents and storage conditions on the moisture sorption, caking, and flowability of deliquescent ingredients // Food Res. Int. - 2012. - Vol. 45, №1. - P. 369-380.

30 Komunjer L., Affolter C. Absorption - evaporation kinetics of water vapour on highly hygroscopic powder: Case of ammonium nitrate // Powder Technology. - 2005, - Vol. 157, Iss. 1-3. - P. 67-71.

31 Таран Ю.А., Таран А.В. Основные азотосодержащие минеральные удобрения и технические решения для улучшения их качества // Изв. вузов. Химия и хим. технол. - 2016. Т. 59, - №3. - С. 49-54.

32 Ботиров Б.Б., Беглов Б.М. Пути повышения качества аммиачной селитры // Хим. технол. Контроль и упр. - 2008. - №6. - С. 12-24.

33 Шведов К.К., Рубцов Ю.И. Оценка безопасности технологии получения гранулирования и хранения аммиачной селитры // докл. на науч. - практ. конф «Современное состояние и проблемы производства аммиачной селитры»: ЗАО «Инфохим». - Спецвыпуск. - 2004. - С. 39-44.

34 Конвисар Л.В., Мошкович Е.Б. К вопросу обеспечения безопасной работы производства аммиачной селитры // Химическая промышленность. - 2002. - №6. - С. 40-42.

35 Жмай Л., Христианова Е. Аммиачная селитра в России и в мире. Современная ситуация и перспективы // Мир серы, N, P и K. - 2004, № 2. - С. 8-12.

36 Щеголев О.А. Состояние и проблемы производства аммиачной селитры // Мир серы, N, P и K. - 2004, - № 2. - С. 1-6.

37 Пат. 2416570 Российская Федерация, МПК C05C 1/18 (2006.01). Способ получения водоустойчивого нитрата аммония (аммиачной селитры) / Михайлов Ю.М., Гатина Р.Ф., Хацринов А.И., Батырев А.В., Меркин А.А., Федотов П.И.; заявитель и патентообладатель Федеральное казенное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт химических продуктов». - № 200912598/05; заявл. 06.07.2009; опубл. 20.04.2011.

38 Пат. 2480411 Российская Федерация, МПК C05C 1/18 (2006.01). Способ получения водоустойчивого нитрата аммония / Михайлов Ю.М., Гатина Р.Ф., Хацринов А.И., Климович О.В.; заявитель и патентообладатель Михайлов Ю.М., Гатина Р.Ф. - № 2010128039/05; заявл. 06.07. 2010; опубл. 27.04.2013.

39 Турдалиев У.М., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Сейтназаров А.Р., Беглов Б.М. Неслеживающаяся аммиачная селитра с добавкой бентонитовой глины Каттакурганского месторождения // Химический журнал Казахстана. - 2016. - №1. - С. 390-404.

40 Пат. 2491261 Российская Федерация, МПК С05С 1/00 (2006.01). Способ получения неслеживающейся аммиачной селитры / Мухачева Т.Е., Медянцева Д.Г., Захарова О.М., Гуськова М.В., Зубарева Л.В.; заявитель и патентообладатель ОАО «ЗМУ» Кирово-Чепецкого химического комбината. - №2012107181/13; заявл. 27.02.2012; опубл. 27.08.2013.

41. Kirilov P.I. J. Non-caking fertilizers from ammonium nitrate and supplementary nutrients // Univ. Chem. Technol. And Met. - 2005. Vol. 40, №3. - P. 209-212.

42 Нагалешкин Д.А., Гришаев И.Г., Долгов В.В. Исследование гигроскопичности смесей нитрата и сульфата аммония // Хим. технол. - 2011. - №10. - С. 593-597.

43 Kudyralieva A.D., Besterekov U.B., Petropavlovskiy I.A., Yermekov S.R. Thermal decomposition of ammonium nitrate: kinetics of the processes // V International Conference "Industrial Technologies and Engineering" ICITE - 2018. - Vol. 1. - Shymkent, 2018. - P. 212-216.

44 Махоткин И. А., Сахаров И. Ю., Махоткин А. Ф., Сахаров Ю. Н. Закономерности кинетики абсорбции аммиака азотной кислотой в условиях производства аммиачной селитры // Вестн. Казанского техн. у-та. -2013. -Т. 16, №14. - С. 74 - 75.

45 Лавров В.В., Шведов К.К. О взрывоопасности аммиачной селитры и удобрений на ее основе // Научно-технические новости: ЗАО «ИНФОХИМ». - Спецвыпуск. - 2004. - №4. - С. 44-49.

46 Shen L., Wang X. Thermal stability assessment of antiexplosive ammonium nitrate // Journal Univ. Sci. and Technol. Beijing. - 2005. - Vol. 1, №12. - P. 12-15.

47 Соснии В.Г. Исследование взрывоопасности аммиачной селитры // докл. науч. - практ. конф. «Современное состояние и проблемы производства аммиачной селитры».: ЗАО «ИНФОХИМ». - Спецвыпуск. - 2004. -№2. - С. 56-58.

48 Oxley J.C., Smith J.L., Rogers E., Yu M. Ammonium nitrate: thermal stability and explosivity modifiers // Thermochim. Acta. - 2002. - Vol. 384, №1-2. - P. 23-45.

49 Kudyralieva A.D., Besterekov U.B., Petropavlovskiy I.A., Nazarbek U.B., Bolysbek A.A. Thermal decomposition of ammonia saltpeter: the process kinetics and balance, mass calculations // V International Conference "Industrial Technologies and Engineering" ICITE - 2018. - Vol. 1. - Shymkent, 2018. - P. 221-226.

50 Besterekov U., Kudyralieva A.D., et al. Mass balance calculations of processes of ammonia saltpeter thermal decomposition and nitric acid absorption of ammonia // Bulletin of the Karaganda University. "Chemistry" series. - 2019. - Vol. 96. - P. 92-97. doi:10.31489/2019ch4/92-97

51 Рубцов Ю.И., Казанов А.И. Скорость термического разложения твердого нитрата аммония в присутствии влаги и избытка азотной кислоты // Журнал прикладной химии. - 1990. - Т. 60. - №1. - С. 3-7.

52 Han Zh., Sachdeva S., Papadaki M.I., Mannan S. Effects of inhibitor and promoter mixtures on ammonium nitrate fertilizer explosion hazards // Thermochim. Acta. - 2016. - Vol. 624. - P. 69-75.

53 Tang Sh., Liu Z., Zhu G., Tong X., Lu Ch. Effect of additives on detonation safety and heat stability of ammonium nitrate // Huafei Gongye. - 2003. - Vol. 30, № 4. - P. 28-32.

54 Buczkowski, D., Zygmunt, B., Pagowski, W. Effect of addition of inorganic substances on reduction of the explosibility of ammonium nitrate // Biuletyn Wojskowej Akademii Technicznej. - 2004. - Vol. 53, № 2-3. - P. 95-107.

55 Sun Jinhua. Catalytic effects of inorganic acids on the decomposition of ammonium nitrate / Sun Jinhua, Sun Zhanhui, Wang Qing-song, Ding Hui, Wang Tong, Jiang Chuansheng // Journal Hazardous Materials. -2005.-№ 1-3 (127).-С. 204-210.

56 Волкова А.В. Рынок минеральных удобрений - 2019 / Национальный исследовательский университет Высшая школа экономики Центр развития. - 2019. - 52 с.

57 РБК. Исследование рынков. Мировой и российский рынок минеральных удобрений // <http://marketing.rbc.ru>

58 Маркетинговый справочник KazDATA. Рынок удобрений Республики Казахстан: производство, производители, объемы экспорта и импорта, прогноз развития // <http://kazdata.kz>

59 Бриф-анализ привлекательных рынков для экспорта Казахстанской аммиачной селитры / АО «Национальное агентство по экспорту и инвестициям «KAZNEX INVEST». - Астана, 2012. - 41с // [www.kaznexinvest.kz](http://www.kaznexinvest.kz)

60 Официальный сайт АО «МАХАМ-ЧИРЧИҚ» г. Ташкент // <http://www.maxam-chirchiq.uz/ru/about/demesne/>

61 Мурзина К., Казахстан расширит рынок сбыта своих азотных удобрений после модернизации завода в Актау // <https://www.inaktau.kz/news/1075483/>

62 Официальный сайт АО "КазАзот" г. Актау // <http://www.kazazot.kz>

63 Обоснование изменений в проекте «Модернизация завода по производству минеральных удобрений с увеличением проектной мощности по выпуску готовой продукции», утв. 23 октября 2017 года, АО «КазАзот». - Актау, 2017. - 35 с. // [https://www.kdb.kz/ajax/project.php?PROJECT\\_ID=7702&](https://www.kdb.kz/ajax/project.php?PROJECT_ID=7702&)

64 Программа по развитию агропромышленного комплекса в Республике Казахстан на 2013-2020 годы «Агробизнес-2020»: утв. постановлением Правительства РК от 18 февраля 2013 года, № 151.

65 Фёдоров Я. «КазАзот» - единственное в Казахстане производство аммиака и аммиачной селитры // <https://yvision.kz/post/710031>

66 Государственная программа индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2015-2019 годы: утв. Указом Президента РК 1 августа 2014 года, №874 // <http://www.aztm.kz/news/GPFIIR/GPFIIR%202015-2019.pdf>

67 «Productoin of Ammniun nitrate and Calcium - Ammonium Nitrate», EFMA (European Fertilizer Manufacturers Association), 2000, booklet, 6 of 8; Belgium

68 Рустамбеков М.К., Иванов А.Б. Новые разработки в области производства аммиачной селитры и удобрений на ее основе // Научно-технические новости: ЗАО «Инфохим». - 2002. - №2, - С. 11-12.

69 Глаголев О.Л., Соколов А.Ю. Практический опыт работы агрегата АС-72М на ОАО «Череповецкий Азот» на гибкой схеме производства аммиачной селитры и продуктов на ее основе // Мир серы, N, P и K. - 2004 - № 2 - С. 21-23.

70 Иванов М.Е., Олевский В.М., Поляков Н.Н. и др. Производство аммиачной селитры в агрегатах большой единичной мощности / под ред. В. М. Олевского. - изд. 2-е, перераб. и доп. - М.: Химия, 1990. - 286 с.

71 Довгалев Л.Ю. Результаты внедрения системы контроля и регулирования процессов нейтрализации в производстве аммиачной селитры // докл. ФГУП НИИ «Химтехнологии» на науч. - практ. конф. «Новые тенденции в производстве аммиачной селитры». - ЗАО «Инфохим». - М.: - 2002. - С. 31-36.

72 Артюхов А.Е., Кононенко Н.П. Анализ результатов промышленного внедрения вращающихся вибрационных грануляторов плава в агрегатах получения аммиачной селитры // Вісник СумДУ. Серія «Технічні науки». - 2013. - №1. - С. 35-41.

73 «Nitrate fertilisers», каталог фирмы «Uhde GmbH» (FL 221e/2000 04/2006 DO/Hi). «Азотные удобрения», каталог фирмы «Uhde GmbH» (04/2006). представленный на международной конференции «Nitrogen-2008», проходившей 20-23.04.2008 в г.Москва

74 «Nitrogenous Fertilizer» каталог фирмы (Be 220 1000 3 91)

75 Reader W.J. Imperial Chemical Industries: A History. The First Quarter Century 1926–1952. - London: Oxford University Press. - 1975. Vol. 2: – 569 p.

76 Pearce V.B., Robets A.G. «Europ.Chem.News», 1971, September, pp. 38,43,44,50.

77 Peudpiece J.B., Granger J.F., «AZF ammonium nitrate solution by pipe reactor: a safe and environment friendly process», доклад фирмы «Grande Paroisse» на технической конференции IFA (International Fertilizer Industry Association), Beijing, Китай. 20-23.04.2004

78 «Способ производства нитрата аммония «AN-DE», Симпозиум фирмы «Фест-Альпине» (Австрия), 19-20.06.1990, М., ГИАП, (информация фирмы «Didier»/LIW03/0801C/OM)

79 G.R Maxwell, «Synthetic Nitrogen Products. A Practical Guide to the Products and Processes», Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moskow, 2005

80 Orphanides P., «Revamping an AN/CAN Prilling Plant to Produce Granular Product Using the KT Prill Fattening Process», доклад на International Conference & Exhibition «NITROGEN», 27.02-02.03.2005, г. Бухарест, Румыния, (материалы конференции, 95-108)

81 Валков С. Исследования, конструирование, расчеты, опыт эксплуатации, фирмы «Kaltenbach Thuring S.A» // докл. на науч.-практ. конф. «Новые тенденции в производстве аммиачной селитры»: ЗАО «Инфохим». - 2002. - С. 59-62.

82 Валков С. Очистка промышленных выбросов: возможные затраты фирмы «Kaltenbach Thuring SA» // Мир серы, N, P и K. - 2004 - № 2 - С. 50-55.

83 Kersten R.J.A., Mak W.A. Explosion hazards of ammonium nitrate, How to assess the risks? // The International Symposium on Safety in the Manufacture, Storage, Use, Transport and Disposal of Hazardous Materials. 10-12 March 2004. Tokyo.

84 Взрыв в порту Бейрута // <https://ru.wikipedia.org/>

85 Richard J.M., James H.R. III. A review of recent accidents involving explosives transport // The Journal of Explosives Engineers. - 2009. - P. 6-13.

86 Sinditskii V.P., Egorshv V.Yu., Levshenkov A.I., Serushkin V.V. Ammonium nitrate: Combustion mechanism and the role of additives // Propellants Explos. Pyrotech. - 2005. - Vol. 4. - P. 269-280.

87 Barthelemy F., Hornus H., Roussot J., Hufschmitt J.P., Raffoux J.F. Usine de la société Grande Paroisse à Toulouse, Accident du 21 septembre 2001, rapport de l'Inspection Générale de l'Environnement conjoint avec l'Inspection des Poudres et avec le concours de l'INERIS, affaire no. IGE/01/034.

88 Жмай Л.А., Пископель Л.А. Современная ситуация и основные тенденции в производстве аммиачной селитры // докл на науч. - практ. конф. «Новые тенденции в производстве аммиачной селитры»: ЗАО «Инфохим». - 2002. - С. 4-19.

89 Михайлов Ю.М., Колганов Е.В., Соснин В.А. Безопасность аммиачной селитры и её применение в промышленных взрывчатых веществах. - Дзержинск, «Партнёр-плюс», 2008. - 304 с.

90 Besterekov U., Kydyralieva A.D., Petropavlovskiy I.A., Yeskendirova M.M., B.A., Nazarbekova S.P. Composition and properties of NPK fertilizers produced on the basis of an ammonia saltpeter solution, a ground phosphate rock and potassium chloride // International Journal of Engineering Research and Technology. - 2019. - Vol. 12, №12.- P. 2964-2971.

91 Чудинова О.А., Пойлов В.З. Гранулирование комплексных NPK-удобрений на основе нитрата аммония // Вестник. ПГТУ. Хим. технол. и биотехнол. - 2008. - № 8. - С. 76-85.

92 Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Комплексные гранулированные удобрения на основе механохимической активации фосфоритовой муки в присутствии азотных и калийных солей // Хим. пром-сть. - 2012. - №1. - С. 1-7.

93 Пак Д.Г., Маматалиев А.А., Намазов Ш.С., и др. Азотфосфоркалий-содержащие удобрения на основе аммиачной селитры, фосмуки центральных Кызылкумов, местного хлорида калия и их физико-химические и товарные свойства // Узб. Хим. ж. - 2017. - №1, С. 59-66.



94 Малявин А.С., Бризицкая Н.М., Букколини Н.В., Казак В.Г. Исследование процесса получения азотно-фосфорных удобрений с использованием - предварительно активированной Верхнекамской фосфоритной муки // Хим. технол. - 2008. - №4. - С.153-157.

95 Левин Б.В., Соколов А.Н. Проблемы и технические решения в производстве комплексных удобрений на основе аммиачной селитры // Мир серы, N, P и K. – 2004. - № 2. - С. 13-21.

96 Конвисар Л.В. Азотно-калийные удобрения на основе аммиачной селитры и хлорида калия и обеспечение пожаровзрывоопасности условий их промышленного получения // Докл. науч. - практ. конф. «Современные требования к безопасности химических производств». - Тольятти: Инфохим, - 2004. - С. 17-19.

97 Пат. 2614874 Российская Федерация, МПК C05G 1/00 (2006.01). Способ получения известково-аммиачной селитры / Соловьев Б.А., Пушкарев А.И., Ситников А.П.; заявитель и патентообладатель АО "Минудобрения" - № 2015120152; заявл. 27.05.2015; опубл. 30.03.2017.

98 Пат.2362757 Российская Федерация, МПК C05G 1/08 (2006.01). Способ получения известково-аммиачной селитры / Киселевич П.В., Хохлов В.М., Бойков С.В., Шевелев А.Н., Абрамов О.Б., Захарова О.М., Мухачева Т.Е., Медянцева Д.Г.; заявитель и патентообладатель ЗАО 3-д минер, удобрений Киров. Чепецк. химичес. комб. - № 20081077419/15; заявл. 26.02.2008; опубл. 27.07.2009.

99 Пат. 2265001 Российская Федерация, МПК C05G1/08, C05D 3/02. Способ получения известково-аммиачного удобрения / Авраменко А.Н., Кононов С.М., Ширококов О.А., Громотков В.Н.; заявитель и патентообладатель ЗАО «Минерально-химическая компания «ЕвроХИМ». - № 2004133768/15; заявл. 09.11.2004; опубл. 27.11.2005.

100 Пат. 2223934 Российская Федерация, МПК C05G 1/08 (2006.01). Способ получения известково-аммиачной селитры / Абрамов О.Б., Вандышев С.А., Дедов А.С., Захарова О.М., Лаверженцева И.В., Логинов Н.Д. и др.; заявитель и патентообладатель ОАО "Кирово-Чепецкий химический комбинат им. Б.П.Константинова". - №2002123538/15; заявл. 03.09.2002; опубл. 20.04.2002.

101 Пат. 2309135 Российская Федерация, МПК C05G1/08 (2006.01). Технологическая линия для производства известково-аммиачной селитры / Огарков А.А., Кузнецов С.Н., Мукалин К.В.; заявитель и патентообладатель ОАО «КуйбышевАзот»; - №2005140004/15; заявл. 20.12.2005; опубл. 27.10.2007.

102 Таран А. Л., Долгалёв Е В., Таран А.В. Аппаратурно - технологическое оформление и экономическая эффективность производства известково-аммиачной селитры на существующих агрегатах АС-60 и АС-72 // Успехи в химии и хим. технол. - 2007. -Т.21, № 9(21). - С. 20-22.

103 Гришаев И.Г., Казак В.Г., Долгов В.В. Гранулирование известково-аммиачной селитры в барабанном грануляторе-сушилке // Химическая промышленность сегодня. - 2005. - № 11. С. 35-38.

104 Пат. 2367638 Российская Федерация, МПК C05G 1/00 (2006.01), C05G 5/00(2006.01). Способ получения гранулированного известково-аммиачного удобрения / Таран А.Л., Таран А.В., Таран Ю.А.; заявитель и патентообладатель Таран А.Л., Таран А.В., Таран Ю.А.; - № 2007125564/15; заявл. 06.07.2007; опубл. 20.09.2009.

105 Пат. 2281274 Российская Федерация, МПК C05C 1/08, C05C 1/02. Способ получения гранулированного известково-аммиачного удобрения / Казак В.Г., Бризицкая Н.М., и др.; заявитель и патентообладатель ОАО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. Я.В. Самойлова». - №2005109216/15; заявл. 31.05.2005; опубл. 10.08.2006.

106 Артеменко В.Г. Жидкое азотное удобрение на основе карбамида, аммиачной селитры и ацетамнда // Хим. технол. - 2012. - № 1. - С. 17-18.

107 Пат. 2439040 Российская Федерация, МПК C05C 9/00, C05C 1/00. Жидкое удобрение с высоким содержанием азота / Филлипс Д.С., Вертц С.Л., Гэбрилсон К.Д.; заявитель и патентообладатель Джорджия - Пэсифик Кемикалз ЛЛС.; - № 2008137638/13, заявл. 01.18.2007; опубл. 01.10. 2012.

108 Шеркузиев Д. Ш. Получение жидких комплексных удобрений на основе нитратно - аммонийно - кальциевых растворов и карбамидаммачной селитры // Узб. Хим ж. - 2010. - №3. - С. 84-87.

109 Пат. 2394799 Российская Федерация, МПК C05C 1/00, C05C 13/00. Гранулированное азотное удобрение на основе аммиачной селитры и карбамида и способ его получения / Киселевич П.П., Кощеев В.А., Бойков С.В., Пономарев Н.П., Наумов А.А., Хохлов В.М., Абрамов О.Б., Захарова О.М., Мухачева Г.Е., Терещенко О.Л., Медянцева Д.Г.; заявитель и патентообладатель ЗМУ КЧХК.; - № 2008152020/15; заявл. 26.12.2008; опубл. 20.07.2010.

110 Курбаниязов Р.К., Реймов А.М., Дадаходжаев А.Т.,Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Азотнофосфорные удобрения, получаемые введением в плава аммиачной селитры фосфатного сырья Центральных Кызылкумов // Химическая промышленность. - 2007. - Т. 84, - №5. - С. 242-248.

111 Рустамбеков М.К., Старширов Т.С. Получение NP - удобрений на оборудовании агрегата АС-72 // докл. ОАО «ГИАП на науч. - практ. конф., «Новые тенденции в производстве аммиачной селитры». - М: ЗАО «Инфохим», - 2002. - С. 26-31.

112 Моденов Б. Д., Намазов Ш. С., Реймова.М., Сейтназаров А. Р. и др. Азотнофосфорные удобрения на основе плава аммиачной селитры и фосфоритовой муки Ходжамкулского и Ходжейлинского месторождений Каракалпакстана // Узб. хим. ж. - 2015. - №1. - С. 68-73.

113 Reymov A.M., Namazov Sh.S., Beglov B.M. Effect of phosphate additives on physical-chemical properties of ammonium nitrate // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. - 2013. - Vol. 48, №4. - P. 391-395.

114 Пат. 2253639 Российская Федерация, МПК C05B7, C05C1/02, C05G1/06, C05C1/00. Способ получения гранулированного минерального удобрения, содержащего азот и фосфор, и гранулированное минеральное удобрение / Абрамов О.Б., Сеземин В.А.; заявитель и патентообладатель ООО «Научно-инженерный центр»; - № 2003118060/15; заявл. 16.16.2003; опубл. 10.01.2005.

115 Пак В.В., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Азотнофосфорные удобрения, получаемые на основе плава аммиачной селитры и аммофоса // Химическая технология. Контроль и управление. - 2010. - №6. - С. 5-8.

116 Москаленко Л.В., Колесников В.П., Резниченко О.А., Цыганкова С.С. Использование фосфогипса при получении удобрений на основе аммиачной селитры // Матер. VII междунар. науч. конф. «Экология и жизнь». - Пенза, 2004. - С. 131-132.

117 Пат. 2266273 Российская Федерация, МПК C05G1/06, C05B 11/06. Способ получения сложного водорастворимого азотно - фосфорного удобрения / Абрамов О.Б., Гараев Р.М., Дедов А.С., Захарова О.М., Киселевич П.В.; заявитель и патентообладатель ОАО «КЧХК им. Б.П. Константинова»; - №2004129544/15, заявл. 07.10.2004; опубл. 20.12.2005.

118 Пат. 2378232 Российская Федерация, МПК C05C 1/00. Способ получения сложного азотно-фосфорного удобрения / Абрамов О.Б., Бойков С.В., Захарова О.М., Киселевич П.В.; заявитель и патентообладатель ЗАО «ЗМУ КЧХК»; - № 2008133089/15; заявл. 08.11.2008; опубл. 01.10.2010.

119 Пат. 2154620 Российская Федерация, МПК C05C 1/00, C05D 1/00, C05D 5/00, C05G 1/00. Способ получения азотно-калийного удобрения / Духанин В.Ф., Серебряков А.И.; заявитель и патентообладатель Духанин В.Ф., Серебряков А.И.; - № 2008133089/15; заявл. 20.04.2004; опубл. 20.04.2005.

120 Пат. 2170720 Российская Федерация, МПК C05G1/06, C05C1/02, C05C1/02. Способ получения азотно-калийного удобрения / Серебряков А.И., Духанин В.Ф.; заявитель и патентообладатель Серебряков А.И., Духанин В.Ф. - №2001103608/12; заявл. 02.09.2001; опубл. 20.07.2001.

121 Пат. 2182144 Российская Федерация, МПК C05G 1/00, C05C 1/00(2006.01). Способ получения комплексного N:K удобрения / Петруняк М.А., Суханов А.И., Мелихов Ю.А., Бердичевский Н.И., Стародумов А.П., Костюшева С.В., Мелихова Л.П., Потеха А.И., Кылосов С.И., Попова Т.М., Москвин В.А.; заявитель и патентообладатель ОАО «Азот». - № 2001100886/12; заявл. 01.09. 2001; опубл. 05.10.2002.

122 Пат. 2240295 Российская Федерация, МПК C05C 1/02, C05D 1/00, C05G 1/00. Азотно-калийное удобрение и способ его получения / Серебряков А.И., Конвисар Л.В.; заявитель и патентообладатель Серебряков А.И. - №2003114725/15; заявл 20. 05.2003; опубл. 20.11.20041.

123 Маматалиев А.А., Сейтназаров А.Р., Реймов А.М., Намазов Ш.С. Калийно - аммиачная селитра на основе плава нитрата аммония и хлорида калия // Хим. технол. Контроль и упр. - 2013. - №1. - С. 5-10.

124 Пагалешкин Д. А., Гришаев И. Г., Долгов В. В. Технология сульфат -

нитрата аммония с использованием раствора или пульпы сульфата аммония // Труды НИУИФ 1919- 2014: Сборник научных трудов. -М.: - 2014. - С.102-105.

125 Пат. 2408561 Российская Федерация, МПК С05С 1/00 (2006.01). Способ получения сульфатонитрата аммония / Киселевич П. В., Абрамов О. Б., Гараев Р. М., и др.; заявитель и патентообладатель ЗМУ КЧХК. - №2009115301/05; заявл. 21.04.2009; опубл. 10.01.2011.

126 Пат. 2581399 Российская Федерация, МПК С01С 1/246, С05С3/00. Способ получение сульфата - нитрата аммония / Квидер Д.А., Виссингер Р.; заявитель и патентообладатель Ханивелл Интернешнл ИНК. - №2013122694/05; заяв. 02.11.2011; опубл. 20.04.2016.

127 Пат. 2433984 Российская Федерация, МПК С05С1/00. Способ получения гранулированного азотно-сульфатного удобрения / Копехова Н. В., Кучинский В. Е., Таран Ю. А., Таран А. Л.; заявитель и патентообладатель МИТХТ. - №2010107226/12; заявл. 27.02.2010; опубл. 20.11.2011.

128 Пат. 2483048 Российская Федерация, МПК С05С13/00. Способ получения сульфит - нитрата аммония / Гришаев И.Г., Долгов В.В., Казак В.Г., Пагалешкин Д.А.; заявитель и патентообладатель НИУ- ИФ. - №2011136893/13; заявл. 07.09.2011; опубл. 27.05.2013.

129 Маматалиев А.А. Гранулированные азотсеросодержащие удобрения на основе нитрата и сульфата аммония // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 2019, - №5. - С. 47-53.

130 Бестереков У., Кыдыралиева А.Д., Ураков К.Н., Болысбек А.А., Петропавловский И.А. Результаты расчетно - экспериментальных исследований по получению НРК - удобрений с регулируемым соотношением питательных веществ // Вестник КазННТУ. - 2019. - №6(136). - С.816-819.

131 Назирова Р.М., и др. Получение НРК-удобрения из мытого сушеного фосфоритового концентрата // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. 2016. No 10(31). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/3774>

132 Ибрагимов Г.И., Исаев Р.Д., Садыков Б.Б., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Исследование процесса получения азотно-фосфорно-калийного удобрения на основе аммофосной пульпы, аммиачной селитры и хлорида калия // Хим. технол. Контроль и упр. - 2010. №4. - С. 5-9.

133 Пат. 2355668 Российская Федерация, МПК С05С 1/00 (2005.01), С05G1/00(2006.01). Способ получения сложного удобрения на основе нитрата аммония / Киселевич П.В., Журавлем В.Н., Наумов А.А., Нечаев В.Н.; заявитель и патентообладатель ОАО «ЗМУ КЧХК». - №2007130567/15; Заявл.09.08.2007; Опубл. 20.05.2009.

134 Кыдыралиева А.Д., Бестереков У., Петропавловский И.А., Болысбек А.А., Ураков К.Н. Моделирование влияния удельных расходов аммиачной селитры, фосфоритной муки и хлорида калия на соотношения питательных элементов в НРК–удобрениях // Вестник КазННТУ. - 2020. - №2(138). - С.776-772.

135 Турдиалиев У.М., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Получение фосфорно-калийных и азотно-фосфорно-калийных удобрений на

основе простого суперфосфата, хлорида калия и аммиачной селитры // Докл. Акад. Наук Респуб. - Узбекистан, 2011. - № 4. С. 49-53.

136 Пат. 2202523 Российская Федерация, МПК C05B 11/06, C05G 1/00. Способ получения сложного удобрения / Абрамов О.Б., Афанасен Е.В., Дедов А.С.; заявитель и патентообладатель ОАО КЧХК. - № 2001123518/12; заявл. 22.08.2001; опубл. 20.04.2003.

137 Пат. 2336250 Российская Федерация, МПК C05B 11/00(2006.01), C05B 11/06. Способ получения сложного удобрения / Генкин М.В., Киселевич П.В.; заявитель и патентообладатель ЗАО «Национальная газовая компания». - №2006111047/15; заявл. 06.04.2006; опубл. 20.10.2008.

138 Исаев Р. Д., Садыков Б. Б., Намазов Ш.С., Закиров Б. С. Получение и физико-химические свойства азотнофосфорнокалийных удобрений, полученных на основе экстракционной фосфорной, азотной кислот и хлорида калия // Хим. технол. Контроль и упр. - 2011. - №5. - С. 5-11.

139 Пат. 2216526 Российская Федерация, МПК C05B 11/06, C05B 11/04, C05G 1/00. Способ получения сложного NPK – удобрения с регулируемым соотношением питательных веществ / Абрамов О.Б., Афанасен Е.В., Вандышев С.А., Захарова О.М.; заявитель и патентообладатель ОАО КЧХК. - № 2002125154/12, заявл. 19.09.2002; опубл. 20.11.2003.

140 Пат. 2439039 Российская Федерация, МПК C05B11/06. Получение азотно - фосфорно - калийных или азотно фосфорных материалов, содержащих полифосфаты / Обрестади Т., Оксвик А.; заявитель и патентообладатель Яра Интернейшнл АСА. - №2009124418/13; заявл. 28.11.2007; опубл. 10.01.2012.

141 Пат. 2223933 Российская Федерация, МПК C05B11/06. Способ получения сложного удобрения / Дриневский С.А., Киселевич П.В., и др.; заявитель и патентообладатель ЗАО «ЗМУ КЧХК». - № 2002133742/15; заявл. 22.09.2008; опубл. 20.03.2010.

142 Пат. 2294908 Российская Федерация, МПК C05B11/06, C05D5/00. Способ получения сложного удобрения / Абрамов О.Б., Байбаков П.Я., и др.; заявитель и патентообладатель ОАО «КЧХК». - №2005124225/15, заявл. 29.07.2005; опубл. 10.03.2007.

143 Чудинова О.А., Пойлов В.З., Сидельникова Э.Г. Физико-химические основы и оптимальные параметры процесса гранулирования NPK - удобрений на основе сульфата аммония // Ж. прикл. химии. - 2010. Т. 83, № 6, - С. 881-888.

144. Пат. 2412140 Российская Федерация, МПК C05G 1/06. Способ получения сложного удобрения / Ракчеева Л.В., Кладос Д.К., и др.; ОАО заявитель и патентообладатель «Воскресенск. минер. Удобрения». - №2009116465/05; заявл. 30.04.2009; опубл. 20.02.2011.

145 Пат. 2626947 Российская Федерация, МПК C01C1/00, C05C 1/00, A01P 21/00. Фосфор калий азот содержащее NPK - удобрение и способ получения гранулированного фосфоркалий-азотсодержащего NPK-удобрения / Туголуков А.В., Вальшев Д.В., Елин О.Л.; заявитель и патентообладатель АО «ЕвроХим». - № 2016107776; заявл. 03.03.2016; опубл. 02.08.2017.

146 Пат. 2541641 Российская Федерация, МПК C05G1/00. Способ получения комплексного удобрения / Левин Б.В., Норов А. М., и др.; заявитель и патентообладатель ОАО «НИУИФ». - №2013145468/13; заявл. 11.10.2013; опубл. 20.02.2015.

147 Phosphate rock reserves worldwide in 2017, by country (in million metric tons) <https://www.statista.com/statistics/681747/phosphate-rock-reserves-by-country/>

148. Phosphate rock production worldwide in 2017, by country (in 1,000 metric tons). <https://www.statista.com/statistics/681617/phosphate-rock-production-by-country/>

149 Справочник месторождений Казахстана. Официальный сайт Министерства по инвестициям и развитию РК. Комитет геологии и недропользования // <http://info.geology.gov.kz/ru/informatsiya/spravochnik-mestorozhdenij-kazakhstana>

150 Cook P.J., Shergold J.H. Phosphate Deposits of the World // <https://ru.wikipedia.org/wiki/>

151 Кокжонское месторождение фосфоритов. Опубликовано 17 Октября 2016г // <http://e-history.kz/ru/contents/view/4013>

152 Фосфаты в XXI веке: Монография / под ред. Ю.А.Кипермана. Тараз-Жанатас: АОЗТ «Геоинформмарк», 2006. - 208 с.

153 Горнодобывающая компания ТОО "Темир-Сервис // <https://temir-servis.satu.kz/>

154 Kudyraliyeva A., Besterekov U., Nurashveva K., Urakov K., Bolysbek A., Nazarbek U. Finding of New Opportunities for Target Use of Phosphate Ores' Deposits of Kazakhstan // International Journal of Engineering Research and Technology. - 2019. - Vol. 12, №12.- P. 2516-2524.

155 Ангелов А.И. и др. Перспективы обеспечения промышленности минеральных удобрений фосфатным сырьем // Химическая промышленность сегодня. - 2006. - №7. -С. 11-17.

156 Чайкина М.В. Перспективы механохимической технологии получения фосфорных удобрений / под. ред. М.В. Чайкина. - М.: СО РАН, 2007. -261с.

157 Антипов С.В., Соколов М.Т. Механохимическая активация в процессах переработки природных фосфатов // Труды БГТУ. - 2004.- №12. – С. 56-60.

158 ГОСТ 5716-74. Мука фосфоритная. Технические условия

159 СТ ТОО 930640000252-01-2011. Концентрат и мука фосфоритные Чилисайского месторождения. - Актобе.: -Введен 2011.08.16. - Стандарт Организации ТОО «Темир-Сервис»: Изд-во стандартов, 2011.

160 Можейко Ф.Ф., Гончарик И.И., Готто З.А., Поткина Т.Н., Шевчук В.В. Фосфоритная мука: способы ее получения и применение // Труды БГТУ. - 2014. - №3. - С.84-88.

161 Минеев В.Г., Сычев В.Г., Гамзиков Г.П. и др. Агрохимия: учебник / под ред. В.Г. Минеева. - М.: Изд-во ВНИИА им. Д.Н. Прянишникова, 2017. - 854 с.

162 Яковлева Л.В., Мухин А.А., Горшкова М.А. Агрохимия: Практикум. / ун-т. Астрах. - Астрахань, 2006. - 90 с.

163 Бауатдинов Т.С., Таджиев С.М., Реймов А.М., и др. Характеристика фосфоритов Каракалпакстана и их физико-физические, механические свойства // Хим. пром-сть. - 2016. - Т.93, №6. - С. 284-290.

164 Пак В.В., Пирманов Н.Н., Тен Ю.С., Беглов Б.М. Предпосылки создания производства азотно-фосфорных удобрений на основе плава аммиачной селитры и рядовой фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов // (ОАО "Навоиазот"). Хим. технол. Контроль и упр. - 2009. - №122. - С. 5-8.

165 Моденов Б.Д., Реймов А.М., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Реологические свойства плава аммиачной селитры с добавкой фосфоритовой муки Чилисайского месторождения // Хим. технол. Контроль и упр. - 2012. - №5. - С.34-37.

166 Пат. 2379270 Российская Федерация. МПКС05G 5/00, С05D 3/00. Способ получения комплексного удобрения / Вальков А.В., Вальков А.Д.; заявитель и патентообладатель Вальков А.В., Вальков А.Д. -№ 2005139231/15; заявл. 16.12.2005; опубл. 20.01.2010.

167 Жарков М.А., Соколов А.С. Калийные соли. Ресурсы, добыча, международная торговля // Журнал «Горная Промышленность» <https://mining-media.ru/ru/article/ekonomicheskoe/1964-kalijnye-soli-resursy>

168 Коноплев А.В., Ибламинов Р.Г., Копылов И.С. Инженерно-геологические условия Жилинского калийного месторождения (Казахстан) // Современные проблемы науки и образования. - 2014. - № 5.; URL: <http://science-education.ru/ru/article/view?id=15023> (дата обращения: 22.11.2019).

169 Диаров М.Д., Тухфатов К.Т., Утарбаев Г.С., Морозов Л.Н. Калийные соли Казахстана. - Алма-Ата: Наука, 1983. - 216 с.

170 Пётр Троценко. Чем обернется добыча калийных солей для экологии Актобе? <https://vlast.kz/regiony/14445-cem-obernetsa-dobyca-kalijnyh-solej-dla-ekologii-aktobe.html>.

171 Китай инвестирует 3,8 млрд. долл. в удобрения в Казахстане. Информационное агентство России "ТАСС" [//http://www.ng.ru/news/488435.html](http://www.ng.ru/news/488435.html).

172 <https://satu.kz/p38656258-kalij-hloristyj.html>

173 <https://satu.kz/p10785399-kalij-sernokislyj-sulfat.html>

174 <https://satu.kz/Nitrat-kaliya.html>

175 ГОСТ 24596.5-2015 Фосфаты кормовые. Методы определения рН раствора или суспензии.

176 ГОСТ 21560.5-82 Удобрения минеральные. Метод определения рассыпчатости

177 ГОСТ 21560.1-82 Удобрения минеральные. Метод определения гранулометрического состава

178 ГОСТ 20851.4-75 Удобрения минеральные. Методы определения воды

179 ГОСТ 30181.4-94 Удобрения минеральные. Метод определения суммарной массовой доли азота, содержащегося в сложных удобрениях и

селитрах в аммонийной и нитратной формах (метод Деварда)

180 ГОСТ 30181.6-94 Удобрения минеральные. Метод определения массовой доли азота в солях аммония (в аммонийной форме формальдегидным методом)

181 ГОСТ 20851.2-75 Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов

182 ГОСТ 20851.3-93 Удобрения минеральные. Методы определения массовой доли калия

183 Горобец Л.И., Лапкина Е.Д., Мойжес Б., Трофимов И.Б. Аналитический контроль производства фосфора: учебное пособие для рабочих профессий. - М.: Изд-во НИИТЭХИМ, 1984. - С. 29-47.

184 Винник М.М., Ербанова Л.Н и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений кормовых фосфатов. - М.: Изд-во Химия, 1975. – 218 с

185 Рид С.Дж. Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. - М.: Изд-во Техносфера, 2008. – 232 с.

186 Ельяшевича М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. - М.: Изд-во Техносфера, 2009. - 528 с.

187 Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. - М.: Изд-во Мир, 1991. -536 с.

188 Горелик С.С., Скаков Ю.А., и др., Рентгенографический и электроннооптический анализ: Учеб. пособие для вузов. - М.: "МИСИС", 2002. - 360с.

189 База данных порошковой дифракции. - PDF-2 Release 2020. // <http://www.icdd.com/pdf-2/>

190 Рентгенофазовый анализ: методические указания к практическим занятиям для курса «Современные методы физико-химических исследований». - Шымкент: Изд-во ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2011. -18 с.

191 Адырбаева Т.А., Есимов Б.О., Сулейменов Ж.Т., Дубинина Е.С., Жакипбаев Б.Е. Основы научных исследований силикатных материалов: практикум. – Шымкент: Изд-во ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2014. - 313 с.

192 Дифференциально - термический анализ: методические указания к практическим занятиям для курса «Современные методы физико-химических исследований» - Шымкент: Изд-во ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2011. - 11с.

193 USERKOM magazin // Журнал для пользователей систем термоанализа METTLER TOLEDO. 1/2005 Выпуск №20.

194 Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой - Спб.: «Иван Федоров», 2002. -240с.

195 Алексеев А.И., Кулинич О.В., Рамзанова Л.П., Юзвяк С. Термодинамический анализ реакции в химической технологии: учебное пособие. – СПб.: СЗТУ, 2003. – 135 с.

196 Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. - 816 с.

197 Ахназарова С.А., Кафаров Б.В. Методы оптимизации эксперимента в



химической промышленности. - М.: Высшая школа, 1985. - 327с.

198 Инков А.М., Тапалов Т., Умбетов У.У., Ху Вен Цен В., Ахметова К.Т., Дьякова Е.Т. Методы оптимизации: электронная книга. ЮКГУ, 2000.

199 Очков В.Ф. Mathcad 14 для студентов, инженеров и конструкторов. – Санкт-Петербург: БХВ -Петербург, -2007. - 368с.

200 Зайцев Н.Л. Экономика промышленного предприятия: Практикум. – М. ИНФА, 2001.-192с.

201 О налогах и других обязательных платежах в бюджет (Налоговый кодекс) Кодекс Республики Казахстан от 25 декабря 2017 года № 120-VI ЗРК. Источник <http://adilet.zan.kz/rus/docs/K1700000120/links#to>

202 Шахворостова Г.П. Ставки налогов и социальных платежей на 2020год [https://online.zakon.kz/Document/?doc\\_id=32469577](https://online.zakon.kz/Document/?doc_id=32469577)

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Обобщенные сведения о результатах исследований процесса термического разложения аммиачной селитры в растворах

№	$\tau$ , мин	Наименование показателей	Обозначение	Ед. измерения	Значения	Хим реак
1	0	Исходная концентрация раствора	$C_{NH_4NO_3}^{исх}$	моль/л	7.65	$HNO_3 = H^+ + NO_3^-$
		Конечная концентрация раствора	$C_{NH_4NO_3}^{конеч}$	моль/л	7.65	
		Температура раствора	t	°С	19	
		Водородный показатель	pH	-	5.3	
		Концентрация иона водорода	$[H^+]$	моль/л	$50.1 \cdot 10^{-7}$	
		Концентрация избыточной кислоты	$[HNO_3]$	моль/л	$50.1 \cdot 10^{-7}$	
		Константа равновесия	$K_0$	моль/л	$50.1 \cdot 10^{-7}$	
		Степень разложения $HNO_3$	$\alpha_0$	%	100	
2	4	Исходная концентрация раствора	$C_{NH_4NO_3}^{исх}$	моль/л	7.65	$NH_4NO_3 = H^+ + NO_3^- + NH_3$
		Конечная концентрация раствора	$C_{NH_4NO_3}^{конеч}$	моль/л	7.649994	
		Температура раствора	t	°С	30	
		Водородный показатель	pH	-	4.95	
		Концентрация иона водорода	$[H^+]$	моль/л	$112 \cdot 10^{-7}$	
		Концентрация избыточной кислоты	$[HNO_3]$	моль/л	$62 \cdot 10^{-7}$	
		Константа равновесия	$K_4$	моль/л	$62 \cdot 10^{-7}$	
		Степень разложения $NH_4NO_3$	$\alpha_4$	%	0.09	
		Скорость процесса	$V_4$	моль/л·мин	$15.5 \cdot 10^{-7}$	
3	10.5	Исходная концентрация раствора	$C_{NH_4NO_3}^{исх}$	моль/л	7.649994	$NH_4NO_3 = H^+ + NO_3^- + NH_3$
		Конечная концентрация раствора	$C_{NH_4NO_3}^{конеч}$	моль/л	7.649955	
		Температура раствора	t	°С	50	
		Водородный показатель	pH	-	4.35	
		Концентрация иона водорода	$[H^+]$	моль/л	$447 \cdot 10^{-7}$	
		Концентрация избыточной кислоты	$[HNO_3]$	моль/л	$385 \cdot 10^{-7}$	
		Константа равновесия	$K_{10.5}$	моль/л	$385 \cdot 10^{-7}$	
		Степень разложения $HNO_3$	$\alpha_{10.5}$	%	0.22	
		Скорость процесса	$V_{10.5}$	моль/л·мин	$51.5 \cdot 10^{-7}$	
		Относительное изменение скорости разложения $NH_4NO_3$	$V_{10.5}/V_4$	-	3.32	
4	13	Исходная концентрация раствора	$C_{NH_4NO_3}^{исх}$	моль/л	7.649955	
		Конечная концентрация раствора	$C_{NH_4NO_3}^{конеч}$	моль/л	7.649914	
		Температура раствора	t	°С	60	
		Водородный показатель	pH	-	4.10	
		Концентрация иона водорода	$[H^+]$	моль/л	$794 \cdot 10^{-7}$	
		Концентрация избыточной кислоты	$[HNO_3]$	моль/л	$409 \cdot 10^{-7}$	
		Константа равновесия	$K_{13}$	моль/л	$409 \cdot 10^{-7}$	
		Степень разложения $HNO_3$	$\alpha_{13}$	%	0.23	
		Скорость процесса	$V_{13}$	моль/л·мин	$163.6 \cdot 10^{-7}$	
		Относительное изменение скорости разложения $NH_4NO_3$	$V_{13}/V_{10.5}$	-	3.17	
		Исходная концентрация раствора	$C_{NH_4NO_3}^{исх}$	моль/л	7.649914	$NH_4NO_3$
		Конечная концентрация раствора		моль/л	7.649829	

5	15		$C_{NH_4NO_3}^{конеч}$			
		Температура раствора	t	°C	110	
		Водородный показатель	pH	-	3.9	
		Концентрация иона водорода	[H <sup>+</sup> ]	моль/л	1260·10 <sup>-7</sup>	
		Прирост концентрация иона водорода	[H <sup>+</sup> ]	моль/л	851·10 <sup>-7</sup>	
		Термический разложено	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	моль	851·10 <sup>-7</sup>	
		Образовано и улетело	NH <sub>3</sub>	моль	851·10 <sup>-7</sup>	
		Константа равновесия	K <sub>15</sub>	моль/л	851·10 <sup>-7</sup>	
		Степень разложения HNO <sub>3</sub>	α <sub>15</sub>	%	0,33	
		Скорость процесса	V <sub>15</sub>	моль/л·мин	425.5·10 <sup>-7</sup>	
		Относительное изменение скорости разложения NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	V <sub>15</sub> /V <sub>13</sub>	-	2.60	
6	22	Исходная концентрация раствора	$C_{NH_4NO_3}^{исх}$	моль/л	7.649829	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> = H <sup>+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NH <sub>3</sub>
		Конечная концентрация раствора	$C_{NH_4NO_3}^{конеч}$	моль/л	7.649787	
		Температура раствора	t	°C	110	
		Водородный показатель	pH	-	3.30	
		Концентрация иона водорода	[H <sup>+</sup> ]	моль/л	5011.8·10 <sup>-7</sup>	
		Прирост концентрация иона водорода	[H <sup>+</sup> ]	моль/л	4161.8·10 <sup>-7</sup>	
		Термический разложено	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	моль	4161.8·10 <sup>-7</sup>	
		Образовано и улетело	NH <sub>3</sub>	моль	4161.8·10 <sup>-7</sup>	
		Константа равновесия	K <sub>22</sub>	моль/л	4161.8·10 <sup>-7</sup>	
		Степень разложения HNO <sub>3</sub>	α <sub>22</sub>	%	0.73	
		Скорость процесса	V <sub>22</sub>	моль/л·мин	594.5·10 <sup>-7</sup>	
Относительное изменение скорости разложения NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	V <sub>22</sub> /V <sub>15</sub>	-	1.40			
7	31	Исходная концентрация раствора	$C_{NH_4NO_3}^{исх}$	моль/л	7.649787	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> = H <sup>+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NH <sub>3</sub>
		Конечная концентрация раствора	$C_{NH_4NO_3}^{конеч}$	моль/л	7,649740	
		Температура раствора	t	°C	110	
		Водородный показатель	pH	-	3.05	
		Концентрация иона водорода	[H <sup>+</sup> ]	моль/л	8912·10 <sup>-7</sup>	
		Прирост концентрация иона водорода	[H <sup>+</sup> ]	моль/л	4750.2·10 <sup>-7</sup>	
		Термический разложено	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	моль	4750.2·10 <sup>-7</sup>	
		Образовано и улетело	NH <sub>3</sub>	моль	4750.2·10 <sup>-7</sup>	
		Константа равновесия	K <sub>31</sub>	моль/л	4750.2·10 <sup>-7</sup>	
		Степень разложения HNO <sub>3</sub>	α <sub>31</sub>	%	0.79	
		Скорость процесса	V <sub>31</sub>	моль/л·мин	527.8·10 <sup>-7</sup>	
Относительное изменение скорости разложения NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	V <sub>31</sub> /V <sub>22</sub>	-	0.88			
8	43	Исходная концентрация раствора	$C_{NH_4NO_3}^{исх}$	моль/л	7,649740	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> = H <sup>+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NH <sub>3</sub>
		Конечная концентрация раствора	$C_{NH_4NO_3}^{конеч}$	моль/л	7.649260	
		Температура раствора	t	°C	110	
		Водородный показатель	pH	-	3,02	
		Концентрация иона водорода	[H <sup>+</sup> ]	моль/л	9549·10 <sup>-7</sup>	
		Прирост концентрация иона водорода	[H <sup>+</sup> ]	моль/л	4798·10 <sup>-7</sup>	
Термический разложено	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	моль	4798·10 <sup>-7</sup>			

		Образовано и улетело	$\text{NH}_3$	моль	$4798 \cdot 10^{-7}$	
		Константа равновесия	$K_{43}$	моль/л	$4798 \cdot 10^{-7}$	
		Степень разложения $\text{HNO}_3$	$\alpha_{43}$	%	0,79	
		Скорость процесса	$V_{43}$	моль/л·мин	$400 \cdot 10^{-7}$	
		Относительное изменение скорости разложения $\text{NH}_4\text{NO}_3$	$V_{43}/V_{31}$	-	0,76	
9	60	Исходная концентрация раствора	$C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}^{\text{исх}}$	моль/л	7.649260	$\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{NH}_3$
		Конечная концентрация раствора	$C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}^{\text{конеч}}$	моль/л	7.649260	
		Температура раствора	t	°С	110	
		Водородный показатель	pH	-	3.02	
		Концентрация иона водорода	$[\text{H}^+]$	моль/л	$9549 \cdot 10^{-7}$	
		Прирост концентрации иона водорода	$[\text{H}^+]$	моль/л	$4751 \cdot 10^{-7}$	
		Термический разложено	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	моль	$4751 \cdot 10^{-7}$	
		Образовано и улетело	$\text{NH}_3$	моль	$4751 \cdot 10^{-7}$	
		Константа равновесия	$K_{60}$	моль/л	$4751 \cdot 10^{-7}$	
		Степень разложения $\text{HNO}_3$	$\alpha_{60}$	%	0.79	
		Скорость процесса	$V_{60}$	моль/л·мин	$279 \cdot 10^{-7}$	
		Относительное изменение скорости разложения $\text{NH}_4\text{NO}_3$	$V_{60}/V_{43}$	-	0.70	

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

### Расчеты результатов термического разложения аммиачной селитры в ее кипящих растворах

В основе получение экспериментальных сведений, включенных в таблицу 3.4, использованы данные таблиц 3.2 и 3.3, а также результаты расчетов, выполненные в нижеследующей последовательности:

1. находим массы нитратного и аммиачного азота в исходном растворе аммиачной селитры (на примере раствора концентрации 65%), в гр

$$\begin{aligned} \text{исход.} m(\text{N}_{\text{аммиач}}) &= m(\text{NH}_4\text{NO}_3)^{\text{раст}} \cdot w(\text{N}_{\text{нитрат}}) / 100 = 34,37 \cdot 17,6/100 = 5,864 \text{ гр} \\ \text{исход.} m(\text{N}_{\text{нитрат}}) &= m(\text{NH}_4\text{NO}_3)^{\text{раст}} \cdot w(\text{N}_{\text{аммиач}}) / 100 = 34,37 \cdot 17,6/100 = 5,864 \text{ гр} \end{aligned}$$

2. находим массы нитратного и аммиачного азота в конечном плаве, в гр

$$\begin{aligned} \text{конеч.} m(\text{N}_{\text{аммиач}}) &= m(\text{NH}_4\text{NO}_3) \cdot w(\text{N}_{\text{нитрат}}) / 100 = 34,37 \cdot 16,66/100 = 5,514 \text{ гр} \\ \text{конеч.} m(\text{N}_{\text{нитрат}}) &= m(\text{NH}_4\text{NO}_3) \cdot w(\text{N}_{\text{аммиач}}) / 100 = 34,37 \cdot 16,73/100 = 5,538 \text{ гр} \end{aligned}$$

3. с учетом того, что при температурах выше 100°C из водного раствора газообразный аммиак улетучивается полностью, находим:

массу аммиачного азота, уносимого с улетучивающим газообразным аммиаком, в гр

$$\text{унос } m(\text{N})^{\text{NH}_3} = \text{исход.} m(\text{N}_{\text{аммиач}}) - \text{конеч.} m(\text{N}_{\text{аммиач}}) = 5,864 - 5,514 = 0,35 \text{ гр}$$

массу газообразного аммиака, в гр

$$\text{унос } m(\text{NH}_3) = \frac{M(\text{NH}_3) \cdot m(\text{N})^{\text{NH}_3}}{m(\text{N})} = \frac{17 \cdot 0,35}{0,35} = 0,425 \text{ гр}$$

4. находим массу аммиачной селитры, подвергнутой термическому разложению в ее кипящем растворе, в гр

$$\text{терм.разл.} m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \frac{m(\text{NH}_4\text{NO}_3) \cdot m(\text{NH}_3)}{m(\text{NH}_3)} = \frac{80 \cdot 0,425}{17} = 2,00 \text{ гр}$$

5. находим массу вновь образованной в результате термического разложения аммиачной селитры азотной кислоты, в гр

$$\text{вновь.обр} m(\text{HNO}_3) = \frac{m(\text{NH}_4\text{NO}_3)^{\text{разл.}} \cdot m(\text{HNO}_3)}{m(\text{NH}_4\text{NO}_3)} = \frac{63 \cdot 2}{80} = 1,575 \text{ гр}$$

6. находим массу нитратного азота, уносимого с улетучивающей частью вновь образованной в результате термического разложения аммиачной селитры азотной кислоты, в гр

$$\text{унос } m(\text{N})^{\text{HNO}_3} = \text{исход } m(\text{N}_{\text{нитрат}}) - \text{конеч } m(\text{N}_{\text{нитрат}}) = 5,864 - 5,538 = 0,326 \text{ гр}$$

7. находим массу улетучивающей с парами части вновь образованной в результате термического разложения аммиачной селитры азотной кислоты, в гр

$$\text{унос } m(\text{HNO}_3) = \frac{M(\text{HNO}_3) \cdot m(\text{N})^{\text{HNO}_3}}{m(\text{N})} = \frac{63 \cdot 14}{0,326} = 1,467 \text{ гр}$$

8. находим массу части вновь образовавшейся в результате термического разложения аммиачной селитры азотной кислоты, оставшейся в составе конечного плава, в гр

$$\text{остат } m(\text{HNO}_3) = \text{вновь.обр } m(\text{HNO}_3) - \text{унос } m(\text{HNO}_3) = 1,575 - 1,467 = 0,108 \text{ гр}$$

9. находим степень термического разложения аммиачной селитры в ее кипящем растворе, в %

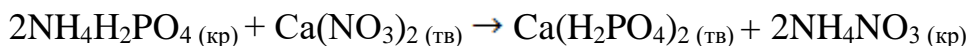
$$\alpha = \frac{2}{34,37} \cdot 100 = 5,82\%$$

10. находим массу испарившейся воды (в гр) и скорость ее испарения в процессе термического разложения аммиачной селитры в ее кипящих растворах (г/мин)

$$\begin{aligned} \text{исп } m(\text{H}_2\text{O}) &= \text{исход } m(\text{H}_2\text{O})_{\text{раст}} - \text{влаги } m(\text{H}_2\text{O})_{\text{плав}} = 18,5 - 0,235 = 18,265 \text{ гр} \\ \text{скорость испарения } (\text{H}_2\text{O}) &= \text{исп } m(\text{H}_2\text{O}) / \text{время}^{\text{мин}} = 18,265 / 66 = 0,276 \text{ г/мин} \end{aligned}$$

### ПРИЛОЖЕНИЕ 3

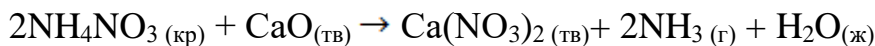
#### Результаты термодинамических исследований химических реакций



T, K	Delta H, kcal	Delta S, cal/K	Delta G, kcal	K	Log (K)
368.000	-57.602	-66.209	-34.484	2.207E+005	5.344
373.000	-62.683	-72.049	-37.526	1.071E+005	5.030
378.000	-67.764	-77.890	-40.568	5.293E+004	4.724
383.000	-72.846	-83.731	-43.610	2.663E+004	4.425
388.000	-77.977	-89.629	-46.682	1.363E+004	4.134
393.000	-83.391	-95.852	-49.923	7.091E+003	3.851
398.000	-88.140	-101.311	-52.766	3.748E+003	3.574
403.000	-96.435	-110.845	-57.732	2.012E+003	3.304
408.000	-98.303	-112.992	-58.850	1.096E+003	3.040
413.000	-103.384	-118.832	-61.892	6.054E+002	2.782
418.000	-108.465	-124.673	-64.934	3.391E+002	2.530
423.000	-113.547	-130.514	-67.976	1.924E+002	2.284
428.000	-118.628	-136.354	-71.018	1.106E+002	2.044

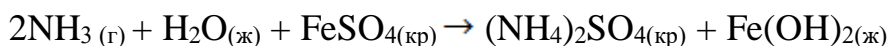


T, K	Delta H, kcal	Delta S, cal/K	Delta G, kcal	K	Log (K)
368.000	-52.586	-53.523	-32.890	3.422E+019	19.534
373.000	-52.525	-53.359	-32.622	1.306E+019	19.116
378.000	-52.462	-53.192	-32.356	5.116E+018	18.709
383.000	-52.397	-53.020	-32.090	2.057E+018	18.313
388.000	-52.329	-52.843	-31.826	8.474E+017	17.928
393.000	-52.257	-52.660	-31.562	3.575E+017	17.553
398.000	-52.182	-52.469	-31.299	1.543E+017	17.188
403.000	-49.971	-46.929	-31.059	6.994E+016	16.845
408.000	-49.875	-46.692	-30.825	3.258E+016	16.513
413.000	-49.777	-46.454	-30.592	1.548E+016	16.190
418.000	-49.677	-46.213	-30.360	7.498E+015	15.875
423.000	-49.575	-45.971	-30.130	3.700E+015	15.568
428.000	-49.472	-45.727	-29.900	1.859E+015	15.269



T, K	Delta H, kcal	Delta S, cal/K	Delta G, kcal	K	Log (K)
368.000	10.951	69.614	-14.667	5.144E+008	8.711
373.000	10.925	69.544	-15.015	6.287E+008	8.798
378.000	10.899	69.474	-15.363	7.638E+008	8.883
383.000	10.873	69.406	-15.710	9.229E+008	8.965
388.000	10.846	69.337	-16.057	1.109E+009	9.045
393.000	10.818	69.266	-16.403	1.326E+009	9.123
398.000	10.789	69.191	-16.749	1.578E+009	9.198
403.000	8.626	63.772	-17.074	1.820E+009	9.260
408.000	8.581	63.660	-17.392	2.076E+009	9.317
413.000	8.536	63.550	-17.710	2.359E+009	9.373
418.000	8.490	63.441	-18.028	2.678E+009	9.427
423.000	8.446	63.334	-18.345	3.013E+009	9.479

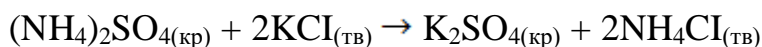
428.000	8.401	63.229	-18.661	3.387E+009	9.530
---------	-------	--------	---------	------------	-------



T, K	Delta H, kcal	Delta S, cal/K	Delta G, kcal	K	Log (K)
368.000	-39.425	-82.684	-8.997	2.207E+005	5.344
373.000	-39.463	-82.787	-8.584	1.071E+005	5.030
378.000	-39.501	-82.888	-8.169	5.293E+004	4.724
383.000	-39.538	-82.985	-7.755	2.663E+004	4.425
388.000	-39.575	-83.080	-7.340	1.363E+004	4.134
393.000	-39.611	-83.172	-6.924	7.091E+003	3.851
398.000	-39.646	-83.262	-6.508	3.748E+003	3.574
403.000	-39.681	-83.350	-6.091	2.012E+003	3.304
408.000	-39.716	-83.436	-5.674	1.096E+003	3.040
413.000	-39.750	-83.520	-5.257	6.054E+002	2.782
418.000	-39.784	-83.601	-4.839	3.391E+002	2.530
423.000	-39.818	-83.682	-4.421	1.924E+002	2.284
428.000	-39.852	-83.760	-4.002	1.106E+002	2.044

Таблица 2.10 -  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{кр}) + \text{KCl}(\text{тв}) \rightarrow \text{KNO}_3(\text{тв}) + \text{NH}_4\text{Cl}(\text{тв})$

T, K	Delta H, kcal	Delta S, cal/K	Delta G, kcal	K	Log (K)
368.000	-2.199	-3.015	-1.090	4.437E+000	0.647
373.000	-2.194	-3.002	-1.075	4.262E+000	0.630
378.000	-2.189	-2.987	-1.060	4.099E+000	0.613
383.000	-2.182	-2.969	-1.045	3.946E+000	0.596
388.000	-2.174	-2.949	-1.030	3.803E+000	0.580
393.000	-2.166	-2.928	-1.015	3.669E+000	0.565
398.000	-2.158	-2.907	-1.001	3.544E+000	0.549
403.000	-2.007	-2.551	-0.978	3.394E+000	0.531
408.000	-1.988	-2.505	-0.966	3.291E+000	0.517
413.000	-1.970	-2.462	-0.953	3.196E+000	0.505
418.000	-1.953	-2.420	-0.941	3.105E+000	0.492
423.000	-1.936	-2.380	-0.929	3.021E+000	0.480
428.000	-1.919	-2.341	-0.917	2.941E+000	0.468



T, K	Delta H, kcal	Delta S, cal/K	Delta G, kcal	K	Log (K)
368.000	-2.642	-3.626	-1.308	5.979E+000	0.777
373.000	-2.606	-3.528	-1.290	5.698E+000	0.756
378.000	-2.569	-3.429	-1.272	5.441E+000	0.736
383.000	-2.531	-3.330	-1.255	5.205E+000	0.716
388.000	-2.492	-3.229	-1.239	4.988E+000	0.698
393.000	-2.453	-3.129	-1.223	4.789E+000	0.680
398.000	-2.413	-3.027	-1.208	4.605E+000	0.663
403.000	-2.372	-2.926	-1.193	4.435E+000	0.647
408.000	-2.331	-2.824	-1.178	4.278E+000	0.631
413.000	-2.289	-2.722	-1.165	4.133E+000	0.616
418.000	-2.246	-2.620	-1.151	3.999E+000	0.602
423.000	-2.203	-2.517	-1.138	3.874E+000	0.588
428.000	-2.160	-2.415	-1.126	3.759E+000	0.575



## ПРИЛОЖЕНИЕ 4

### Характеристика исходного сырья и материалов

№ п/п	Наименование сырья, материалов	Обозначение, документ на подготовку сырья	Нормативные показатели	Норма
1	2	3	4	5
<b>Сырье</b>				
1	Аммиак	ГОСТ 6221-90	Массовая доля аммиака, %, не менее содержание масла мг/м <sup>3</sup> , не более	99,6 2
2	Азотная кислота	ТУ 663 РК 07623224-03 -97	Массовая доля азотной кислоты, %, не менее Массовая доля окислов азота, %, не более Массовая доля остатка после прокаливания, %, не более Содержание хлор-иона, мг/дм <sup>3</sup> , не более	46 0,2 0,05 10
3	Брусит	ТУ-1517-001-59074732-05	MgO, %, не менее CaO, %, не более	55 5
4	Мука фосфоритная Чилисайского месторождения	ТУ ФМ-2 СТ.ТОО 930640000252 -01-2011	Крупность, мм Массовая доля фосфатов в пересчете на P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , в сухом веществе, % не менее Массовая доля воды, %, не более Гранулометрический состав, характеризуемый массовой долей класса 0,3 мм на сите с сеткой №03К (ГОСТ 6613), %, не более	0-0,3 17 1,5 10
5	Хлористый калий 98%	ТУ 2184-048-00203944-2014	Массовая доля хлористого калия, % не менее Массовая доля калия в пересчете на K <sub>2</sub> O, %, не менее Массовая доля воды, %, не более Гранулометрический состав (массовая доля фракций) от 0,1 до 1,25мм, %, не менее Гранулометрический состав (массовая доля фракций) от 0,1 до 1,25мм, %, не менее	98,2 62,24 0,5 99 1
6	Железный купорос	ГОСТ 6981-94	Массовая доля сульфата железа (II), %, не менее Массовая доля свободной серной кислоты, % не более Массовая доля нерастворимых	53 0,3

			в воде веществ, %, не более	0,2
7	Сульфат аммония	ГОСТ 9097-82	Массовая доля азота в пересчете на сухое вещество, %, не менее Массовая доля воды, %, не более Массовая доля свободной серной кислоты, %, не более	21 0,2 0,03
8	Хим.очищенная вода	Из заводской сети	рН Солесодержание мг/л, не более окисляемость мг/л, не более Жесткость - хлориды мг/л, не более Сульфаты – железо мг/л, не более	6,5-9,0 3,0 2,5-3,0 Отсутствие 0,2 Отсутствие 0,02
9	Магнезиальная добавка	Собственное производство	рН MgO, г/л Nнитр, г/л Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,0-2,0 120-140 110-130 1,32-1,35
10	Антислеживатель	Поставка по договору	Расход на 1 тонну готового продукта, кг	0,3-0,5

## ПРИЛОЖЕНИЕ 5

### Материальный баланс производства аммиачной селитры улучшенных свойств и состава N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, равное 13/10

Таблица 7.7 - Материальный баланс стадии приготовления раствора нитрата магния

Приход			Расход		
Наименование веществ	Содержания		Наименование веществ	Содержания	
	в, кг	в, %		в, кг	в, %
1. Брусит в т.ч.:	<b>1,89</b>	<b>20,95</b>	1. Магнезиальная смесь в ее составе:	<b>8,64</b>	<b>95,79</b>
MgO	1,04	11,53	а) продукты реакции 7.1		
связанной H <sub>2</sub> O	0,59	6,54	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,85	42,68
примесей	0,26	2,88	H <sub>2</sub> O	0,94	10,42
2. Азотная кислота 46%-ная	<b>7,13</b>	<b>79,05</b>	б) вода азотной кислоты	3,85	42,68
в т.ч.:			2. Шлам	<b>0,38</b>	<b>4,21</b>
HNO <sub>3</sub> (100%)	3,28	36,36			
H <sub>2</sub> O	3,85	42,69			
<b>Всего</b>	<b>9,02</b>	<b>100</b>	<b>Всего</b>	<b>9,02</b>	<b>100</b>

Таблица 7.8 - Материальный баланс стадии аммонизации

Приход			Расход		
Наименование веществ	Содержания		Наименование веществ	Содержания	
	в, кг	в, %		в, кг	в, %
1. Аммиак (100%)	<b>83,56</b>	<b>11,41</b>	1. Раствор аммиачной селитры 64 % - ная	<b>593,27</b>	<b>80,98</b>
2. Азотная кислота 46%-ная	<b>640,37</b>	<b>87,41</b>	в т.ч.:		
в т.ч.:			чист.NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	374,06	51,06
HNO <sub>3</sub>	294,57	40,21	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,85	0,53
H <sub>2</sub> O	345,80	47,20	H <sub>2</sub> O	214,84	29,32
3. Магнезиальная смесь	<b>8,64</b>	<b>1,18</b>	NH <sub>3</sub>	0,52	0,07
в ее составе:			2. Соковый пар	<b>135,75</b>	<b>18,54</b>
а) продукт реакции 7.1			3. Потери NH <sub>3</sub>	<b>3,55</b>	<b>0,48</b>
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,85	0,53			
H <sub>2</sub> O	0,94	0,13			
б) вода азотной кислоты	3,85	0,52			
<b>Всего</b>	<b>732,57</b>	<b>100</b>	<b>Всего</b>	<b>732,57</b>	<b>100</b>

Таблица 7.9 - Материальный баланс стадии первичного упаривания

Приход			Расход		
Наименование веществ	Содержания		Наименование веществ	Содержания	
	в, кг	в, %		в, кг	в, %
1. Раствор аммиачной селитры 64 % - ная	<b>593,27</b>	<b>100</b>	1. Раствор аммиачной селитры 71 % - ная	<b>534,26</b>	<b>90,05</b>
в т.ч.:			в т.ч.:		
чист.NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	374,06	63,05	чист.NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	374,06	63,05
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,85	0,65	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,85	0,65
H <sub>2</sub> O	214,84	36,21	H <sub>2</sub> O	156,35	26,35
NH <sub>3</sub>	0,52	0,09	2. Соковый пар	<b>58,49</b>	<b>9,86</b>
				<b>0,52</b>	<b>0,09</b>

			3. Потери NH <sub>3</sub>		
<b>Всего</b>	<b>593,27</b>	<b>100</b>	<b>Всего</b>	<b>593,27</b>	<b>100</b>

Таблица 7.10 - Материальный баланс стадии смешения

Приход			Расход		
Наименование веществ	Содержания		Наименование веществ	Содержания	
	в, кг	в, %		в, кг	в, %
1. Раствор аммиачной селитры 71 %- ная в т.ч.:	<b>534,26</b>	<b>46,24</b>	1. Раствор смеси 86,50% в т.ч.:	<b>1153,82</b>	<b>99,86</b>
чист. NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	374,06	32,37	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	365,21	31,61
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,85	0,33	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,85	0,33
H <sub>2</sub> O	156,35	13,53	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	292,27	25,30
2. Фосфоритная мука в т.ч.:	<b>588,24</b>	<b>50,91</b>	SiO <sub>2</sub>	120,17	10,40
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	306,41	26,52	других минеральных составляющих	161,24	13,96
SiO <sub>2</sub>	120,59	10,44	вновь обр. CaHPO <sub>4</sub>	11,44	0,99
других минеральных составляющих	161,24	13,96	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9,08	0,79
3. Сульфат железа FeSO <sub>4</sub>	<b>4,71</b>	<b>0,41</b>	Fe(OH) <sub>2</sub>	2,79	0,24
4. Сульфат аммония (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>28,20</b>	<b>2,44</b>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	32,29	2,79
			H <sub>2</sub> O	155,48	13,46
			2. Отходящие газы	<b>1,59</b>	<b>0,14</b>
			в т.ч.:		
			NH <sub>3</sub>	0,86	0,07
			SiF <sub>4</sub>	0,73	0,06
<b>Всего</b>	<b>1155,41</b>	<b>100</b>	<b>Всего</b>	<b>1155,41</b>	<b>100</b>

Таблица 7.11 - Материальный баланс стадий грануляции и сушки

Приход			Расход		
Наименование веществ	Содержания		Наименование веществ	Содержания	
	в, кг	в, %		в, кг	в, %
1. Суспензионная смесь, 85% в т.ч.:	<b>1153,82</b>	<b>100</b>	1. Высушенный продукт в т.ч.:	<b>1000,06</b>	<b>86,67</b>
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	365,21	31,65	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	365,21	31,65
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,85	0,33	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,85	0,33
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	292,27	25,33	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	292,27	25,33
SiO <sub>2</sub>	120,17	10,41	SiO <sub>2</sub>	120,17	10,41
других минеральных составляющих	161,24	13,98	других минеральных составляющих	161,24	13,98
вновь обр. CaHPO <sub>4</sub>	11,44	0,99	вновь обр. CaHPO <sub>4</sub>	11,44	0,99
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9,08	0,79	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9,08	0,79
Fe(OH) <sub>2</sub>	2,79	0,24	Fe(OH) <sub>2</sub>	2,79	0,24
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	32,29	2,80	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	32,29	2,80
H <sub>2</sub> O	155,48	13,48	H <sub>2</sub> O	1,72	0,15
			2. Испарив. H <sub>2</sub> O	<b>153,76</b>	<b>13,33</b>
<b>Всего</b>	<b>1153,82</b>	<b>100</b>	<b>Всего</b>	<b>1153,82</b>	<b>100</b>

## ПРИЛОЖЕНИЕ 6

### Материальный баланс производства аммиачной селитры улучшенных свойств и состава N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> равное 19/7

Таблица 3.1 - Материальный баланс стадии приготовления раствора нитрата магния

Приход			Расход		
Наименование веществ	Содержания		Наименование веществ	Содержания	
	в, кг	в, %		в, кг	в, %
1. Брусит в т.ч.:	<b>2,76</b>	<b>20,95</b>	1. Магнезиальная смесь в ее составе:	<b>12,61</b>	<b>95,75</b>
MgO	1,52	11,54	а) продукты реакции 7.1		
связанной H <sub>2</sub> O	0,85	6,45	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,62	42,67
примесей	0,39	2,96	H <sub>2</sub> O	1,37	10,40
2. Азотная кислота 46%-ная	<b>10,41</b>	<b>79,04</b>	б) вода азотной кислоты	5,62	42,67
в т.ч.:			2. Шлам	<b>0,56</b>	<b>4,25</b>
HNO <sub>3</sub> (100%)	4,79	36,37			
H <sub>2</sub> O	5,62	42,67			
<b>Всего</b>	<b>13,17</b>	<b>100</b>	<b>Всего</b>	<b>13,17</b>	<b>100</b>

Таблица 3.2 - Материальный баланс стадии аммонизации

Приход			Расход		
Наименование веществ	Содержания		Наименование веществ	Содержания	
	в, кг	в, %		в, кг	в, %
1. Аммиак (100%)	<b>122,12</b>	<b>11,41</b>	1. Раствор аммиачной селитры 64 % - ная	<b>867,11</b>	<b>80,98</b>
2. Азотная кислота 46%-ная	<b>935,93</b>	<b>87,41</b>	в т.ч.:		
в т.ч.:			чист.NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	546,70	51,06
HNO <sub>3</sub>	430,53	40,21	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,62	0,53
H <sub>2</sub> O	505,40	47,20	H <sub>2</sub> O	314,03	29,33
3. Магнезиальная смесь	<b>12,61</b>	<b>1,18</b>	NH <sub>3</sub>	0,76	0,07
в ее составе:			2. Соковый пар	<b>198,36</b>	<b>18,53</b>
а) продукт реакции 7.1			3. Потери NH <sub>3</sub>	<b>5,19</b>	<b>0,48</b>
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,62	0,53			
H <sub>2</sub> O	1,37	0,13			
б) вода азотной кислоты	5,62	0,52			
<b>Всего</b>	<b>1070,66</b>	<b>100</b>	<b>Всего</b>	<b>1070,66</b>	<b>100</b>

Таблица 3.3 - Материальный баланс стадий первичного упаривания

Приход			Расход		
Наименование веществ	Содержания		Наименование веществ	Содержания	
	в, кг	в, %		в, кг	в, %
1. Раствор аммиачной селитры 64 % - ная	<b>867,11</b>	<b>100</b>	1. Раствор аммиачной селитры 71 % - ная	<b>780,86</b>	<b>90,05</b>
в т.ч.:			в т.ч.:		
чист.NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	546,70	63,05	чист.NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	546,70	63,05
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,62	0,65	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,62	0,65

H <sub>2</sub> O	314,03	36,21	H <sub>2</sub> O	228,54	26,35
NH <sub>3</sub>	0,76	0,09	2. Соковый пар	<b>85,49</b>	<b>9,86</b>
			3. Потери NH <sub>3</sub>	<b>0,76</b>	<b>0,09</b>
<b>Всего</b>	<b>867,11</b>	<b>100</b>	<b>Всего</b>	<b>867,11</b>	<b>100</b>

Таблица 3.4 - Материальный баланс стадии смешения

Приход			Расход		
Наименование веществ	Содержания		Наименование веществ	Содержания	
	в, кг	в, %		в, кг	в, %
1. Раствор аммиачной селитры 71 % - ная в т.ч.:	<b>780,86</b>	<b>63,56</b>	1. Раствор смеси 85,0% в т.ч.:	<b>1175,44</b>	<b>95,68</b>
чист. NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	546,70	44,50	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	533,58	43,43
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,62	0,46	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,62	0,46
H <sub>2</sub> O	228,54	18,60	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	193,83	15,78
2. Фосфоритная мука в т.ч.:	<b>411,76</b>	<b>33,52</b>	SiO <sub>2</sub>	84,19	6,85
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	214,49	17,46	других минеральных составляющих	112,86	9,19
SiO <sub>2</sub>	84,81	6,90	вновь обр. CaHPO <sub>4</sub>	16,73	1,36
других минеральных составляющих	112,86	9,18	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	13,28	1,08
3. Сульфат железа FeSO <sub>4</sub>	<b>12,47</b>	<b>1,02</b>	Fe(OH) <sub>2</sub>	7,38	0,60
4. Сульфат аммония (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>23,45</b>	<b>1,91</b>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31,51	2,56
			H <sub>2</sub> O	176,46	13,46
			2. Отходящий газ	<b>1,07</b>	<b>0,09</b>
			SiF <sub>4</sub>	1,07	0,09
			3. Испарившаяся вода	<b>52,03</b>	<b>4,24</b>
<b>Всего</b>	<b>1228,54</b>	<b>100</b>	<b>Всего</b>	<b>1228,54</b>	<b>100</b>

Таблица 3.5 - Материальный баланс стадий грануляции и сушки

Приход			Расход		
Наименование веществ	Содержания		Наименование веществ	Содержания	
	в, кг	в, %		в, кг	в, %
1. Раствор смеси 85,0% в т.ч.:	<b>1175,44</b>	<b>100</b>	1. Высушенный продукт в т.ч.:	<b>1000,0</b>	<b>85,07</b>
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	533,58	45,39	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	533,58	45,39
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,62	0,48	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,62	0,48
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	193,83	16,49	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	193,83	16,49
SiO <sub>2</sub>	84,19	7,16	SiO <sub>2</sub>	84,19	7,16
других минеральных составляющих	112,86	9,60	других минеральных составляющих	112,86	9,60
вновь обр. CaHPO <sub>4</sub>	16,73	1,43	вновь обр. CaHPO <sub>4</sub>	16,73	1,42
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	13,28	1,13	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	13,28	1,13
Fe(OH) <sub>2</sub>	7,38	0,63	Fe(OH) <sub>2</sub>	7,38	0,63
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31,51	2,68	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31,51	2,68
H <sub>2</sub> O	176,46	15,01	H <sub>2</sub> O	1,02	0,09
			2. Испарившаяся вода	<b>175,44</b>	<b>14,93</b>
<b>Всего</b>	<b>1175,44</b>	<b>100</b>	<b>Всего</b>	<b>1175,44</b>	<b>100</b>

## ПРИЛОЖЕНИЕ 7

### Материальный баланс производства аммиачной селитры улучшенных свойств и состава N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> равное 23/5

Таблица 4.1 - Материальный баланс стадии приготовления раствора нитрата магния

Приход			Расход		
Наименование веществ	Содержания		Наименование веществ	Содержания	
	в, кг	в, %		в, кг	в, %
1. Брусит в т.ч.:	<b>3,34</b>	<b>21,00</b>	1. Магнезиальная смесь в ее составе:	<b>15,27</b>	<b>95,80</b>
MgO	1,84	11,54	а) продукты реакции 7.1		
связанной H <sub>2</sub> O	1,03	6,49	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6,81	42,72
примесей	0,47	2,97	H <sub>2</sub> O	1,66	10,41
2. Азотная кислота 46%-ная в т.ч.:	<b>12,60</b>	<b>79,00</b>	б) вода азотной кислоты	6,80	42,66
HNO <sub>3</sub> (100%)	5,80	36,34	2. Шлам	<b>0,67</b>	<b>4,20</b>
H <sub>2</sub> O	6,80	42,65			
<b>Всего</b>	<b>15,94</b>	<b>100</b>	<b>Всего</b>	<b>15,94</b>	<b>100</b>

Таблица 4.2 - Материальный баланс стадии аммонизации

Приход			Расход		
Наименование веществ	Содержания		Наименование веществ	Содержания	
	в, кг	в, %		в, кг	в, %
1. Аммиак (100%)	<b>147,83</b>	<b>11,41</b>	1. Раствор аммиачной селитры 64 % - ная	<b>1049,60</b>	<b>80,98</b>
2. Азотная кислота 46%-ная в т.ч.:	<b>1132,96</b>	<b>87,41</b>	в т.ч.:		
HNO <sub>3</sub>	521,16	40,21	чист.NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	661,79	51,06
H <sub>2</sub> O	611,80	47,20	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6,81	0,53
3. Магнезиальная смесь в ее составе:	<b>15,27</b>	<b>1,18</b>	H <sub>2</sub> O	380,08	29,32
а) продукты реакции 7.1			NH <sub>3</sub>	0,92	0,07
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6,81	0,53	2. Соковый пар	<b>240,17</b>	<b>18,54</b>
H <sub>2</sub> O	1,66	0,13	3. Потери NH <sub>3</sub>	<b>6,28</b>	<b>0,48</b>
б) вода азотной кислоты	6,80	0,52			
<b>Всего</b>	<b>1296,05</b>	<b>100</b>	<b>Всего</b>	<b>1296,05</b>	<b>100</b>

Таблица 4.3 - Материальный баланс стадий первичного упаривания

Приход			Расход		
Наименование веществ	Содержания		Наименование веществ	Содержания	
	в, кг	в, %		в, кг	в, %
1. Раствор аммиачной селитры 64 % - ная в т.ч.:	<b>1049,60</b>	<b>100</b>	1. Раствор аммиачной селитры 71 % - ная	<b>945,20</b>	<b>90,05</b>
чист.NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	661,79	63,05	в т.ч.:		
			чист.NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	661,79	63,05

Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6,81	0,65	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6,81	0,65
H <sub>2</sub> O	380,08	36,21	H <sub>2</sub> O	276,60	26,35
NH <sub>3</sub>	0,92	0,09	2. Соковый пар	<b>103,48</b>	<b>9,86</b>
			3. Потери NH <sub>3</sub>	<b>0,64</b>	<b>0,09</b>
<b>Всего</b>	<b>1049,60</b>	<b>100</b>	<b>Всего</b>	<b>1049,60</b>	<b>100</b>

Таблица 4.4 - Материальный баланс стадии смешения

Приход			Расход		
Наименование веществ	Содержания		Наименование веществ	Содержания	
	в, кг	в, %		в, кг	в, %
1. Раствор аммиачной селитры 71 %- ная в т.ч.:	<b>945,20</b>	<b>74,10</b>	1.Раствор смеси 85% в т.ч.:	<b>1174,20</b>	<b>92,05</b>
чист.NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>			645,90	60,63	
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			6,81	0,53	
H <sub>2</sub> O			276,60	21,68	
2. Фосфоритная мука в т.ч.:			<b>294,12</b>	<b>23,05</b>	чист.NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	153,21	12,01	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6,81	0,53
SiO <sub>2</sub>	60,29	4,72	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	128,19	10,05
других минеральных составляющих	80,62	6,32	SiO <sub>2</sub>	59,55	4,67
4. Сульфат железа FeSO <sub>4</sub>	<b>15,11</b>	<b>1,20</b>	других минеральных составляющих	80,62	6,32
5. Сульфат аммония (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>21,21</b>	<b>1,66</b>	вновь обр. CaHPO <sub>4</sub>	20,25	1,59
			Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	16,07	1,26
			Fe(OH) <sub>2</sub>	8,95	0,70
			(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	34,33	2,69
			H <sub>2</sub> O	173,31	13,58
			2. Отходящие газы	<b>101,44</b>	<b>7,95</b>
			SiF <sub>4</sub>	1,29	0,10
			испарив. вода	100,15	7,85
<b>Всего</b>	<b>1275,64</b>	<b>100</b>	<b>Всего</b>	<b>1275,64</b>	<b>100</b>

Таблица 4.5 - Материальный баланс стадий грануляции и сушки

Приход			Расход				
Наименование веществ	Содержания		Наименование веществ	Содержания			
	в, кг	в, %		в, кг	в, %		
1. Раствор смеси 85% в т.ч.:	<b>1174,20</b>	<b>100</b>	1. Высушенный продукт в т.ч.:	<b>1000,57</b>	<b>100</b>		
чист.NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>			645,90	55,01	чист.NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	645,90	55,01
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			6,81	0,58	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6,81	0,58
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F			128,19	10,92	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	128,19	10,92
SiO <sub>2</sub>			59,55	5,07	SiO <sub>2</sub>	59,55	5,07
других минеральных составляющих			80,62	6,87	других минеральных составляющих	80,62	6,87
вновь обр. CaHPO <sub>4</sub>			20,25	1,72	вновь обр. CaHPO <sub>4</sub>	20,25	1,72
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			16,07	1,37	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	16,07	1,37
Fe(OH) <sub>2</sub>			8,95	0,76	Fe(OH) <sub>2</sub>	8,95	0,76
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			34,33	2,92	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	34,33	2,92
H <sub>2</sub> O			173,31	14,76	H <sub>2</sub> O	0,10	0,01
					2. Испарив. H <sub>2</sub> O	173,63	14,75
<b>Всего</b>			<b>1174,20</b>	<b>100</b>	<b>Всего</b>	<b>1174,20</b>	<b>100</b>



«Согласовано»  
 Проректор по ИР и ИИ  
 РГП на ПХВ ЮКГУ им. М.Ауэзова  
 Сагаев М.И.  
 « 25 » 2019г.

«Утверждено»  
 Главный инженер  
 АО «КазАзот»  
 КазАзот  
 Тарбанов М.О.  
 2019г.

**АКТ**

о проведении опытно-промышленных испытаний технологии получения на основе аммиачной селитры NPK удобрения состава 16:7:7

В период с 21.05.19г. по 31.05.19г. при участии представителей кафедры "Химическая технология неорганических веществ" РГП на ПХВ ЮКГУ им. М.Ауэзова д.т.н., профессора У.Бестерекова, к.т.н., доцента А.А. Болысбек, PhD докторанта А.Д.Кыдыралиевой, научного сотрудника С.Р.Ермекова, специалиста среднего уровня квалификации Л.Х. Холошенко, а также специалистов АО "КазАзот" в лице заместителя главного инженера Д.С. Жумабекова, начальника ТО Э.А.Саменовой, начальника опытной установки производства аммиачной селитры С.В.Абрамова и аппаратчиков шестого разряда П.Аскерова, К.Сали, проведены опытно-промышленные испытания технологии получения комплексного азотфосфоркалийного удобрения путем введения в раствор аммиачной селитры (АС), фосмуки производства ТОО "Темир-Сервис", хлорида калия, а также дополнительных минеральных добавок – сульфатов железа и аммония.

Опытно-промышленные испытания проводились на опытном участке производства аммиачной селитры, основными технологическими оборудованьями которого явились:

- реактор приготовления раствора смеси аммиачной селитры и минеральных добавок, снабженный мешалкой и паровой рубашкой. Рабочая емкость реактора 1,5 м<sup>3</sup>;
- гранулятор - полый вращающийся барабан с длиной 2 м, диаметром 800 мм.

Опытно-промышленные испытания проведены с соблюдением нижеследующих технологических показателей процесса:

- температура предварительного прогрева реактора для приготовления смеси раствора аммиачной селитры и минеральных добавок 110-130°C;
- концентрация и температура исходного раствора аммиачной селитры соответственно 64-71% и 110-130°C;
- концентрация и температура смеси раствора аммиачной селитры и минеральных добавок соответственно 85% и 120-130°C;
- продолжительность переработки приготовленного раствора смеси аммиачной селитры и минеральных добавок в реакторе 120 минут;
- расход концентрированного раствора смеси аммиачной селитры и минеральных добавок через форсунки гранулятора 1,9 л/мин;

- температура производной фракции гранул продукта в сборнике готовой продукции 40-50°C;

- диаметр производной фракции гранул готового продукта 2- 4 мм;  
Проведен анализ продукта на азот,  $P_2O_{5\text{общ}}$ ,  $P_2O_{5\text{усв}}$ ,  $K_2O$ , pH, на содержание влаги и прочность (таблица).

Таблица. Результаты анализа состава и свойств полученного продукта

Продукты Показатели	Расходные показатели *						Содержание в продукте, %						Прочность, Н/гр
	Раствор АС, л	Конц. раст. АС, %	Фос. мука, кг	$FeSO_4$ , кг	$(NH_4)_2SO_4$ , кг	KCl, кг	$N_{\text{общ}}$	$P_2O_{5\text{общ}}$	$P_2O_{5\text{усв}}$	$K_2O$	W	pH	
Образец 1	155,00	71,00	115,00	0,32	-	31,00	17,00	6,00	5,25	6,33	0,15	6,50	9,16
Образец 2	155,00	71,00	121,00	0,32	4,41	32,85	15,96	6,75	6,00	6,65	0,25	6,47	9,65

Анализ состава и свойств полученного продукта выполнен в лабораторий цеха №441 АО «КазАзот».

Таким образом, на основе аммиачной селитры, фосмуки Чилисайского месторождения и дополнительных минеральных добавок можно добиться существенного улучшения как потребительских, так товарных свойств азотсодержащего удобрительного продукта.

#### Акт составили и подписали

От АО «КазАзот»  
Зам. Начальник ГО Саменова Э.А.  
Начальник опытной установки  
Абрамов С.В.  
Аппаратчик шестого разряда  
Аскеров П.  
Аппаратчик шестого разряда  
Сали К.

От «ЮКГУ» им. М.Ауэзова  
Д.т.н., профессор  
Бестереков У.  
К.т.н., доцент  
Болысбек А.А.  
Докторант PhD  
Кыдыралиева А.Д.  
Специалист СУК  
Холощенко Л. Х.  
Научный сотрудник  
Ермеков С.Р.

«Согласовано»  
 Проректор по НР и И  
 РГП на ПХВ ЮКГУ им. М. Ауэзова  
 Сагаев М.А.  
 (подпись, Ф.И.О.)  
 « 25 » 00 2019г.

«Утверждено»  
 Главный инженер  
 АО «КазАзот»  
 Тарбанов М.О.  
 (подпись, Ф.И.О.)  
 « 25 » 00 2019г.

**АКТ**

о проведении опытно-промышленных испытаний технологии получения NP удобрения состава 23:5 на основе аммиачной селитры

В период с 21.05.19г. по 31.05.19г. при участии представителей кафедры "Химическая технология неорганических веществ" РГП на ПХВ ЮКГУ им. М.Ауэзова д.т.н., профессора У.Бестерекова, к.т.н доцента А.А. Большбек, PhD докторанта А.Д. Кыдыралиевой, специалиста среднего уровня квалификации Л. Х. Холощенко, а также специалистов АО "КазАзот" в лице заместителя главного инженера Д.С. Жумабекова, начальника ТО Э.А. Саменовой, начальника опытной установки производства аммиачной селитры С.В. Абрамова и аппаратчиков шестого разряда П.Аскерова, К. Сали проведены опытно-промышленные испытания технологии получения комплексной удобрительной продукции на основе аммиачной селитры путем добавления в его раствор, прошедший первичную выпарку, минеральных композиционных и модифицирующих добавок - фосфоритной муки производства ТОО "Темир-Сервис", сульфатов железа и аммония.

Опытно-промышленные испытания проводились на опытном участке производства аммиачной селитры, основными технологическими оборудованями которого явились:

- реактор приготовления растворов смеси аммиачной селитры и композиционных, модифицирующих добавок, представляющий собой, снабженный с мешалкой, типовой цилиндрический резервуар с паровой рубашкой. Рабочая емкость реактора 1,5 м<sup>3</sup>;

- гранулятор, представляющий собой наклонно установленный полый барабан с длиной 2м, диаметром 800 мм, который в установленном рабочем режиме вращается вокруг оси с частотой 50 об/мин.

В условиях проведения опытно-промышленных испытаний были соблюдены нижеследующие технологические показатели процесса:

- температура предварительного прогрева реактора для приготовления смеси раствора аммиачной селитры и композиционных добавок 110-130°C;

- концентрация и температура исходного раствора аммиачной селитры, прошедшего первую ступень выпарки на входе в реактор приготовления смеси раствора аммиачной селитры и композиционных добавок соответственно 64-71% и 110-130°C;

- продолжительность переработки приготовленного раствора смеси аммиачной селитры и композиционных добавок в реакторе 120 минут;

- концентрация и температура упаренного раствора, полученного из смеси раствора аммиачной селитры и композиционных добавок в реакторе приготовления смеси раствора 80-85% и 120-130°C;
  - расход концентрированного раствора смеси аммиачной селитры и композиционных добавок через форсунки гранулятора 1,9 л/мин;
  - температура гранул продукта на выходе из гранулятора 70-80°C;
  - температура производственной фракции гранул продукта в сборнике готовой продукции 40-50°C;
  - диаметр производственной фракции гранул готового продукта 2- 4 мм;
- Проведен анализ продукта на азот,  $P_2O_5$  общ.,  $P_2O_5$  усв., pH, на содержание влаги, прочность (Таблица).

Таблица. Результаты анализа состава и свойств полученного продукта

Продукты	Расходные показатели				Содержание в продукте, %				pH	Прочность, Н/гр
	Показатели	Раствор АС	Фос.мука	FeSO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	N <sub>общ</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5,общ</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5,усв</sub>		
Образец 1	211,00 л	100,00 кг	-	-	23,80	4,87	4,50	0,28	6,47	8,05
Образец 2	155,00 л	60,53 кг	0,61 кг	3,07 кг	22,88	4,97	4,58	0,20	6,47	12,15

Из данных таблицы следует, что, полученные продукты имеет комплексный состав, отличаются улучшенными агрохимическими и потребительскими показателями, проявляют нормативные физико-химические свойства.

Таким образом, в условиях АО «КазАзот» проведены опытные испытания технологии получения на основе аммиачной селитры NP удобрения состава 23:5 с использованием в качестве основной композиционной добавки фосфоритной муки Чилисайского месторождения. Полученные при этом результаты убедительно свидетельствуют о важной прикладную значимость нового технологического решения.

#### Акт составили и подписали

От АО «КазАзот»  
 Зам. Начальника ТО Саменова Э.А.  
 Начальник опытной установки  
 Абрамов С.В.  
 Аппаратчик шестого разряда  
 Аскеров П.  
 Аппаратчик шестого разряда  
 Сали К.

От «ЮКГУ» им. М.Ауэзова  
 Д.т.н., профессор  
 Бестереков У.  
 К.т.н., доцент  
 Болысбек А.А.  
 Докторант PhD  
 Кыдыралиева А.Д.  
 Специалист СУК  
 Холощенко Л. Х

«Согласовано»  
Проректор по НР и ИТ  
РГП на ПХВ ЮКГУ им. М.Ауэзова



« 25 » 2019г.

«Утверждено»

Главный инженер  
АО «КазАзот»



Тарбанов М.О.

« 25 » 2019г.

**АКТ**

о проведении опытно-промышленных испытаний технологии получения NP удобрения состава 21:6 на основе аммиачной селитры и фосфоритной мукой месторождения Чилисай

Настоящий акт составлен о том, что в период с 21.05.19г. по 31.05.19г. на промышленной площадке АО "КазАзот" с участием представителей АО "КазАзот" в лице главного инженера Тарбанова М.О., заместителя главного инженера Жумабекова Д. С., начальника ТО Саменовой Э.А., начальника опытной установки Абрамова С. В. и аппаратчиков шестого разряда Аскерова П., Сали К., а также от РГП на ПХВ ЮКГУ им. М.Ауэзова PhD докторанта кафедры "Химическая технология неорганических веществ" Кыдыралиевой А.Д., д.т.н., профессора Бестерекова У., к.т.н., доцента Болысбек А.А., специалиста СУК Холощенко Л.Х были проведены опытные испытания технологии получения новой NP удобрительной композиции состава 19:7.

Целью испытания явилась опытно-промышленная отработка режимных параметров процесса производства NP удобрения состава 19:7 на основе аммиачной селитры и фосфоритной муки Чилисайского месторождения.

Основные принципы проведения опытно-промышленных испытаний, выполнения анализов и обобщения результатов:

- подготовка раствора смеси аммиачной селитры, фосфоритной муки и дополнительных композиционных добавок, доведение его технологических параметров до режимных показателей;
- переработка приготовленного раствора в грануляторе, получение гранулированного продукта, требуемого качества и свойств;
- анализ состава и свойств полученного продукта;
- обработка и обобщения результатов опытно-промышленных испытаний;

Исходные сведения, использованные в опытно-промышленных испытаниях, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Исходные сведения

V раствора (NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> )	C раствора (NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> )	Масса (ФМ)	Масса (FeSO <sub>4</sub> )	Масса (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ожидаемые соотношения N:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
155 л	71 %	224кг	0,672кг	5,46кг	21:6

Результаты анализа состава и свойств, полученного NP продукта, приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Продукт / Показатели	N, %	P <sub>2</sub> O <sub>5(общ)</sub> , %	P <sub>2</sub> O <sub>5(усв)</sub> , %	pH	Влага, %	Прочность, Н/гр
Образец	22,1	5,84	4,54	6,30	1,04	8,5

Технологические показатели процесса:

Расход концентрированной смеси 3,2 л/мин;

Концентрация раствора смеси на входе в гранулятор 80-85%;

Температура:

- концентрированной смеси в реакторе 110 - 130°С;
- на входе в гранулятор 120°С - 130°С;
- на выходе из гранулятор 70°С - 80°С;

Продолжительность переработки приготовленного раствора 120 минут;

Установлено, что вновь синтезированные образцы азотно-фосфорных удобрений легко гранулируются, создавая гранулы средней статической прочности порядка 8,0-10,0 Н/гр, практически не проявляют кислотные свойства. Как видно из данных таблицы 2, в полученных образцах новых удобрительных композиций, общее содержание азота и фосфора составляет порядка 27%. Отсюда следует, что они, в частности, агрохимически более ценны чем сульфат аммония, простой и аммонизированный суперфосфат.

Таким образом, в условиях производственной площадки АО "КазАзот" установлена реальная возможность получения N/P комплексного удобрения состава 21/6 на основе аммиачной селитры и фосфоритной мукой Чилисайского месторождения. При этом установлено, что полученный продукт имеет высокие агрохимические свойства, и может быть рекомендовано к промышленному выпуску.

#### Акт составили и подписали

От АО «КазАзот»  
 Зам. Начальника ГО Саменова Э.А.  
 Начальник опытной установки  
 Абрамов С.В.  
 Аппаратчик шестого разряда  
 Аскеров П.  
 Аппаратчик шестого разряда  
 Сали К.

От «ЮКГУ» им. М.Ауэзова  
 Д.т.н., профессор  
 Бестереков У.  
 К.т.н., доцент  
 Болысбек А.А.  
 Докторант р/Д  
 Кыдыралиева А.Д.  
 Специалист СУК  
 Холощенко Л. Х

«Согласовано»  
Проректор по НР и И  
РГП на ПХВ ЮКГУ им. М.Ауэзова  
Сатаса М.Д.

« 25 » 0 2019г.

«Утверждено»  
Главный инженер  
АО «КазАзот»  
Тарбанов М.О.

2019г.

**АКТ**

о проведении опытно-промышленных испытаний технологии получения NP удобрения состава 19:7 на основе аммиачной селитры и фосфоритной мукой месторождения Чилисай

Настоящий акт составлен о том, что в период с 21.05.19г. по 31.05.19г. на промышленной площадке АО "КазАзот" с участием представителей АО "КазАзот" в лице главного инженера Тарбанова М.О., заместителя главного инженера Жумабекова Д. С., начальника ТО Саменовой Э.А., начальника опытной установки Абрамова С. В. и аппаратчиков шестого разряда Аскерова П., Сали К., а также от РГП на ПХВ ЮКГУ им. М.Ауэзова PhD докторанта кафедры "Химическая технология неорганических веществ" Кыдыралиевой А.Д., д.т.н., профессора Бестерекова У., к.т.н., доцента Болысбек А.А., специалиста СУК Холощенко Л.Х были проведены опытные испытания технологии получения новой NP удобрительной композиции состава 19:7.

Целью испытания явилась опытно-промышленная отработка режимных параметров процесса производства NP удобрения состава 19:7 на основе аммиачной селитры и фосфоритной муки Чилисайского месторождения.

Основные принципы проведения опытно-промышленных испытаний, выполнения анализов и обобщения результатов:

- подготовка раствора смеси аммиачной селитры, фосфоритной муки и дополнительных композиционных добавок, доведение его технологических параметров до режимных показателей;
- переработка приготовленного раствора в грануляторе, получение гранулированного продукта, требуемого качества и свойств;
- анализ состава и свойств полученного продукта;
- обработка и обобщения результатов опытно-промышленных испытаний;

Исходные сведения, использованные в опытно-промышленных испытаниях, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Исходные сведения

V раствора (NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> )	C раствора (NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> )	Масса (ФМ)	Масса (FeSO <sub>4</sub> )	Масса (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ожидаемые соотношения N:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
155 л	71 %	102кг	0,306кг	3,71кг	19:7

Результаты анализа состава и свойств, полученного NP продукта, приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Продукт / Показатели	N, %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (общ), %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (усв), %	pH	Влага, %	Прочность, Н/гр
Образец	18	6,71	6,6	6,27	1,21	8,06

Технологические показатели процесса:

Расход концентрированной смеси 3,2 л/мин;

Концентрация раствора смеси на входе в гранулятор 80-85%;

Температура:

- концентрированной смеси в реакторе 110 - 130 °С;
- на входе в гранулятор 120<sup>0</sup>С - 130<sup>0</sup>С;
- на выходе из гранулятор 70 °С - 80 °С;

Продолжительность переработки приготовленного раствора 120 минут;

Установлено, что вновь синтезированные образцы азотно-фосфорных удобрений легко гранулируются, создавая гранулы средней статической прочности порядка 8,0-10,0 Н/гр, практически не проявляют кислотные свойства. Как видно из данных таблицы 2, в полученных образцах новых удобрительных композиций, общее содержание азота и фосфора составляет порядка 26%. Отсюда следует, что они, в частности, агрохимически более ценны чем сульфат аммония, простой и аммонизированный суперфосфат.

Таким образом, в условиях производственной площадки АО "КазАзот" установлена реальная возможность получения N/P комплексного удобрения состава 19/7 на основе аммиачной селитры и фосфоритной мукой Чилисайского месторождения. В производственных условиях отработаны технологические режимы процесса, установлены расходные показатели сырьевых материалов и реагентов.

**Акт составили и подписали**

От АО «КазАзот»  
 Зам. Начальника ТО Саменова Э.А.  
 Начальник опытной установки  
 Абрамов С.В.  
 Аппаратчик шестого разряда  
 Аскеров П.  
 Аппаратчик шестого разряда  
 Сали К.

От «ЮКГУ» им. М.Ауэзова  
 Д.т.н., профессор  
 Бестерков У.  
 К.т.н., доцент  
 Болысбек А.А.  
 Докторант PhD  
 Кыдыралиева А.Д.  
 Специалист СУК  
 Холощенко Л. Х.



«Согласовано»  
 Проректор по НР и И  
 РГП на ПХВ ЮКГУ им. М.Ауэзова  
 Сагаев М.Н.  
 « 25 » \_\_\_\_\_ 2019г.

«Утверждено»  
 Главный инженер  
 АО «КазАзот»  
 Тарбанов М.О.  
 « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019г.

**АКТ**

о проведении опытно-промышленных испытаний технологии получения N/P удобрения состава 13/10 на основе аммиачной селитры и фосфоритной мукой месторождения Чилисай

В период с 21.05.19г. по 31.05.19г. при участии представителей кафедры "Химическая технология неорганических веществ" РГП на ПХВ ЮКГУ им. М.Ауэзова д.т.н., профессора У.Бестерекова, к.т.н доцента А.А. Болысбек, PhD докторанта А.Д. Кыдыралиевой, специалиста среднего уровня квалификации Л. Х. Холощенко, а также специалистов АО "КазАзот" в лице заместителя главного инженера Д.С. Жумабекова, начальника ТО Э.А. Саменовой, начальника опытной установки производства аммиачной селитры С.В. Абрамова и аппаратчиков шестого разряда П.Аскерова, К. Сали проведены опытно-промышленные испытания технологии получения комплексной N:P удобрительной продукции состава 13:10 на основе раствора аммиачной селитры и модифицирующих добавок - фосфоритной муки производства ТОО "Темир-Сервис", сульфатов железа и аммония.

Основные принципы проведения опытно-промышленных испытаний, анализа и обобщений результатов опытов:

- в режиме перемешивания и циркуляции добавление в реактор расчетной массы композиционной добавки, получение раствора смеси аммиачной селитры и модифицирующих добавок требуемой концентрации, упаривание раствора, отбор пробы раствора на анализ;
  - сушка раствора смеси аммиачной селитры и модифицирующих добавок и грануляция продукта в грануляторе в прямоточном потоке сушильного агента;
  - остановка реактора приготовления смеси раствора аммиачной селитры и композиционной добавки, гранулятора, вибросита, промывка гранулятора;
- Технологические показатели процесса:  
 Расход концентрированной смеси 3,2 л/мин;  
 Концентрация раствора смеси аммиачной селитры и модифицирующих добавок на входе в гранулятор 80-85%;
- Температура:
- концентрированной смеси в реакторе 110 - 130 °С;
  - на входе в гранулятор 120 °С - 130 °С;
  - на выходе из гранулятора 70 °С - 80 °С;

- продолжительность переработки приготовленного раствора смеси аммиачной селитры и модифицирующих добавок в реакторе 120 минут;  
 Размер производственной фракции гранул 2-4 мм.  
 Расходные показатели получения NP удобрения состава 13:10 приведены в таблице 1.

Таблица 1.

V раствора (NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> )	C раствора (NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> )	Масса (ФМ)	Масса (FeSO <sub>4</sub> )	Масса (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ожидаемые соотношения N:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
155 л	71 %	212,8кг	0,64кг	5,43кг	13:10

Результаты анализа состава и свойств, полученного продукта, приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Продукт г	N, %	P <sub>2</sub> O <sub>5(общ)</sub> , %	P <sub>2</sub> O <sub>5(усв)</sub> , %	pH	Влага, %	Прочность, Н/гр
Показатели						
Образец	13,1	9,8	7,08	6,4	1,06	8,7

Таким образом, в условиях производственной площадки АО "КазАзот" проведены опытно-промышленные испытания нового технологического решения по получению N/P комплексного удобрения состава 13/10 на основе аммиачной селитры и фосфоритной мукой Чилисайского месторождения. В производственных условиях отработаны технологические режимы процесса, установлены расходные показатели сырьевых материалов и реагентов. При этом установлено, что полученный продукт имеет высокие агрохимические свойства, и может быть рекомендовано к промышленному выпуску.

**Акт составили и подписали**

От АО «КазАзот»  
 Зам. Начальник ЦО Саменова Э.А.  
 Начальник опытной установки  
 Абрамов С.В.  
 Аппаратчик шестого разряда  
 Аскеров П.  
 Аппаратчик шестого разряда  
 Сали К.

От «ЮКГУ» им. М. Ауэзова  
 Д.т.н., профессор  
 Бестереков У.  
 К.т.н., доцент  
 Большбек А.А.  
 Докторант рhD  
 Кыдыралиева А.Д.  
 Специалист СУК  
 Холощенко Л. Х

**ПРОТОКОЛ О НАМЕРЕНИЯХ  
внедрения результатов НИР в производство**

г. Шымкент

«25» 07 2019 г.

Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения «Южно-Казахстанский государственный университет имени М. Ауэзова» Министерства образования и науки Республики Казахстан, именуемое в дальнейшем Исполнитель, в лице проректора по научной работе и инновациям Сатаева М.И., действующего на основании Устава университета, и с другой стороны, АО «КазАзот», именуемый в дальнейшем Заказчик, в лице главного инженера Тарбанова М.О., на основании Устава АО «КазАзот», далее вместе именуемые Стороны, составили настоящий Протокол о намерениях (далее - Протокол) о нижеследующем.

1. Стороны выразили намерение внедрить в практику производственно-технологической деятельности производства сложных минеральных удобрений АО «КазАзот» результаты НИР по договору №2106 по теме «Установление новых возможностей повышения агрохимической ценности, улучшения физико-химических и потребительских свойств аммиачной селитры».
2. Для реализации намерений Стороны считают необходимым осуществить следующие действия:

2.1. Необходимо действующую технологическую линию производства аммиачной селитры модернизировать с учетом практических рекомендаций, предложенных ЮКГУ им. М.Ауэзова по переводу ее на производство комплексных NP, NPK и других удобрений;

2.2. Производственную деятельность модернизированной линии производства аммиачной селитры обеспечить необходимым запасам основных сырьевых и дополнительных композиционных материалов;

2.3. Опытный участок действующего производства аммиачной селитры дооборудовать, доукомплектовать набором необходимых оборудования, средств контроля, измерений и т.п.

2.4. По мере завершения мероприятий пунктов 2.1-2.3 на опытной установке производства аммиачной селитры, а также на модернизированной линии производства аммиачной селитры осуществить выпуск стабилизированных азотных, а также новых комплексных удобрений составов N=28; NP=28:7; 23:5; 21:6; 19:7; 13:10; 11:11; NPK=16:7:7; 10:10:10.

3. Стороны устанавливают следующий срок реализации положений настоящего Протокола: 2019-2022 гг.

4. Очередная встреча представителей сторон назначается на 2020 год в гг. Актау и Шымкент, соответственно, на АО «КазАзот» и ЮКГУ им. М.Ауэзова, а последующие встречи будут происходить по необходимости с периодичностью не реже одного раза в календарный год.

5. Настоящий Протокол не является предварительным договором.

6. Все расходы на осуществление действий, определенных Протоколом, каждая из Сторон несет самостоятельно.

**От Исполнителя:**

Проректор по научной работе и инновациям РИП на ИИИ ЮКГУ им. М. Ауэзова



Сатаев М.И.

**От Заказчика:**

Главный инженер АО «КазАзот»



Тарбанов М.О.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 14

### Калькуляция себестоимости 1 тонны аммиачной селитры улучшенных характеристик состава N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, равное 13/10

Наименование статей расхода	Обозначение НТД и на подготовку сырья	Ед. измерения	Расход на единицу продукции		
			Количество, тонна	Цена, тг	Сумма, тг
<b>1. Сырье и материалов</b>			<b>21 707,96</b>		
В том числе:					
Аммиак 100%	ГОСТ 6221-90	тн.	0,08356	28 196,49	2 356,10
Азотная кислота 100%	ТУ 663 РК 07623224-03 -97	тн.	0,29785	15 789,16	4 702,80
Брусит	ТУ-1517-001-59074732-05	тн.	0,00189	89 674,34	169,48
Фосфоритная мука	ФМ-2 СТ.ТОО 930640000252-01-2011	тн.	0,5882	16 420,00	9 658,90
Железный купорос	ГОСТ 6981-94	тн.	0,0047	144 000	678,24
Сульфат аммония	ГОСТ 9097-82	тн.	0,028	55 800,00	1 563,52
Вспомогательные материалы			тн.	1,000	2 578,92
<b>2. Энергозатраты</b>			<b>2 913,32</b>		
В том числе:					
Электроэнергия со стороны		кВт/ч	116,36	12,12	1 410,27
Электроэнергия собственная		кВт/ч	6,40	5,35	34,21
вода техническая	ТУ 663 РК 07623224-09-99	м <sup>3</sup>	0,1895	81,97	15,53
вода морская		м <sup>3</sup>	169,799	1,19	202,06
Пар		Гкал	0,55	2 275,00	1 251,25
<b>3. Фонд оплаты труда</b>			<b>895,39</b>		
Зарплата персонала		тн.	1,00	895,39	895,39
<b>4. Накладные и прочие</b>			<b>4 442,24</b>		
Накладные и прочие		тн.	1,00	4 442,24	4 442,24
<b>Себестоимость производства</b>			тн.	1,00	<b>29 958,91</b>

## ПРИЛОЖЕНИЕ 15

### Калькуляция себестоимости 1 тонны аммиачной селитры улучшенных характеристик состава N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, равное 23/5

Наименование статей расхода	Обозначение НТД и на подготовку сырья	Ед. измерения	Расход на единицу продукции		
			Количество, тонна	Цена, тг	Сумма, тг
<b>1. Сырье и материалов</b>			<b>23 555,79</b>		
В том числе:					
Аммиак 100%	ГОСТ 6221-90	тн.	0,14783	28 196,49	4 168,29
Азотная кислота 100%	ТУ 663 РК 07623224-03 -97	тн.	0,52696	15 789,16	8 320,26
Брусит	ТУ-1517-001-59074732-05	тн.	0,00334	89 674,34	299,51
Фосфоритная мука	ФМ-2 СТ.ТОО 930640000252-01-2011	тн.	0,29412	16 420,00	4 829,45
Железный купорос	ГОСТ 6981-94	тн.	0,01511	144 000	2 175,84
Сульфат аммония	ГОСТ 9097-82	тн.	0,02121	55 800,00	1 183,52
Вспомогательные материалы		тн.	1,000	2 578,92	2 578,92
<b>2. Энергозатраты</b>			<b>3 072,10</b>		
В том числе: Электроэнергия со стороны		кВт/ч	116,36	12,12	1 410,27
Электроэнергия собственная		кВт/ч	6,40	5,35	34,21
вода техническая		м <sup>3</sup>	0,1895	81,97	15,53
вода морская		м <sup>3</sup>	169,799	1,19	202,06
Пар		Гкал	0,62	2 275,00	1 410,03
<b>3. Фонд оплаты труда</b>			<b>895,39</b>		
Зарплата персонала		тн.	1,00	895,39	895,39
<b>4. Накладные и прочие</b>			<b>4 442,24</b>		
Накладные и прочие		тн.	1,00	4 442,24	4 442,24
Себестоимость производства		тн.	1,00		<b>31 965,13</b>

## ПРИЛОЖЕНИЕ 16

### Калькуляция себестоимости 1 тонны аммиачной селитры улучшенных характеристик состава N/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/K<sub>2</sub>O, равное 16/7/7

Наименование статей расхода	Обозначение НТД и на подготовку сырья	Ед. измерения	Расход на единицу продукции		
			Количество, тонна	Цена, тг	Сумма, тг
<b>1. Сырье и материалов</b>			<b>42 515,33</b>		
В том числе:					
Аммиак 100%	ГОСТ 6221-90	тн.	0,10284	28 196,49	2 899,73
Азотная кислота 100%	ТУ 663 РК 07623224-03 -97	тн.	0,36657	15 789,16	5 787,83
Брусит	ТУ-1517-001-59074732-05	тн.	0,002	89 674,34	208,94
Фосфоритная мука	ФМ-2 СТ.ТОО 930640000252-01-2011	тн.	0,412	16 420,00	6 765,04
Хлорид калия	ТУ 2184-048-00203944-2014	тн.	0,112	210 000,0	23 520,0
Железный купорос	ГОСТ 6981-94	тн.	0,0012	144 000	177,12
Сульфат аммония	ГОСТ 9097-82	тн.	0,0104	55 800,00	577,75
Вспомогательные материалы			тн.	1,000	2 578,92
<b>2. Энергозатраты</b>			<b>2 941,05</b>		
В том числе: электроэнергия со стороны		кВт/ч	116,36	12,12	1 410,27
Энергозатраты собственная		кВт/ч	6,40	5,35	34,21
вода техническая		м <sup>3</sup>	0,1895	81,97	15,53
вода морская		м <sup>3</sup>	169,799	1,19	202,06
Пар		Гкал	0,56	2 275,00	1 278,98
<b>3. Фонд оплаты труда</b>			<b>895,39</b>		
Зарплата персонала		тн.	1,00	895,39	895,39
<b>4. Накладные и прочие</b>			<b>4 442,24</b>		
Накладные и прочие		тн.	1,00	4 442,24	4 442,24
<b>Себестоимость производства</b>			тн.	1,00	<b>50 794,01</b>

**ПРИЛОЖЕНИЕ 17**

**Нормы технологического режима усовершенствованной технологии  
производства аммиачной селитры**

№	Наименование стадий и потоков реагентов	Наименование технологических показателей			
		Расход на 1 тонну продукта	Давление	T, °C	Прочие показатели
1	2	3	4	5	6
<b>1 Приготовление раствора нитрата магния</b>					
1	Азотная кислота	0.003 - 0.009	0,1-0,13 МПа	30	Концентрация, не менее-35-40%
2	Раствор нитрата магния	0,0086-0,0153	0,1-0,13 МПа	70-80	pH ≤ 1÷2, плотность – 1,32-1,35 г/см <sup>3</sup>
<b>Получение аммонизированного раствора азотной кислоты</b>					
1	Газообразный аммиак	0,103 - 0,266	0,25-0,5 МПа	80	Концентрация, не менее-100%
2	Азотная кислота	0.298-0.895	0,1-0,13 МПа	5 пред0	Концентрация, не менее-46%
3	Раствор аммиачной селитры	0,593-1,714	0,2,0-3,0 МПа	100-120	Концентрация до 64% Водородный показатель pH ≤ 2
4	Соковый пар из сепаратора	0,136-0,329	0,02-0,06 МПа	70-115	Содержание аммиака 20 мг/м <sup>3</sup>
5	Морская вода после конденсатора	15-25 м <sup>3</sup> /час	0,1-0,13 МПа	не более 36	-
<b>Упаривание аммонизированного раствора аммиачной селитры</b>					
1	Греющий пар на аппарат	до 25 тн/ч	не более - 0,7 МПа	140-170	2-6 кг/см <sup>2</sup>
2	Соковый пар в аппаратах:	0,072-0,156	0,02-0,06 МПа	90-115	Допустимый предел уровень 500 мм от крышки
3	Раствор аммиачной селитры в аппаратах	до 60 м <sup>3</sup> /ч	0,2,0-3,0 МПа	150-165	Концентрация раствора до 71% не менее 2,0
1	Раствор аммиачной селитры в аппарате	0,543-0,945	0,2,0-3,0 МПа	110-130	Водородный показатель pH ≤ 2
2	Мука фосфоритная	0,294-0,588	0,1-0,13 МПа	25-30	Крупность -0,3 мм
3	Хлористый калий	0,112	0,1-0,13 МПа	25-30	Массовая доля K <sub>2</sub> O, не менее - 62,24%
4	Железный купорос	0,0012-0,0047	0,1 МПа	25	Массовая доля сульфата железа (II), не менее -53%
5	Сульфат аммония	0,01-0,03	0,1 МПа	25-30	Массовая доля азота, не менее - 21%
6	Емкость для смеси (пульпы)	-	-	120-130	pH 6.47÷6.65
<b>Гранулирование, сушка суспензионной смеси</b>					
1	Суспензия в барабан-гранулятор-	8÷15 м <sup>3</sup> /ч.	0,1-0,13 МПа	160-165	Концентрация до 85-86%

№	Наименование стадий и потоков реагентов	Наименование технологических показателей			
		Расход на 1 тонну продукта	Давление	Т, °С	Прочие показатели
1	2	3	4	5	6
	сушилку				pH, не менее – 6,47
2	Воздух на входе в грануляторы	40-70 тыс.н.м <sup>3</sup> /ч.	Разрежение 150 Па	160-180	Сигнализация по минимальной величине
3	Греющий пар на входе в калориферы	10÷16 т/час	не более 1,3 МПа	не более 160	Блокировка по остановке выпарной батареи
4	Воздух на выходе из грануляторов	8÷14 т/час	Разрежение 300-800 Па	130-140	Сигнализация по минимальной величине
5	Готовый продукт на выходе из грануляторов	0,95-1,0	0,1 МПа	80-90	Содержания: N 10% -18 %, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 6% - 9% и K <sub>2</sub> O 6% - 9%
<b>Охлаждение и дообработка гранул продукта</b>					
6	Охлаждающий воздух на выходе из барабана	5,0÷8,0 т/час	Разрежение 700-900 Па	85-95	-
7	Готовый продукт на выходе из барабана	0,95-0,97	0,1 МПа	40-50	Прочность 6,0 - 10,0 Н/гр.
7	<b>Классификация гранул продукта</b>				
8	Готовый продукт после классификатора	0,95	0,1 МПа	30÷45	Грансостав: Фракция 1-4 мм, не менее - 97%.
<b>Кондиционирование готового продукта путем нанесения антислеживателя</b>					
	Антислеживатель	0,5кг/на 1 тонну	1,5-2,0 кг/см <sup>2</sup>	80-90	Плотность 898 кг/м <sup>3</sup>
<b>Складирование и расфасовка готового продукта</b>					
1	Упаковка готового продукта.	1,0	0,1 МПа	не более 50	Сигнализация min-тах уровня
2	Погрузка в мешкотару.	1,0	0,1 МПа	28-30	Производительность – 10 -15 мешков/мин



Ф.7.07-14



АКТ № 567

25.10.2019

Внедрения НИР Б-16-02-03 «Исследования по созданию альтернативно-инновационных технологий обогащения сырья и получения продуктов синтеза неорганических соединений из природных рудно-минеральных ресурсов и техногенных отходов различных отраслей промышленности» в учебный процесс.

Настоящий акт составлен по итогам НИР, выполненной на кафедре «Химическая неорганических веществ» в 2018/2019 учебном году.

Настоящим актом подтверждается, что результаты НИР «Совершенствование технологии аммиачной селитры с целью улучшения физико-химических и агрохимических свойств» PhD докторантки А.Д. Кыдыралиевой в разделе диссертационных исследований «Экспериментальная часть. Состав и свойства фосфатного сырья, химизм их кислотного разложения» по изучению состава, физико-химических свойств фосфатного сырья РК, по разработке химизма их кислотного разложения, выполненные под руководством д.т.н., профессора У. Бестерекова, новизна которых заключается в получении новых и высокой степени достоверности данных о составе и свойствах большого многообразия фосфатного сырья, в полном термодинамическом обосновании химизма процессов их кислотного разложения, отраженные и включенные:

1. в актах опытно-промышленных испытаний технологий получения NP, NPK удобрений составов 23:5; 21:6; 19:7; 13/10; 16:7:7 на основе аммиачной селитры, фосфоритной мукой месторождения Чилдсай и хлорида калия;


2. в итоговый отчет о научно исследовательской работе по договору № 2106 «Установление новых возможностей повышения агрохимической ценности, улучшения физико-химических и потребительских свойств аммиачной селитры», Шымкент. 2019г;

внедрены в учебный процесс: в лабораторные занятия дисциплины «Азотно-кислотное разложение фосфатного сырья и техногенных отходов»


по теме:

- азотно-кислотное разложение фосфатного сырья. Материальные и тепловые балансы процесса.


Научный руководитель темы

  
Бестереков У.  
(подпись)

Директор ДАВ

  
Оманова Г.Ш.  
(подпись)

Начальник отдела наук НИУ

  
Серкебаев М.К.  
(подпись)

Начальник отдела наук НИУ

  
(подпись)

Ф.7.07-14



АКТ № 568

Внедрения НИР Б-16-02-03 «Исследования по созданию альтернативно-инновационных технологий обогащения сырья и получения продуктов синтеза неорганических соединений из природных рудно-минеральных ресурсов и техногенных отходов различных отраслей промышленности» в учебный процесс.

Настоящий акт составлен по итогам НИР, выполненной на кафедре «Химическая неорганических веществ» в 2018/2019 учебном году.

Настоящим актом подтверждается, что результаты НИР «Совершенствование технологии аммиачной селитры с целью улучшения физико-химических и агрохимических свойств» phd докторантки А.Д. Кыдыралиевой в разделе диссертационных исследований «Экспериментальная часть. Кинетические исследования» по установлению новых закономерностей изменений скоростей реакций кислотного разложения фосфатного сырья РК, по расчету их энергий активации, выполненные под руководством д.т.н., профессора У. Бестерекова, новизна которых заключается в получении новых сведений о кинетических параметрах реакций кислотного разложения, опубликованные и включенные:

1. Большбек А. А., Кыдыралиева А.Д., и др. Результаты исследований по установлению возможности использования фосфоритной муки месторождения Чилисай для получения комплексного удобрения. Научные труды ЮКГУ им. М.Ауэзова, ISSN 2522-4026 – Шымкент, 2018 №4 (45). - с. 57-60;

2. Uylesbek B. Besterekov, Igor A. Petropavlovskiy, Aziza D. Kydyralieva Nurtas N. Yermekov., Thermal decomposition of ammonium nitrate: kinetics of the processes //Proceeding scientific practical conference «Industrial technologies and engineering» dedicated to the 75<sup>th</sup> M.Auezov south Kazakhstan state university and 90<sup>th</sup> anniversary of academician Sulta Suleimenov holding within 4.0 industrial revolution ICITE-2018, ISSN: 2410-460428, ISBN 971 – Shymkent, November 28, 2018. Volume I. - p. 212-216.

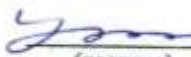
3. В итоговый отчет о научно исследовательской работе по договору № 2106 «Установление новых возможностей повышения агрохимической ценности, улучшения физико-химических и потребительских свойств аммиачной селитры», Шымкент, 2019г;

внедрены в учебный процесс: в лекционные занятия дисциплины «Азотно-кислотное разложение фосфатного сырья и техногенных отходов»

по теме:

- кинетика разложения фосфатов РК азотной кислотой


Научный руководитель темы

 Бестереков У.  
(подпись)

Директор ДАВ

 Омашова Г.Ш.  
(подпись)

Начальник отдела наук НИУ

 Серкебаев М.К.  
(подпись)

Начальник отдела наук НИУ

  
(подпись)

Ф.7.07-14



АКТ № 569

25.10.2019

Внедрения НИР Б-16-02-03 «Исследования по созданию альтернативно-инновационных технологий обогащения сырья и получения продуктов синтеза неорганических соединений из природных рудно-минеральных ресурсов и техногенных отходов различных отраслей промышленности» в учебный процесс.

Настоящий акт составлен по итогам НИР, выполненной на кафедре «Химическая неорганических веществ» в 2018/2019 учебном году.

Настоящим актом подтверждается, что результаты НИР «Совершенствование технологии аммиачной селитры с целью улучшения физико-химических и агрохимических свойств» PhD докторантки А.Д. Кыдыралиевой в разделе диссертационных исследований «Экспериментальная часть. Состав и свойства фосфатного сырья, химизм их кислотного разложения» по изучению состава, физико-химических свойств фосфатного сырья РК, по разработке химизма их кислотного разложения, выполненные под руководством д.т.н., профессора У. Бестерекова, новизна которых заключается в получении новых и высокой степени достоверности данных о составе и свойствах большого многообразия фосфатного сырья, в полном термодинамическом обосновании химизма процессов их кислотного разложения, опубликованные и включенные:

1. Большбек А. А., Кыдыралиева А.Д., и др. Результаты исследований по установлению возможности использования фосфоритной муки месторождения Чилисай для получения комплексного удобрения. Научные труды ЮКГУ им. М.Ауэзова, ISSN 2522-4026 – Шымкент, 2018 №4 (45). - с. 57-60;

2. Бестерекова У., Кыдыралиева А.Д., и др. Аммиак селитрасы мен фосфатты шикізат негізінде NP тыңайтқышын алу технологиясын дайындау. Научные труды ЮКГУ им. М.Ауэзова, ISSN 2522-4026 – Шымкент, 2018 №4 (45);

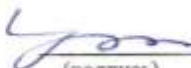
3. В итоговый отчет о научно исследовательской работе по договору № 2106 «Установление новых возможностей повышения агрохимической ценности, улучшения физико-химических и потребительских свойств аммиачной селитры», Шымкент, 2019г;

внедрены в учебный процесс: в лекционные занятия дисциплины «Азотно-кислотное разложение фосфатного сырья и техногенных отходов»


по теме:

- состав и свойства фосфатного сырья РК, закономерности их химического разложения

Научный руководитель темы

 Бестереков У.  
(подпись)

Начальник отдела наук НИУ

 Серкебаев М.К.  
(подпись)

Директор ДАВ

 Омашова Г.Ш.  
(подпись)

Начальник отдела наук НИУ

  
(подпись)



2097334

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ӘДІЛЕТ МИНИСТРЛІГІНІҢ  
"ҰЛТТЫҚ ЗАҢТӨРЕРІК МЕНШІК  
ИНСТИТУТЫ"  
ШАРУАШЫЛЫҚ ЖҮРГІЗУ  
ҚҰҚЫҒЫНДАҒЫ РЕСПУБЛИКАЛЫҚ  
МЕМЛЕКЕТТІК КӘСІПОРНЫ



РЕСПУБЛИКАНСКОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
ПРЕДПРИЯТИЕ НА ПРАВЕ  
ХОЗЯЙСТВЕННОГО ВЕДЕНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ»  
МИНИСТЕРСТВА ЮСТИЦИИ  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Қорғалжын тас жолы, 35 ғимараты, Нұр-Сұлтан қ. Қазақстан Республикасы,  
010000  
Тел: (7172) 62 15 04 62 15 91  
<http://www.kazpatent.kz>, e-mail: [kazpatent@kazpatent.kz](mailto:kazpatent@kazpatent.kz)

шоссе Корольова, данин 3Б, г. Нур-Сұлтан, Республика Казахстан,  
010000  
Тел: (7172) 62 15 04 62 15 91,  
<http://www.kazpatent.kz>, e-mail: [kazpatent@kazpatent.kz](mailto:kazpatent@kazpatent.kz)

Хат алмасу кезінде 04.09.2019  
№ 2019/0638.1 өтініміне сілтеме беруді сұраймыз

Саипов Абдилла Абибуллаевич  
пр. Тауке хана, 5, г. Шымкент, 160012  
[ippv.rm.sksu@gmail.com](mailto:ippv.rm.sksu@gmail.com)



При переводе просим ссылаться на заявку  
№ 2019/0638.1 от 04.09.2019

**Уведомление о положительном результате формальной экспертизы**

Настоящим РГП «НИИС» уведомляет заявителя о том, что формальная экспертиза по заявке на изобретение «Способ получения NPK – удобрения с регулируемым соотношением питательных веществ в целевом продукте» завершена.

- (21) 2019/0638.1
- (22) 04.09.2019
- (71) Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения "Южно-Казахстанский государственный университет имени М.Ауэзова" Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ)
- (72) Ураков Кинис Нурмагамбетович (KZ); Кыдыралиева Азиза Досымбекқызы (KZ); Бестерекөв Уйлесбек (KZ); Болысбек Айдарбек Әлібекұлы (KZ); Жумабеков Дауржан Сағтарович (KZ); Абрамов Сергей Владимирович (KZ)

Согласно пункту 7 статьи 22 Патентного закона Республики Казахстан (далее - Закон) экспертиза заявки по существу производится при условии предоставления в экспертную организацию документа, подтверждающего оплату экспертизы заявки по существу в течение трех месяцев с даты направления данного уведомления.

При неоплате экспертизы по существу в указанный срок заявка считается отозванной.

В соответствии с пунктом 13 статьи 22 Закона сроки, пропущенные заявителем, могут быть восстановлены экспертной организацией при представлении документа об оплате восстановления пропущенного срока. ходатайство о восстановлении срока может быть подано заявителем не позднее двенадцати месяцев со дня истечения пропущенного срока.

Начальник управления

Д. Алимжанова

Старший эксперт

О. Жубанов



2097343

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ӘДІЛЕТ МИНИСТРЛІГІНІҢ  
"ҰЛТТЫҚ ЗИЯТКЕРЛІК МЕНШІК  
ИНСТИТУТЫ"  
ШАРУАШЫЛЫҚ ЖҮРГІЗУ  
ҚҰҚЫҒЫНДАҒЫ РЕСПУБЛИКАЛЫҚ  
МЕМЛЕКЕТТІК КӘСПОРНЫ



РЕСПУБЛИКАНСКОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
ПРЕДПРИЯТИЕ НА ПРАВЕ  
ХОЗЯЙСТВЕННОГО ВЕДЕНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ»  
МИНИСТЕРСТВА ЮСТИЦИИ  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Қорғалжын тас жолы, 35-ғимараты, Нұр-Сұлтан қ. Қазақстан Республикасы,  
010000  
Тел: (7172) 62 15 04 62 15 91  
<http://www.kazpatent.kz>, e-mail: [kazpatent@kazpatent.kz](mailto:kazpatent@kazpatent.kz)

Алқосе Қорғалжын, және 36, с Нұр-Сұлтан, Республика Қазақстан,  
010000  
Тел: (7172) 62 15 04 62 15 91,  
<http://www.kazpatent.kz>, e-mail: [kazpatent@kazpatent.kz](mailto:kazpatent@kazpatent.kz)

Хат алмасу кезінде 04.09.2019  
№ 2019/0640.1 атауына сілтеме беруді сұраймыз

Сәипов Абдилла Абибуллаевич  
пр. Түлке хана, 5, г. Шымкент, 160012  
[ippv.rm.sksu@gmail.com](mailto:ippv.rm.sksu@gmail.com)



При переплате просим ссылаться на заявку  
№ 2019/0640.1 от 04.09.2019

**Уведомление о положительном результате формальной экспертизы**

Настоящим РГП «НИИС» уведомляет заявителя о том, что формальная экспертиза по заявке на изобретение «Способ получения НР – удобрения с регулируемым соотношением питательных веществ в целевом продукте» завершена.

- (21) 2019/0640.1
- (22) \* 04.09.2019
- (71) Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения "Южно-Казахстанский государственный университет имени М.Ауэзова" Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ)
- (72) Кыдыралиева Азиза Досымбекқызы (KZ); Ураков Кинис Нурмагамбетович (KZ); Бестереков Уйлесбек (KZ); Большбек Айдарбек Әлібекұлы (KZ); Жумабеков Дауржан Саттарович (KZ); Абрамов Сергей Владимирович (KZ)

Согласно пункту 7 статьи 22 Патентного закона Республики Казахстан (далее - Закон) экспертиза заявки по существу производится при условии предоставления в экспертную организацию документа, подтверждающего оплату экспертизы заявки по существу в течение трех месяцев с даты направления данного уведомления.

При неоплате экспертизы по существу в указанный срок заявка считается отозванной. В соответствии с пунктом 13 статьи 22 Закона сроки, пропущенные заявителем, могут быть восстановлены экспертной организацией при представлении документа об оплате восстановления пропущенного срока. Ходатайство о «восстановлении срока может быть подано заявителем не позднее двенадцати месяцев со дня истечения пропущенного срока.

Начальник управления

Д. Алимжанова

Старший эксперт

О. Жұбанов



2195030

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ӘДІЛЕТ МИНИСТРЛІГІНІҢ  
"ҰЛТТЫҚ АЯТКЕЗІК МЕНШІК  
ИНСТИТУТЫ"  
ШАРАШЫЛЫҚ ЖҮРГІЗУ  
ҚҰҚЫҒЫНДАҒЫ РЕСПУБЛИКАЛЫҚ  
МЕМЛЕКЕТТІК ҚОСПОРНЫ



РЕСПУБЛИКАНСКОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
ПРЕДПРИЯТИЕ НА ПРАВЕ  
ХОЗЯЙСТВЕННОГО ВЕДЕНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ»  
МИНИСТЕРСТВА ЮСТИЦИИ  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Қорғалмын тас жолы, 35-ғимараты, Нұр-Сұлтан қ. Қазақстан Республикасы,  
010000  
Тел: (7172) 62 15 04 62 15 91,  
<http://www.kazpatent.kz>, e-mail: [kazpatent@kazpatent.kz](mailto:kazpatent@kazpatent.kz)

Әсетке Қорғалмын, 35-ғимарат, Нұр-Сұлтан, Республика Қазақстан,  
010000  
Тел: (7172) 62 15 04 62 15 91,  
<http://www.kazpatent.kz>, e-mail: [kazpatent@kazpatent.kz](mailto:kazpatent@kazpatent.kz)

Хат алмасу кезінде 17.02.2020  
№ 2020/0105.1 өтініміне сілтеме беруші сұраймыз

Саипов Абдилла Абибуллаевич  
пр. Тауке хана, 5, г. Шымкент, 160012  
[ippv.rm.sksu@gmail.com](mailto:ippv.rm.sksu@gmail.com)



При перепишке просим ссылаться на заявку  
№ 2020/0105.1 от 17.02.2020

**Уведомление о положительном результате формальной экспертизы**

Настоящим РГП «НИИС» уведомляет заявителя о том, что формальная экспертиза по заявке на изобретение «Способ получения комплексного NPK-удобрения на основе аммиачной селитры» завершена.

- (21) 2020/0105.1
- (22) 17.02.2020
- (71) Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения "Южно-Казахстанский государственный университет имени М.Ауэзова" Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ)
- (72) Бестереков Уйлесбек (KZ); Кыдыралиева Азиза Досымбекқызы (KZ); Большбек Айдарбек Әлібекұлы (KZ); Маулешев Арман (KZ); Жумабеков Дауржан Саттарович (KZ); Абрамов Сергей Владимирович (KZ)

Согласно пункту 7 статьи 22 Патентного закона Республики Казахстан (далее - Закон) экспертиза заявки по существу производится при условии предоставления в экспертную организацию документа, подтверждающего оплату экспертизы заявки по существу в течение трех месяцев с даты направления данного уведомления.

При неоплате экспертизы по существу в указанный срок заявка считается отозванной.

В соответствии с пунктом 13 статьи 22 Закона сроки, пропущенные заявителем, могут быть восстановлены экспертной организацией при представлении документа об оплате восстановления пропущенного срока. Ходатайство о восстановлении срока может быть подано заявителем не позднее двенадцати месяцев со дня истечения пропущенного срока.

Начальник управления

Д. Алимжанова

Главный эксперт

К. Исакова



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ӘДІЛЕТ МИНИСТРЛІГІНІҢ  
"ҰЛТТЫҚ ЗИЯТКЕРЛІК МЕНШІК  
ИНСТИТУТЫ"  
ШАРУАШЫЛЫҚ ЖҮРТТЗУ  
ҚУРЪҒЫНДАҒЫ РЕСПУБЛИКАЛЫҚ  
МЕМЛЕКЕТТІК ҚОСПОРНЫ



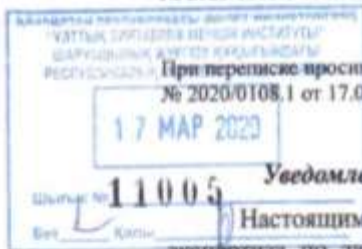
РЕСПУБЛИКАНСКОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
ПРЕДПРИЯТИЕ НА ПРАВЕ  
ХОЗЯЙСТВЕННОГО ВЕДЕНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ»  
МИНИСТЕРСТВА ЮСТИЦИИ  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Қорғалжын тас жолы, 3Б санырағы, Нұр-Сұлтан қ. Қазақстан Республикасы,  
010000  
Тел: (7172) 62 13 04 62 13 91  
<http://www.kazpatent.kz>, e-mail: [kazpatent@kazpatent.kz](mailto:kazpatent@kazpatent.kz)

қоссе Қорғалжын, және 3Б, г Нұр-Сұлтан, Республика Қазақстан,  
010000  
Тел: (7172) 62 13 04 62 13 91,  
<http://www.kazpatent.kz>, e-mail: [kazpatent@kazpatent.kz](mailto:kazpatent@kazpatent.kz)

Хат алмасу кезінде 17.02.2020  
№ 2020/0108.1 өтініміне сілтеме беруші сұраймыз

Санпов Абдилла Абибуллаевич  
пр. Тауке хана, 5, г. Шымкент, 160012  
[ippv.rm.skku@gmail.com](mailto:ippv.rm.skku@gmail.com)



При переписке просим ссылаться на заявку  
№ 2020/0108.1 от 17.02.2020

**Уведомление о положительном результате формальной экспертизы**

Настоящим РГП «НИИС» уведомляет заявителя о том, что формальная экспертиза по заявке на изобретение «Способ получения сложно-смешанного НРК-удобрения» завершена.

- (21) 2020/0108.1
- (22) 17.02.2020
- (71) Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения "Южно-Казахстанский государственный университет имени М.Ауэзова" Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ)
- (72) Кыдыралиева Азиза Досымбекқызы (KZ); Бестереков Уйлесбек (KZ); Болысбек Айдарбек Әлібекұлы (KZ); Маулешев Арман (KZ); Жумабеков Дауржан Сагтарович (KZ); Абрамов Сергей Владимирович (KZ)

Согласно пункту 7 статьи 22 Патентного закона Республики Казахстан (далее - Закон) экспертиза заявки по существу производится при условии предоставления в экспертную организацию документа, подтверждающего оплату экспертизы заявки по существу в течение трех месяцев с даты направления данного уведомления.

При неоплате экспертизы по существу в указанный срок заявка считается отозванной.

В соответствии с пунктом 13 статьи 22 Закона сроки, пропущенные заявителем, могут быть восстановлены экспертной организацией при представлении документа об оплате восстановления пропущенного срока. ходатайство о восстановлении срока может быть подано заявителем не позднее двенадцати месяцев со дня истечения пропущенного срока.

Начальник управления

Д. Алимжанова

Главный эксперт

К. Исакова