

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ: МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ И СОЛИ

Термическое разложение комплексных
удобрений на основе нитрата аммония



К. Г. Горбовский
А. И. Казаков



E.LANBOOK.COM

**К. Г. ГОРБОВСКИЙ,
А. И. КАЗАКОВ**

**ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ: МИНЕРАЛЬНЫЕ
УДОБРЕНИЯ И СОЛИ**
ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ
КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ
НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ



ЛАНЬ

• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР •
2022

УДК 66
ББК 35.20я73

Г 67 Горбовский К. Г. Технология неорганических веществ: минеральные удобрения и соли. Термическое разложение комплексных удобрений на основе нитрата аммония : учебное пособие для вузов / К. Г. Горбовский, А. И. Казаков. — Санкт-Петербург : Лань, 2022. — 148 с. : ил. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-8353-2

В представленном пособии рассмотрены результаты исследований в области термической устойчивости нитрата аммония и комплексных удобрений на его основе, выполненных за последние годы, включающие химизм получения удобрений, кинетику термического разложения нитрата аммония и его смесей и микро- и макроколичественные исследования термического разложения комплексных удобрений. Обобщены основные положения по оценке безопасности технологии получения, гранулирования и хранения данных удобрений. Систематизированы наиболее известные случаи аварий, связанных с участием нитрата аммония и удобрений на его основе, рассмотрены наиболее вероятные причины их возникновения.

Книга предназначена для научных работников, инженеров, менеджеров и студентов химических и химико-технологических вузов, а также для всех интересующихся вопросами термической устойчивости нитрата аммония и удобрений на его основе и вопросами безопасности при их получении, хранении и транспортировке.

УДК 66
ББК 35.20я73

Рецензенты:

Б. Л. КОРСУНСКИЙ — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем химической физики Российской академии наук;

Н. В. НЕФЕДОВА — кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева.

Обложка
П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2022
© К. Г. Горбовский, А. И. Казаков, 2022
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2022

ВВЕДЕНИЕ

НА является широко распространенным неорганическим соединением, применяемым человеком в своей деятельности. Основным направлением использования НА служит сельское хозяйство, где оно служит в качестве азотного удобрения или компонента в составе комплексных удобрений при смешении с другими видами удобрений для повышения их агрохимической эффективности. Другая область применения НА — при получении взрывчатых веществ в промышленности и в горном деле. Предлагается использовать НА как альтернативу в качестве окислителя в газогенерирующих топливных зарядах для наполнения подушек безопасности в автомобилях. Такой интерес к НА связан с тем, что газогенерирующий состав на его основе является бесхлорным и образует экологически чистые бездымные продукты сгорания, а сам НА является очень дешевым, легкодоступным и безопасным энергоемким материалом. Однако такое направление пока не получило широкого распространения из-за более низкой эффективности по сравнению с другими веществами [1, 2] и наличием фазовых переходов в температурной области эксплуатации топливных зарядов для подушек безопасности.

Подавляющий объем производимого НА приходится на минеральные удобрения. Агрохимическая ценность НА заключается в высоком содержании азота (35%мас.), который присутствует одновременно в аммиачной и нитратной формах. Смешение НА с другими компонентами позволяет получать различные виды комплексных удобрений, в частности, NP, NK, NS, NPS, NPK и ряд других, а высокая концентрация азота в НА дает возможность варьировать содержание питательных элементов в широких пределах, способствуя расширению ассортимента ряда.

Производство минеральных удобрений вносит наибольший вклад в оборот химической промышленности. Обеспеченность сельскохозяйственных производителей удобрениями является важнейшей задачей, от которой зависит продовольственная безопасность страны. Россия обладает уникальной сырьевой базой, позволяющей выпускать весь ассортимент минеральных удобрений, а российские предприятия входят в число ключевых мировых производителей по азотным, фосфорным и калийным видам удобрений.

НА является самым востребованным минеральным удобрением на внутреннем рынке. Совокупные отгрузки НА за 2016 г. для нужд сельского хозяйства и промышленности составили около 3,76 млн т. Среди азотных удобрений наибольший объем производства приходится именно на НА, значительно превосходя другие виды удобрений. Наблюдается также увеличение спроса и на комплексные удобрения [3].

Среди комплексных удобрений наиболее распространенным видом являются NPK-удобрения. В России около 80% всех производимых NPK-удобрений получают по способу с азотнокислотным разложением фосфатного сырья. В мире доля таких удобрений составляет около 13%. Остальная доля отечественных удобрений производится на основе сернокислотного разложения фосфатного сырья, часть из которых

выпускается с использованием НА в качестве одного из компонентов [4]. Согласно данным *U. S. Geological Survey* [5, 6] мировое потребление фосфатного сырья с каждым годом возрастает. В 2011 г. во всем мире было переработано 200 млн т фосфатного сырья, а в 2016 г. — уже 261 млн т.

Способность НА и удобрений на его основе к протеканию реакций, приводящих к возникновению пожаров и взрывов, а также в некоторых случаях к проявлению детонационных свойств, является основным недостатком таких веществ и приводит к усилению мер пожаро- и взрывобезопасности при их получении, хранении, транспортировке и дальнейшем использовании. Несмотря на то, что по своим характеристикам НА и его различные смеси, используемые в качестве минеральных удобрений, значительно уступают ряду более распространенных взрывчатых веществ, тем не менее, во всем мире достаточно регулярно происходят крупные аварии, приводящие к различному числу погибших и раненых и разрушению близлежащих строений. В работе [7] приводится список из 55 аварий, начиная с 1920 по 2014 г., в которых участвовал НА именно как удобрение. Среди последних аварий, получивших наибольшую известность, можно выделить взрыв в 2001 г. в Тулузе (Франция) на складе завода *Azote Fertilisant* [8] и в 2013 г. в Весте (США) на складе завода *West Fertilizer Company* [7, 9, 10]. Практически во всех случаях причиной аварий являлось нарушение правил техники безопасности при работе с удобрениями на основе НА из-за недооценки их опасных свойств.

Таким образом, цель данной работы — обобщение и систематизация результатов исследований, выполненных за последние годы, по термическому разложению НА, влиянию различных добавок на его термические свойства, термической стабильности минеральных комплексных удобрений на его основе, а также результатов анализа аварий, произошедших с участием НА и материалов на его основе.

СОКРАЩЕНИЯ

АКВ	азотнокислотная вытяжка
ДАФ	удобрительный диаммонийфосфат
ДГФА	дигидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия
ДТА	дифференциальный термический анализ
ДТГ	дифференциальная термогравиметрия
КФВК	кремнефтористоводородная кислота H_2SiF_6
МАФ	удобрительный моноаммонийфосфат
МГФА	моногодрофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
НА	нитрат аммония NH_4NO_3
ОФК	ортофосфорная кислота H_3PO_4
РФА	рентгенофазовый анализ
СПР	самоподдерживающееся разложение
ТГ	термогравиметрия
ЭФК	экстракционная фосфорная кислота
NP	азотно-фосфорное удобрение
NK	азотно-калийное удобрение
NS	азотно-серное удобрение
NPS	азотно-фосфорно-серное удобрение
NPk	азотно-фосфорно-калийное удобрение

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A	предэкспоненциальный множитель
B	параметр «качества» теплового взрыва как предельного режима неизотермического протекания реакции
Bi	критерий Био
c	теплоемкость
E	энергия активации
$f(\alpha)$	модель реакции
Fk	критерий Франк — Каменецкого
$g(\alpha)$	модель реакции
I	интенсивность рентгеновского излучения
k	константа скорости
K	константа равновесия
l	характерный размер области
M	мольное отношение $[NH_3]:[H_3PO_4]$ при нейтрализации аммиаком фосфорной кислоты
n	показатель симметричности геометрической системы
P	давление
q	заряд иона
Q	теплота
R	универсальная газовая постоянная
s	линейная скорость горения
S	площадь
V	объем
r	радиус иона
t	время
T	температура
$[X]$	концентрация компонента X
v	скорость детонации
w	массовая скорость горения
x	пространственная координата
ΔH	изменение энтальпии
Δm	изменение массы
α	степень превращения
β	скорость нагрева
δ	эффективный коэффициент теплоотдачи
γ	мольная доля
Γ	параметр «качества» теплового взрыва как предельного режима неизотермического протекания реакции
λ	коэффициент теплопроводности вещества
μ	безразмерный показатель разогрева
ξ	безразмерная пространственная координата

η	количество компонента, выделяющегося в газовую фазу, отнесенное к единице массы исходного образца
θ	угол Брэгга
π	степень полимеризации
ρ	плотность
σ	безразмерный показатель времени
τ	адиабатический период индукции
ψ	каталитическая активность
ω	массовая доля

1. ХИМИЗМ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРАТА АММОНИЯ И КОМПЛЕКСНЫХ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

1.1. ПОЛУЧЕНИЕ НИТРАТА АММОНИЯ

Получение НА осуществляется путем нейтрализации неконцентрированной азотной кислоты аммиаком в аппарате-нейтрализаторе по реакции:



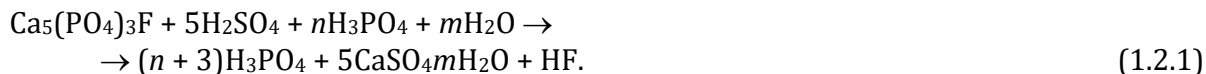
Реакция (1.1.1) является сильно экзотермической. Полученный раствор упаривают в выпарном аппарате до образования плава. Гранулирование осуществляется в башне приллирования. В настоящее время предложено большое количество способов получения НА. По некоторым способам для улучшения потребительских свойств, повышения пожаро- и взрывобезопасности готового продукта или расширения ассортимента ряда в плавы НА добавляют различные добавки (сульфат аммония, фосфаты аммония или фосфорную кислоту, конверсионный мел и др.).

Более подробно с технологическими особенностями получения НА можно ознакомиться в работах [11–13].

1.2. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ ПРИ СЕРНОКИСЛОТНОМ РАЗЛОЖЕНИИ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ

Получение фосфорсодержащих комплексных удобрений осуществляют путем кислотной переработки фосфатного сырья. В настоящее время наиболее широкое распространение получили процессы с использованием серной и азотной кислот.

Сернокислотное разложение фосфатного сырья (экстракция) описывается уравнением [14, 15]:



В зависимости от температуры и концентрации фосфорной кислоты сульфат кальция осаждается в виде дигидрата ($m = 2$), полугидрата ($m = 0,5$) или ангидрита ($m = 0$) (рис. 1.2.1). Полученную пульпу фильтруют для отделения фосфорной кислоты от выпавшего в осадок сульфата кальция. Часть полученного основного фильтрата и весь фильтрат, полученный при промывке осадка, возвращаются в процесс экстракции для обеспечения достаточной подвижности пульпы при ее перемешивании и транспортировке.

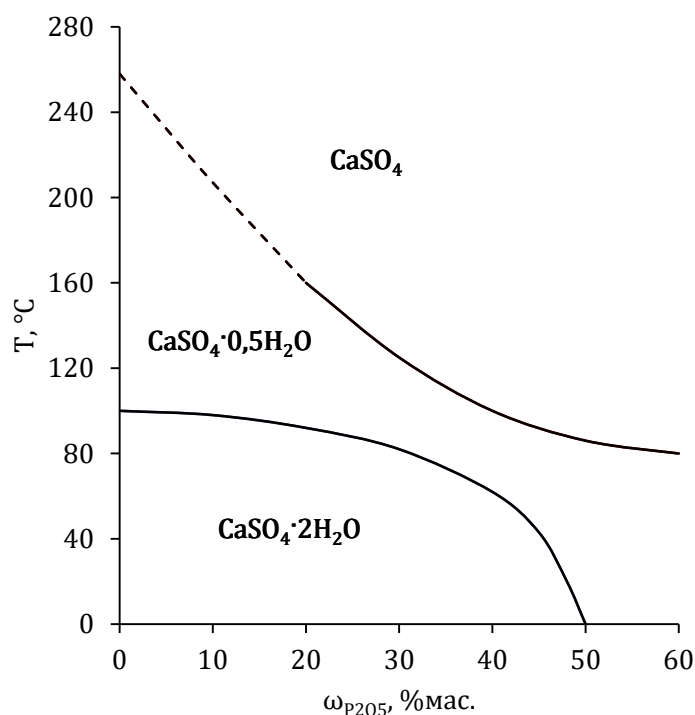
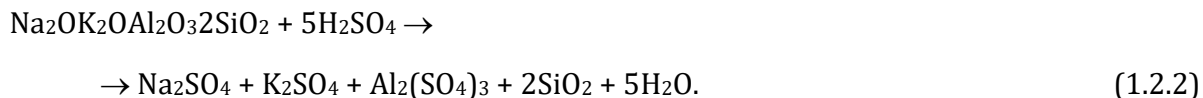


Рис. 1.2.1

Области существования кристаллогидратов сульфата кальция в условиях производства фосфорной кислоты сернокислотным способом в зависимости от температуры и концентрации P_2O_5

Одновременно происходит разложение примесей, входящих в состав природных фосфатов. Разложение нефелина происходит по реакции:

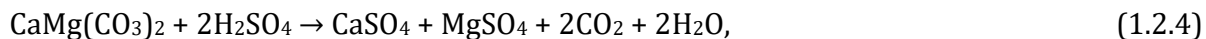


Образующийся SiO_2 реагирует с фторидом водорода с образованием КФВК:



Часть КФВК взаимодействует со щелочными металлами нефелина, образуя малорастворимые Na_2SiF_6 и K_2SiF_6 .

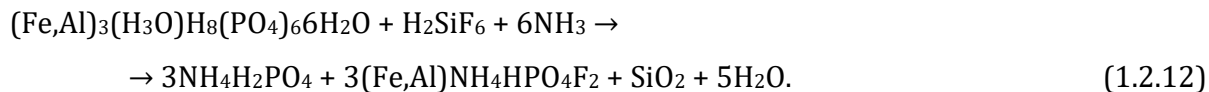
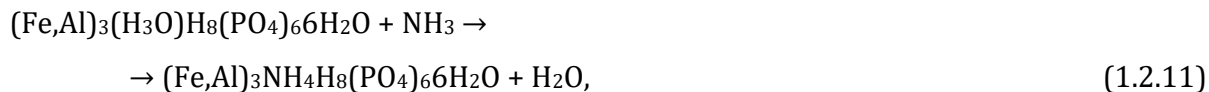
Карбонаты и силикаты кальция и магния разлагаются с образованием соответствующих сульфатов:



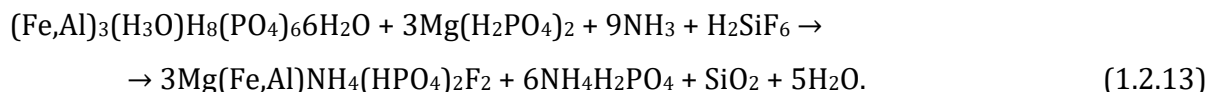
Соединения железа и алюминия растворяются в реакционной смеси с образованием фосфатов железа и алюминия различного состава: $FePO_4 \cdot 2H_2O$, $FeH_3(PO_4)_2 \cdot \times 2,5H_2O$, $AlPO_4 \cdot 2H_2O$, $Al_2(HPO_4)_3 \cdot nH_2O$ и др.

Примеси, содержащиеся в природных фосфатах, осложняют процесс их серно-кислотного разложения, ухудшают технологические показатели, снижают качество получаемых продуктов.

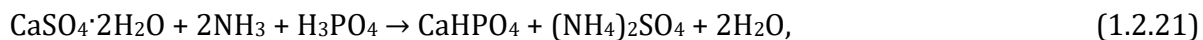
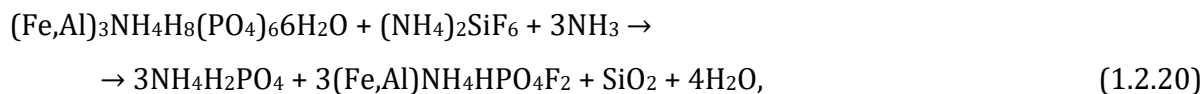
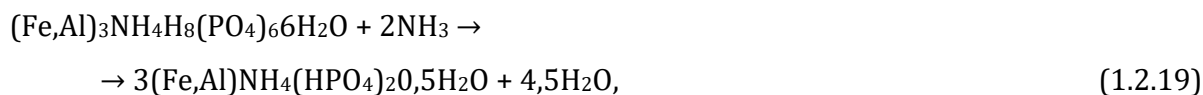
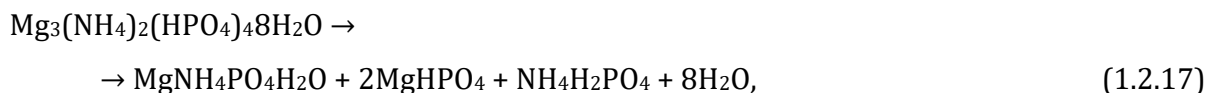
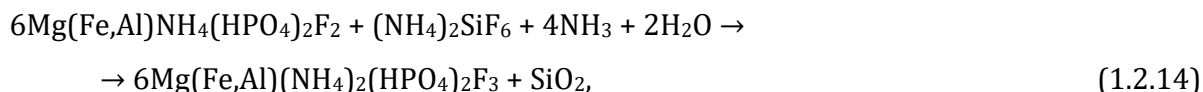
В процессе нейтрализации аммиаком ЭФК [15] при повышении M до около 0,7 образуются водорастворимые $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и цитратнорастворимые $(\text{Fe,Al})_3\text{NH}_4\text{H}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Fe,Al})\text{NH}_4\text{HPO}_4\text{F}_2$ по реакциям:



При высоком содержании магния в ЭФК образуется также $\text{Mg}(\text{Fe,Al})\text{NH}_4(\text{HPO}_4)_2\text{F}_2$ по реакции:



При повышении M до 1,0 завершается образование $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, а также протекают реакции:

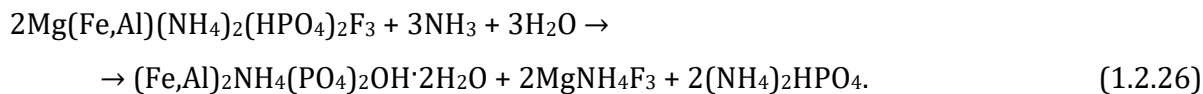
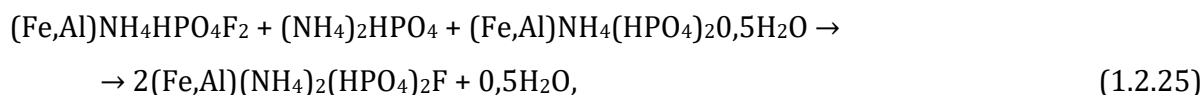
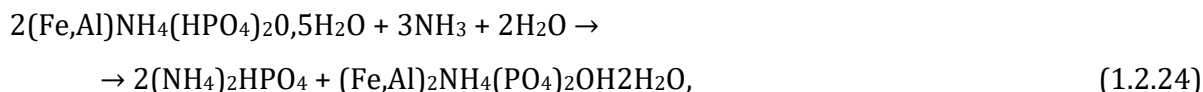


Все образующиеся фосфаты по реакциям (1.2.14)–(1.2.22), кроме $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, являются цитратнорастворимыми.

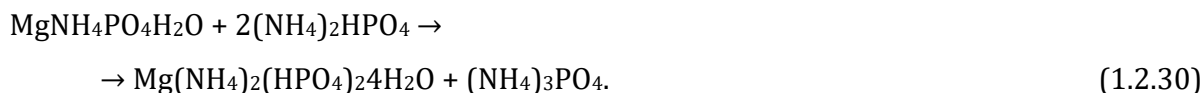
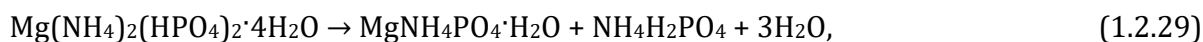
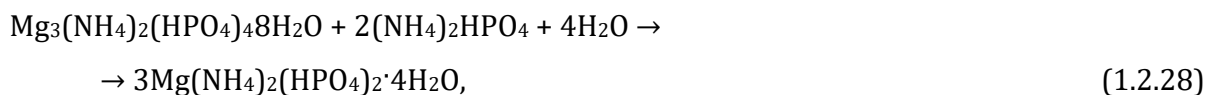
Нейтрализация до M выше 1 приводит к образованию $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$:



При достижении $M \approx 2$ комплексные соединения железа и алюминия переходят в неусвояемые формы фосфатов:



Соединения магния подвергаются следующим превращениям:



Образующийся по уравнению (1.2.30) $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ разлагается уже при 30–40°C:



Нейтрализация ЭФК в присутствии фторида или кремнефторида аммония может привести к образованию ряда фторидов железа, алюминия, кальция и магния, в частности, $(\text{NH}_4)_3(\text{Fe,Al})\text{F}_6$, MgF_2 , $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{F}_2$, MgNH_4F_3 , CaF_2 . В отсутствие фторидов и кремнефторидов аммония образуются гидроксиды.

Возможность протекания реакций (1.2.8)–(1.2.31) зависит от состава ЭФК. Приведенные выше уравнения получены для ЭФК из фосфоритов Каратау. Образующиеся соединения распределяются между твердой и жидкой фазами. На рисунке 1.2.2 показана зависимость степени выделения компонентов в твердую фазу от M , на рисунках 1.2.3 и 1.2.4 — соединений.

При M около 0,8 практически все соединения железа, алюминия и кремния переходят в твердую фазу, а соединения магния и фтора полностью выделяются в осадок при M более 1 [15, 16].

В работе [17] снижение растворимости ионов Fe^{3+} и Al^{3+} связывали с образованием продуктов гидролиза, так как в результате увеличения M происходит увеличение pH раствора. При pH 2,0 Fe^{3+} гидролизуются с образованием $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ и $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$. Катион Al^{3+} подвергается гидролизу в интервале pH 2,6–5,0 с образованием $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{5+}$ и $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$. Образующиеся продукты гидролиза действуют как центры зародышеобразования для кристаллизации. Вначале образуются продукты гидролиза Fe^{3+} , которые действуют как центры кристаллизации для фосфатов аммония. На образовавшихся частицах в дальнейшем происходит адсорбция продуктов гидролиза Al^{3+} .

Термодинамические вычисления, выполненные в работе [16], показали, что переход в водонерастворимую форму катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} нельзя объяснить образованием продуктов гидролиза. Наиболее вероятная причина снижения растворимости Mg^{2+} обусловлена образованием фосфатов магния, например, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. В случае Ca^{2+} происходит образование CaHPO_4 .

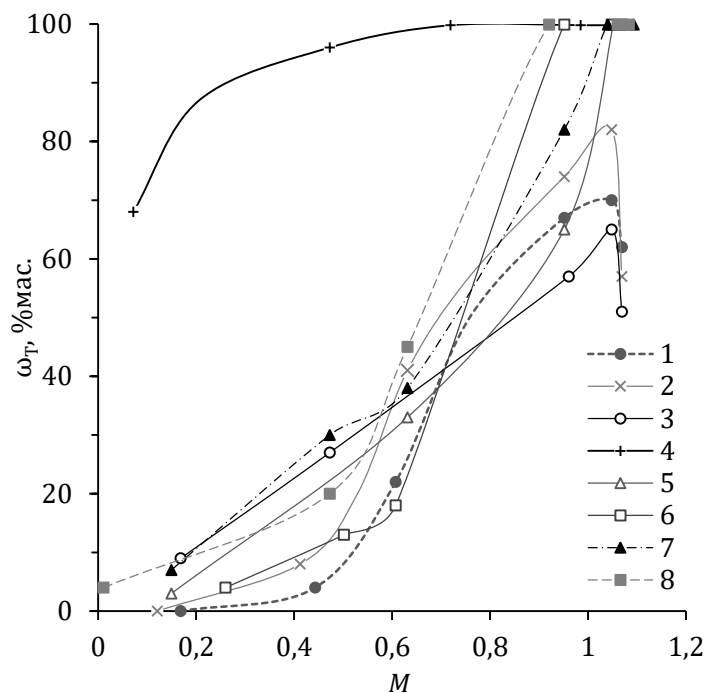


Рис. 1.2.2

Зависимость степени выделения компонентов в твердую фазу (ω_T) от M при температуре 100°C в результате нейтрализации аммиаком неупаренной ЭФК из фосфорита Каратау:

1 — P_2O_5 ; 2 — N; 3 — SO_3 ; 4 — CaO; 5 — MgO; 6 — $Fe_2O_3 + Al_2O_3$; 7 — F; 8 — SiO_2 .

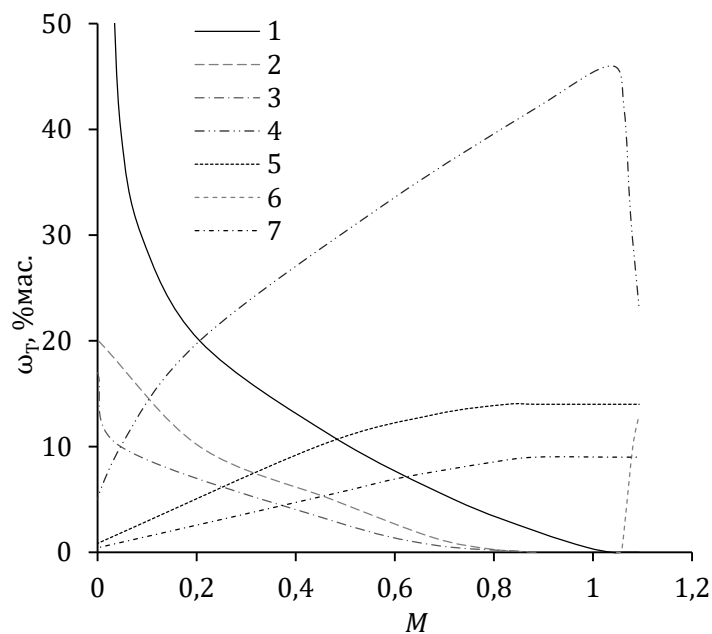


Рис. 1.2.3

Зависимость степени выделения соединений в твердую фазу (ω_T) от M при температуре 100°C в результате нейтрализации аммиаком неупаренной ЭФК из фосфоритов Каратау:

1 — $CaSO_4 \cdot H_2O$; 2 — $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$; 3 — $CaSiF_6 \cdot 2H_2O$; 4 — NH_4H_2 ; 5 — $MgHPO_4$;
6 — $(NH_4)_2HPO_4$; 7 — $(NH_4)_2SO_4$.

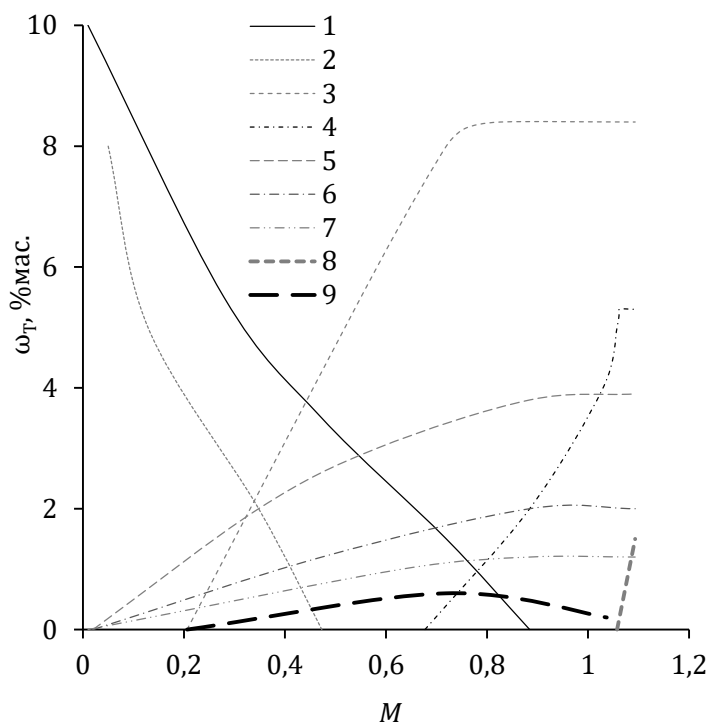


Рис. 1.2.4

Зависимость степени выделения соединений в твердую фазу (ω_t) от M при температуре 100°C в результате нейтрализации аммиаком неупаренной ЭФК из фосфоритов Каратау:

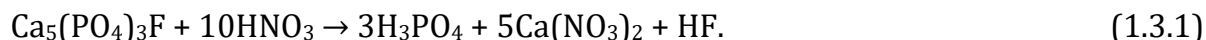
- 1 — MgSO_4 ; 2 — $(\text{Fe,Al})_3(\text{H}_3\text{O})\text{H}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 3 — $(\text{Fe,Al})\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2\text{F}_3$;
 4 — $(\text{Fe,Al})\text{NH}_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; 5 — $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$; 6 — SiO_2 ; 7 — CaHPO_4 ;
 8 — $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 9 — $(\text{Fe,Al})_3\text{NH}_4\text{H}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{OPO}_4$.

Исследование фазового состава методом РФА для ДАФ ($M \approx 1,6-1,7$), полученного из различных видов фосфатного сырья Северной Америки, подтвердило присутствие некоторых из вышеуказанных соединений железа, алюминия, магния и кальция. Было также обнаружено, что ионы Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} и UO_2^{2+} образуют соединения типа MeNH_4PO_4 , а Cr^{3+} и V^{3+} — типа $\text{MeNH}_4\text{HPO}_4\text{F}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [18].

Нейтрализацию ЭФК аммиаком осуществляют в реакторах-нейтрализаторах (баковые реакторы с мешалкой или трубчатые реакторы). Фосфатно-аммиачную пульпу с заданным M гранулируют в барабанном грануляторе (аммонизатор-гранулятор или барабанный гранулятор-сушилка) по ретурной схеме. При необходимости возможна совместная нейтрализация ЭФК с азотной или серной кислотой и/или введение необходимых твердых компонентов (сульфат аммония, НА, хлорид калия, микроэлементные добавки, карбамид). Количество необходимых компонентов определяется требуемым содержанием питательных элементов в готовом продукте.

1.3. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ ПРИ АЗОТНОКИСЛОТНОМ РАЗЛОЖЕНИИ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ

Разложение фосфатного сырья азотной кислотой описывается следующей основной реакцией [14, 15]:



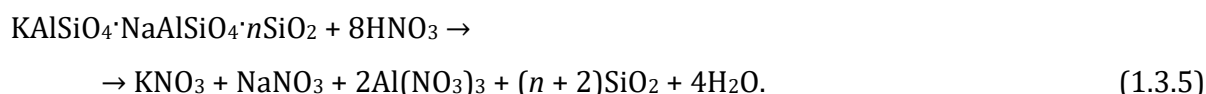
Содержащиеся в природных фосфатах примеси карбонатов кальция и магния, а также фторида кальция взаимодействуют с азотной кислотой с образованием нитратов:



Соединения железа и алюминия могут взаимодействовать как с азотной кислотой с образованием $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, так и с фосфорной кислотой с образованием AlPO_4 и FePO_4 . Последние плохо растворимы в воде.

Выделяющийся HF вступает в реакцию с SiO_2 и обычно остается в растворе в виде КФВК.

Присутствующий в апатитовом концентрате нефелин разлагается азотной кислотой:



Для увеличения доли водорастворимого P_2O_5 в водорастворимой форме в готовом продукте весь кальций или его часть удаляют из АКВ следующими способами:

— охлаждением АКВ и выделением большей части ионов кальция в виде $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;

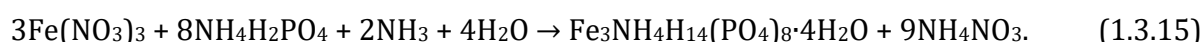
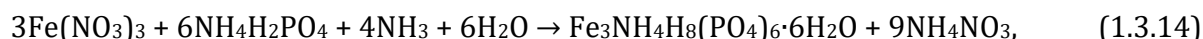
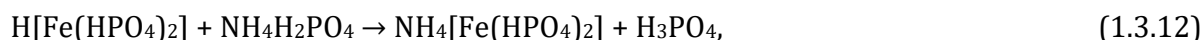
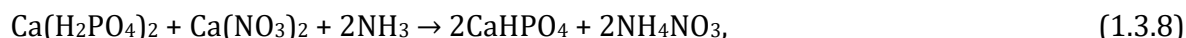
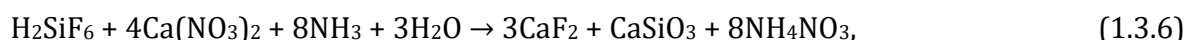
— введением в раствор аммиака и диоксида углерода, что приводит к образованию карбонатов кальция;

— введением в систему сульфатов натрия, калия или аммония и диоксида серы;

— разложением фосфатного сырья смесью азотной и серной кислот;

— выделением нитрата кальция из АКВ ионообменным методом.

При нейтрализации аммиаком АКВ, дополнительно к (1.1.1) и (1.2.8)–(1.2.31) протекают следующие реакции:



Нейтрализация до M около 0,5 приводит к протеканию реакций (1.2.1), (1.2.8), (1.2.10), (1.3.6), (1.3.7). В твердой фазе возможно присутствие различных железоаммонийфосфатов: $\text{FeNH}_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_3\text{NH}_4\text{H}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_3\text{NH}_4\text{H}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — реакции (1.3.13)–(1.3.15). При M около 1,0 соотношение $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ в осадках соответствует их стехиометрическому соотношению в моногидрофосфате кальция —

реакция (1.3.8). В осадке содержится также соединение $\text{FeNH}_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. При $M = 1,1$ содержание CaHPO_4 уменьшается, и он переходит в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — реакция (1.3.9). Повышение M до 1,7 приводит к образованию лейкофосфита $\text{Fe}_2\text{NH}_4(\text{PO}_4)_2\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

При нейтрализации аммиаком растворов, полученных при азотнокислотной переработке сырья, содержащего магний, наряду с указанными возможно образование ряда новых соединений. Нейтрализация до $M = 0,8$ приводит к образованию $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{Fe}_{0,5}, \text{Al}_{0,5})\text{NH}_4\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2\text{F}_2$. Соединение $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ существует до $M = 1,0$. При более высоких M образуются соединения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$, а $(\text{Fe}_{0,5}, \text{Al}_{0,5})\text{NH}_4\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2\text{F}_2$ переходит в $(\text{NH}_4)_2(\text{Fe}_{0,3}, \text{Al}_{0,7})\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2\text{F}_3$. При $M = 1,3$ появляются $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, MgF_2 и CaF_2 .

Исследование поведения фтористых соединений в составе комплексных удобрений, получаемых в результате азотно-сернокислотного разложения фосфатного сырья, показало [19, 20], что в таких солевых системах возможно образование двойных солей $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{HF}_2$. При увеличении M происходит гидролиз кремнефторида аммония с образованием $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$. При введении хлорида калия соединения $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{HF}_2$ разрушаются, образуя твердые растворы $(\text{K}, \text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{K}, \text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{K}, \text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{K}, \text{NH}_4)\text{HF}_2$, которые далее переходят в $(\text{K}, \text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{K}, \text{NH}_4)\text{HF}_2$. Двойные соли $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ при взаимодействии с хлоридом калия освобождают фторид аммония.

Способы получения комплексных удобрений на основе азотнокислотного разложения достаточно разнообразны. Разложение фосфатного сырья и нейтрализация аммиаком АКВ осуществляются в каскаде реакторов, через которые последовательно проходит рабочий раствор. В случае необходимости, выделение ионов кальция из АКВ осуществляется перед стадией нейтрализации. Для получения НРК-удобрений в нейтрализованную пульпу вводят хлорид калия. Гранулирование полученной пульпы может осуществляться как в барабанных аппаратах по ретурной схеме, так и в башне приллирования. Более подробно о способах получения удобрений на основе азотнокислотного разложения можно ознакомиться в [14].

1.4. КОНВЕРСИЯ ХЛОРИДА КАЛИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ

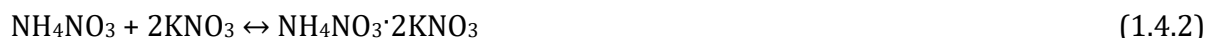
Для получения комплексных НРК-удобрений с заданным содержанием основных питательных веществ (N , P_2O_5 , K_2O) в полученные нейтрализованные аммиаком пульпы вводят хлорид калия. В результате этого образуются сложные многокомпонентные системы, в которых могут протекать различные реакции, способные оказывать значительное влияние на потребительские свойства готовой продукции.

Взаимодействие хлорида калия с НА протекает по обменной реакции:

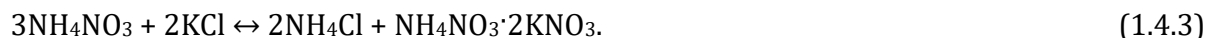


Состав продуктов взаимодействия зависит от соотношения между NH_4NO_3 и KCl . При содержании KNO_3 менее 40% (по отношению к сумме NH_4NO_3 и KNO_3) образуются твердые растворы нитрата калия в третьей модификации нитрата аммония — $(\text{NH}_4, \text{K})\text{NO}_3$. В интервале содержания KNO_3 от 40 до 71,7% в числе продуктов реакции дополнительно к указанному твердому раствору присутствует двойная соль $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{KNO}_3$, которая при содержании KNO_3 , равном 71,7%, является единственным продуктом взаимодействия. При содержании KNO_3 71,7–91,0% система состоит из двойной соли и твердых растворов NH_4NO_3 во второй модификации KNO_3 . При

содержании KNO_3 больше 91% образуются только твердые растворы $(\text{K}, \text{NH}_4)\text{NO}_3$ [14]. Таким образом, помимо реакции (1.4.1) возможна реакция



или, суммируя (1.4.1) и (1.4.2), получаем



Степень конверсии NH_4NO_3 составляет 80–100% от стехиометрической.

Присутствие $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ может оказать существенное влияние на скорость и глубину протекания рассматриваемых реакций из-за возможности связывания части хлорида калия:



Исследование взаимной системы $\text{NH}_4^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-$ показало, что образующиеся по реакции (1.4.4) продукты взаимодействуют с исходными компонентами с образованием твердых растворов моногидрофосфатов калия и аммония и хлорида калия и аммония. В зависимости от соотношения между калийной и фосфатной составляющими степень превращения KCl может быть в пределах 20–90%. Химического взаимодействия в системе $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{--KCl--H}_2\text{O}$ между исходными солями не происходит [21].

Качественная и количественная оценка взаимодействий, протекающих при совместном расплавлении $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NH_4NO_3 и KCl , показала, что при 170–190°C процесс заканчивается в течение 15 мин. При мольном отношении $[\text{KCl}]:[\text{NH}_4\text{NO}_3]$ меньше 0,45–0,50 и постоянном содержании $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в системе (25%мас.) взаимодействие NH_4NO_3 и KCl протекает только по уравнению (1.4.1). С увеличением этого отношения в пределах 0,5–0,6 обнаружены продукты взаимодействия, характерные для реакций (1.4.1) и (1.4.3). При мольном отношении $[\text{KCl}]:[\text{NH}_4\text{NO}_3]$ выше 0,65 взаимодействие идет только по реакции (1.4.3).

Наиболее энергичное превращение NH_4NO_3 с KCl в расплаве $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{--NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{--KCl}$ для различных мольных отношений $[\text{KCl}]:[\text{NH}_4\text{NO}_3]$ происходит в течение первых 1,5–2 мин при 175°C (содержание ДГФА в расплаве 25%). При мольном отношении $[\text{KCl}]:[\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4] \approx 0,5$ степень превращения НА достигает значения, близкого к стехиометрическому, приблизительно за 13–15 мин. При более высоких мольных отношениях она не превышает 70–80% от стехиометрической величины.

При увеличении мольного отношения $[\text{KCl}]:[\text{NH}_4\text{NO}_3]$ от 0,1 до 0,5 степень превращения НА растет, причем при мольных отношениях выше приблизительно 0,25–0,30 фактическая степень конверсии становится значительно меньше стехиометрически возможной. При отношениях $[\text{KCl}]:[\text{NH}_4\text{NO}_3]$ выше 0,6 степень превращения начинает уменьшаться с увеличением этого отношения. Одновременно возрастает и разность между стехиометрически возможной и фактической степенью конверсии.

Для области изменений мольного отношения $[\text{KCl}]:[\text{NH}_4\text{NO}_3] \approx 0,5$ этот факт объясняется тем, что часть хлорида калия вступает во взаимодействие не с НА по реакции (1.4.1), а с ДГФА по реакции (1.4.4). По данным РФА в системе присутствует твердый раствор $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$ и отсутствует свободный KCl . Также это подтверждается снижением фактической степени конверсии при относительном увеличении содержания ДГФА в исходной смеси по сравнению со стехиометрически возможной.

Для области мольных отношений $[\text{KCl}]:[\text{NH}_4\text{NO}_3] > 0,60$ данные РФА свидетельствуют о наличии в системах непрореагировавшего хлорида калия. Помимо протекания реакции (1.4.4) необходимо обратить внимание на то, что относительное увеличение содержания KCl в системе, сопровождающееся одновременным уменьшением

содержания НА и ДГФА, приводит к снижению растворимости KCl в расплавах. Это обстоятельство может иметь влияние на снижение степени превращения НА, если предполагать, что во взаимодействие в первую очередь вступают компоненты, находящиеся в жидкой фазе. Последнее предположение подтверждается тем, что повышение влажности плавов от 0 до 4%мас. приводит к существенному повышению растворимости KCl, в результате чего значительно увеличивается степень превращения.

В работе [21] указывалась возможность взаимодействия хлорида калия и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ с образованием малорастворимой соли K_2SiF_6 :



Кроме того, ионы K^+ могут замещать ионы NH_4^+ в фосфатных комплексах $(\text{Fe,Al})\text{NH}_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Fe,Al})\text{NH}_4\text{HPO}_4\text{F}_2$ и $(\text{Fe,Al})_2\text{NH}_4(\text{PO}_4)_2\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Исследование фазового состава продуктов при взаимодействии хлорида калия с фосфатно-аммиачной пульпой, полученной при нейтрализации аммиаком ЭФК из хибинского апатитового концентрата [21], в зависимости от M и массового соотношения $[\text{K}_2\text{O}]:[\text{P}_2\text{O}_5]$ показало, что при $M = 1,0$ и $[\text{K}_2\text{O}]:[\text{P}_2\text{O}_5] = 0,24$ в составе продукта присутствуют следующие соединения: $(\text{NH}_4,\text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4,\text{K})_2\text{SO}_4$, KCl и NH_4Cl . РФА водонерастворимого остатка твердой фазы пульпы, содержащей хлорид калия, показал его рентгеноаморфность. На полученных рентгенограммах проявляются максимумы, характерные для соединения $(\text{Fe,Al})\text{NH}_4\text{HPO}_4\text{F}_2$, в котором происходит замещение иона NH_4^+ на K^+ . При увеличении M от 1,0 до 1,4 и значениях $[\text{K}_2\text{O}]:[\text{P}_2\text{O}_5]$ от 0,23 до 1,12 в составе продукта также установлено наличие $(\text{NH}_4,\text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4,\text{K})_2\text{SO}_4$, NH_4Cl и KCl. Помимо этого, присутствует также $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, который не взаимодействует с компонентами системы.

В работах [22, 23] представлены результаты исследования фазового состава NP- и NPK-удобрения на основе НА в зависимости от M для марок 26:12:0, 22:11:11 и 16:16:16 с $M \approx 1,0$ и $M \approx 1,7$. Наиболее сильное влияние величина M на фазовый состав оказывает на образцы NP-удобрения. При $M \approx 1,0$ наблюдается высокое содержание НА, поэтому в конечном продукте он присутствует в свободном виде. Помимо НА фазовый состав данного образца представлен также такими компонентами, как $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Также обращает на себя внимание, что весь сульфат аммония оказывается связан с НА в двойные соли. При $M \approx 1,7$ содержание НА значительно снижается из-за высокого содержания азота в МГФА. Весь НА оказывается связан в двойные соли с сульфатом аммония, которые также присутствуют в свободном виде. Фазовые составы NPK-удобрений марок 16:16:16 и 22:11:11 одинаковы. Для обоих M в конечном продукте присутствуют твердые растворы $(\text{NH}_4,\text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4,\text{K})_2\text{SO}_4$ и $(\text{NH}_4,\text{K})\text{NO}_3$, а также KCl и NH_4Cl . При $M \approx 1,7$ к указанным соединениям добавляется $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

1.5. МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В СОСТАВЕ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ

Введение в состав комплексных удобрений микроэлементов позволяет значительно повысить их агрохимическую эффективность. Наиболее важными микроэлементами являются бор, цинк, марганец, медь, молибден, железо, кобальт и йод [24].

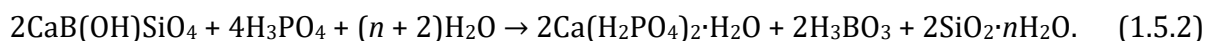
1.5.1. БОР

Основными борными минералами являются бораты и боросиликаты. К боратам относятся бура (тинкал) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, кернит $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, колеманит $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, пандермит $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, иньонит $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, ашарит $\text{Mg}(\text{OH})\text{BO}_2$, котоит $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ и улексит $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. К боросиликатным минералам относятся датолит $\text{CaB}(\text{OH})\text{SiO}_4$ и данбурит $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Боросиликатные руды имеют сложный минеральный состав и невысокое содержание бора, поэтому их предварительно необходимо обогащать.

Наиболее значительный ассортимент борсодержащих удобрений получают с использованием борной кислоты. Основным источником для борной кислоты является датолит. Датолитовые руды характеризуются низкой концентрацией бора и наличием в структуре минерала датолита кремния, создающего основные трудности для его переработки. Датолит легко разлагается минеральными кислотами — серной, фосфорной, азотной и соляной кислотами. Наиболее целесообразно извлечение производить сернокислотным методом по реакции:



Фосфорнокислотное разложение датолита описывается уравнением:



Помимо борной кислоты в качестве источника бора в комплексных удобрениях используется $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с различным количеством кристаллогидратной воды (0, 5 и 10), а также минералы колеманит и улексит [25].

В водном растворе борная кислота гидролизует [26]:



При изменении pH раствора от кислой до щелочной среды происходит образование полиборат-ионов разного строения, например по реакции [27]:



В зависимости от температуры и концентрации происходит образование следующих борат-ионов: $\text{B}(\text{OH})_4^-$, $[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_5]^-$, $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$, $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$, $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$, $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$, $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_5]^{2-}$, $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6]^{3-}$ и другие (рис. 1.5.1). В сильно-щелочной среде равновесие (1.5.3) практически нацело смещается влево [24, 28].

Как правило, в комплексных борсодержащих удобрениях бор присутствует в водорастворимой форме. В работе [29] показано, что при введении бора в состав МАФ в виде улексита или буры более 90% бора находится в водорастворимой форме, а в виде колеманита — 74–81%.

При растворении борной кислоты в фосфорной кислоте может происходить образование фосфата бора BPO_4 в зависимости от температуры и концентрации. Использование BPO_4 в качестве источника бора позволяет получить удобрение с пролонгированным действием по бору [29]. При этом отмечалось, что при взаимодействии H_3PO_4 и H_3BO_3 при 500°C доля водорастворимого бора в МАФ составляла 16–26%, при 800°C — около 6%. Образование BPO_4 происходит и при нагревании фосфатов аммония совместно с $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ до 500°C [30]. При нейтрализации аммиаком кислоты фосфат бора полностью растворяется. В этих условиях возможно образование соединения $\text{NH}_4[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4] \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$. Бораты аммония могут взаимодействовать друг с другом с образованием более сложных соединений.

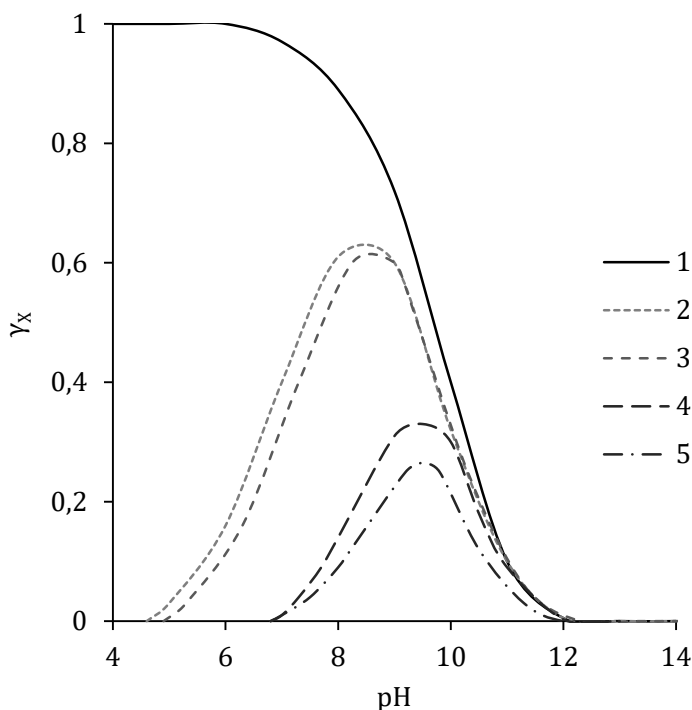
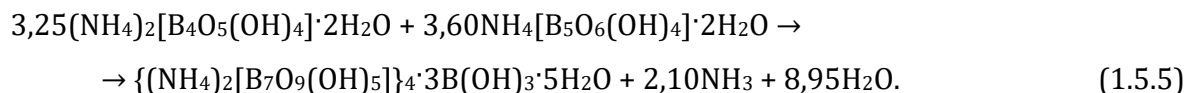


Рис. 1.5.1

Состояние бора в водном растворе H_3BO_3 с концентрацией $0,4 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ при 25°C :
 1 — B(OH)_4^- ; 2 — $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$; 3 — $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$; 4 — $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$; 5 — $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$.

При сухом смешении тетрабората аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и пентабората аммония $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или при введении в их смесь небольшого количества воды происходит образование $\{(\text{NH}_4)_2[\text{B}_7\text{O}_9(\text{OH})_5]\}_4 \cdot 3\text{B(OH)}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ по реакции [28]:



1.5.2. ЦИНК

Важными сырьевыми источниками для извлечения цинка являются полиметаллические сульфидные руды, содержащие также медь, свинец, железо и другие металлы. Перед переработкой сульфидные руды подвергают флотационному обогащению. Одновременно с цинковым концентратом при обогащении руды получают медные, свинцовые и пиритные концентраты.

Основным цинксодержащим минералом является сфалерит ZnS . Почти все другие формы минералов цинка образовались в процессе постепенного окисления сульфидов: цинкит ZnO , госларит $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, смитсонит ZnCO_3 , гемиморфит $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и др. В промышленности извлечение цинка из сульфидных руд осуществляют гидрометаллургическим и пирометаллургическим методами.

Для производства цинксодержащих удобрений в качестве сырья можно использовать сульфат и оксид цинка, а также различные отходы металлического цинка. Сульфат цинка получают растворением металлического цинка или его оксида в серной кислоте.

Исследование растворимости оксида цинка в фосфорной кислоте при различных температурах позволило установить присутствие следующих соединений: $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

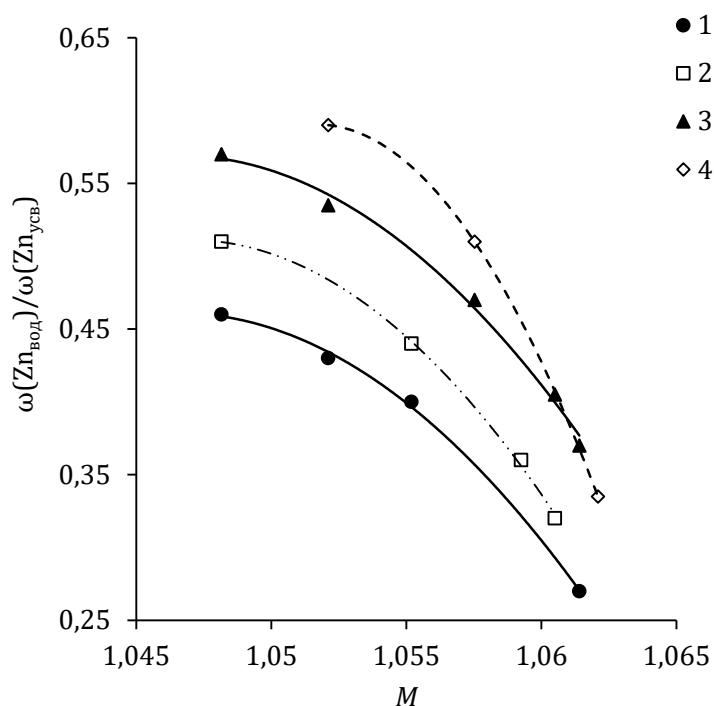


Рис. 1.5.2

Влияние M на соотношение содержания цинка в водорастворимой форме $\omega(Zn_{\text{вод}})$ к содержанию цинка в усвояемой форме $\omega(Zn_{\text{усв}})$ в МАФ при введении ZnO и $ZnSO_4$ в ЭФК (соответственно 1 и 4) и в фосфатно-аммиачную пульпу (соответственно 2 и 3)

Способность цинковых удобрений растворяться в воде определяет их агрохимическую эффективность [31]. При введении оксида цинка в фосфатно-аммиачную пульпу часть его переходит в водонерастворимую форму. При введении сульфата цинка в такую пульпу наблюдается частичный переход цинка в усвояемую форму за счет образования плохорастворимого в воде и кислотах $ZnNH_4PO_4$ [24, 32, 33]. Соотношение между усвояемой и водорастворимой формами цинка зависит от pH пульпы. С повышением pH содержание водорастворимого цинка снижается (рис. 1.5.2).

1.5.3. МАРГАНЕЦ

К основным марганецсодержащим рудам относятся пиролюзит MnO_2 , псиломенлан $mMnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$, браунит $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$, манганит $Mn_2O_3 \cdot H_2O$, гаусманит Mn_3O_4 , родохрозит $MnCO_3$, вернадит $MnO_2 \cdot H_2O$ и родонит $MnSiO_3$. Соединения, содержащиеся в оксидных рудах, нерастворимы в кислотах. Поэтому для производства удобрений целесообразней использовать либо карбонатные марганцевые руды, либо крупнотоннажные отходы, прошедшие стадию восстановительного обжига и содержащие марганец в кислоторастворимой форме — MnO . MnO может быть получен разложением родохрозита [34]:



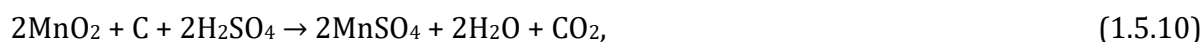
Другим способом является восстановление MnO_2 природным газом:



Оксиды марганца нерастворимы в воде. MnO легко растворяется в кислотах с образованием солей. При растворении Mn_2O_3 в кислотах образуются соли двух- и трехвалентного марганца в зависимости от природы кислоты и температуры. Mn_2O_3 растворяется в концентрированной серной кислоте с образованием сульфатов двух- и трехвалентного марганца. MnO_2 не растворяется в серной кислоте при комнатной температуре, при $110^\circ C$ образуется $Mn_2(SO_4)_3$, который при более высокой температуре переходит в $MnSO_4$. $MnSO_4$ одно из наиболее устойчивых соединений двухвалентного марганца. Кристаллогидрат $MnSO_4$ может иметь одну, четыре, пять или семь молекул воды. С сульфатом аммония $MnSO_4$ образует двойные соли $(NH_4)_2SO_4 \cdot MnSO_4$ и $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2MnSO_4$. Получение сульфата марганца осуществляют сернокислотным способом из пиролюзитной или карбонатной руды:



Сульфат марганца может быть получен восстановлением MnO_2 углеродом серой или диоксидом серы:



В системе $MnO - P_2O_5 - H_2O$ установлено образование следующих соединений: $Mn(H_2PO_4)_2$, $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 5H_2O$, $MnHPO_4$, $MnHPO_4 \cdot H_2O$, $Mn_3(PO_4)_2$, $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot H_3PO_4$, $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 2MnHPO_4 \cdot 4H_2O$, $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 2MnHPO_4 \cdot 5H_2O$. Взаимодействие MnO с фосфорной кислотой приводит к образованию ди- и моногидрофосфатов марганца:



С повышением температуры растворимость дигидрофосфата марганца возрастает, а растворимость моногидрофосфата марганца — снижается.

При нейтрализации аммиаком фосфорной кислоты происходит снижение содержания водорастворимой формы марганца, что связано с образованием плохо растворимого в воде и кислотах $MnNH_4PO_4$ [24, 32], количество которого увеличивается с повышением pH.

1.5.4. МЕДЬ

Важнейшими промышленными минералами меди являются халькопирит $CuFeS_2$, халькозит Cu_2S , ковеллин CuS , борнит Cu_5FeS_4 , малахит $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, азурит $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, хризаколла $CuSiO_3 \cdot 2H_2O$, бронзантит $CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$ и др. Массовая доля в рудах обычно колеблется в пределах 0,5–2%, более высокое содержание встречается редко. Перед промышленной переработкой руды обогащают флотацией, в концентрат извлекают до 80–95% меди, в результате чего массовая доля меди в нем повышается до 11–35%.

Медные руды являются комплексным сырьем, поэтому в процессе их обогащения в зависимости от содержания примесей получают цинковые, никелевые и другие концентраты, которые служат источниками получения соответствующих металлов.

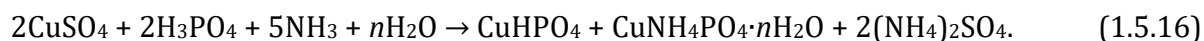
Значительные количества меди и ее соединений получают при переработке вторичных цветных металлов.

Для производства медьсодержащих удобрений в основном применяют сульфат меди. Отходы, содержащие металлическую медь и ее оксиды, также могут быть использованы для их получения, но с предварительной очисткой от нежелательных примесей. Практически значимыми являются оксиды CuO и Cu_2O . При растворении меди и ее оксидов в серной кислоте образуется пентагидрат сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Сульфат меди хорошо растворим в воде. В присутствии серной или фосфорной кислоты его растворимость снижается.

При нейтрализации аммиаком фосфорной кислоты содержание меди в растворимой форме уменьшается за счет образования малорастворимых солей. При M около 0,1–0,2 в осадок выпадает моногидрофосфат меди по реакции



При M в пределах 0,2–1,1 в осадок переходят моногидрофосфат меди и медьаммонийфосфат:



При дальнейшем увеличении M до 1,7 в осадке медь находится в виде $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [24, 32].

В работе [35] установлено, что в составе фосфорных удобрений медь может присутствовать в виде плохорастворимого соединения $\text{NaCu}_6\text{H}_3(\text{PO}_4)_5\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

1.5.5. МОЛИБДЕН

Основным промышленным молибденовым минералом является молибденит MoS_2 . Остальные минералы, из которых производят молибден, вторичного происхождения: повеллин CaMoO_4 , молибдит $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и вульфенит PbMoO_4 . Из молибденовых руд, массовая доля молибдена в которых составляет 0,1–1,0%, флотационным методом получают концентрат с 47–50% Mo . В производстве минеральных удобрений могут быть использованы металлические отходы вторичных металлов или отработанные катализаторы, после подготовки и необходимой обработки.

Для молибденовых удобрений, как правило, используется парамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, который получают из концентратов после флотации из молибденовых руд. В нейтрализованной аммиаком фосфорной кислоте молибден образует соединение $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{16})_4]$ [32].

1.5.6. ЖЕЛЕЗО

Главным источником железа являются отходы металлургической промышленности, из которой получают гептагидрат сульфата железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — основной продукт, применяемый в сельском хозяйстве. Сульфат железа, при его введении в аммонизированные растворы фосфорной кислоты, подвергается тем же реакциям, что и примеси железа, содержащиеся в фосфатном сырье.

1.5.7. КОБАЛЬТ

В настоящее время известно более 30 кобальтовых минералов, однако промышленное значение имеют только четыре: кобальтин CoAsS , скуттерудит CoAs , имальтин-хлоантин $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})\text{As}_2$ и сафлорит $(\text{Co}, \text{Fe})\text{As}_2$. Основные количества соединений кобальта получают при переработке никелевых руд, в которых он содержится на уровне 0,15–0,20% мас. К источникам вторичного кобальтового сырья относятся отходы, содержащие повышенные концентрации этого элемента (различные сплавы, катализаторы нефтехимической промышленности и др.).

Основными кобальтовыми удобрениями являются сульфат, хлорид и нитрат кобальта. Для получения сульфата кобальта используются сульфатные растворы, образующиеся при гидрометаллургическом извлечении меди из концентратов и отходов вторичных металлов, из которых затем выделяют медь и железо. Полученный раствор перерабатывают с получением оксида кобальта CoO . При растворении оксида кобальта в серной кислоте образуется гептагидрат сульфата кобальта $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. В нейтрализованных аммиаком растворах фосфорной кислоты кобальт образует плохо растворимое в воде и кислотах соединений $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [32].

1.5.8. ЙОД

Основным источником поступления йода в почву является атмосфера, содержание йода в которой определяется близостью к океану [36]. В этой связи для пополнения содержания йода во внутриконтинентальных регионах необходимо использование йодсодержащих удобрений. Сырьем для промышленного получения йода являются подземные воды нефтяных буровых скважин. Основным йодным удобрением является йодат калия KIO_4 , который получают при взаимодействии йода и гидроксида или карбоната калия.

2. ПОЛИМОРФИЗМ НИТРАТА АММОНИЯ. ХИМИЗМ И КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НИТРАТА АММОНИЯ И СМЕСЕЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

2.1. ПОЛИМОРФИЗМ И ПЛАВЛЕНИЕ НИТРАТА АММОНИЯ

НА демонстрирует богатый полиморфизм. При атмосферном давлении от отрицательных температур до температуры плавления НА существует в пяти устойчивых кристаллических модификациях. В таблице 2.1.1 обобщены основные сведения по температурным интервалам и параметрам структуры кристалла различных фаз НА [37–46].

Таблица 2.1.1

Кристаллографические параметры различных фаз НА при атмосферном давлении

Фаза	V	IV	III	II	I
Интервал температур	–16°C и ниже	–16–32°C (влажный) –16–50°C (сухой)	32–84°C (влажный) Не протекает (сухой)	84–125°C (влажный) 50–125°C (сухой)	125–169°C
Кристаллическая упорядоченность	Упорядоченные NH_4^+ и NO_3^-	Упорядоченные NH_4^+ с NO_3^- , колеблющейся вокруг оси c	Разупорядоченные NH_4^+ и упорядоченные NO_3^-	Разупорядоченные NH_4^+ и NO_3^-	Свободное вращение NH_4^+ и NO_3^-
Структура кристалла	Орторомбическая, $R\bar{c}cn$, $Z = 8$	Орторомбическая, $Pnma$, $Z = 2$	Орторомбическая, $Pnma$, $Z = 4$	Тетрагональная, $P-421m$, $Z = 2$	Кубическая, $Pm\bar{3}m$, $Z = 1$
Параметры решетки кристалла, Å	$a = 7,8850$, $b = 7,9202$, $c = 9,7953$ [37]	$a = 5,724$, $b = 5,455$, $c = 4,945$ [40]	$a = 7,7184$, $b = 5,8447$, $c = 7,1624$ [42]	$a = 5,7193$, $b = 5,7193$, $c = 4,9326$ [44]	$a = 4,3655$, $b = 4,3655$, $c = 4,3655$ [45]
	$a = 7,9804$, $b = 8,0027$, $c = 9,8099$ [38]	$a = 5,7574$, $b = 5,4394$, $c = 4,9298$ [41, 44]	$a = 7,6772$, $b = 5,8208$, $c = 7,1396$ [43]	$a = 5,708$, $b = 5,708$, $c = 4,929$ [39]	$a = 4,370$, $b = 4,370$, $c = 4,370$ [39]
	$a = 7,938$, $b = 7,966$, $c = 9,805$ [39]	$a = 5,755$, $b = 5,444$, $c = 4,931$ [39]	$a = 7,713$, $b = 5,841$, $c = 7,174$ [39]	$a = 5,7808$, $b = 5,7808$, $c = 4,8355$ [46]	

Фаза	V	IV	III	II	I
	$a = 8,0750,$ $b = 8,0629,$ $c = 9,9997$ [46] $a = 8,0598,$ $b = 8,0662,$ $c = 10,0276$ [46]	$a = 5,8008,$ $b = 5,4072,$ $c = 5,0362$ [46]	$a = 8,4142,$ $b = 5,8052,$ $c = 7,1671$ [46]		
Объем элементарной ячейки, Å ³	77,40 [39]	77,24 [39]	80,80 [39]	80,30 [39]	83,45 [39]
Коэффициент объемного расширения, Å ³ ·°C ⁻¹	1,41·10 ⁻⁴ [39]	3,59·10 ⁻⁴ (выше 20°) 3,03·10 ⁻⁴ (ниже 20°) [39]	1,21·10 ⁻⁴ [39]	2,5·10 ⁻⁴ [39]	3,72·10 ⁻⁴ [39]

Низкотемпературная фаза V, существующая при температурах ниже –16°C, имеет упорядоченную кристаллическую структуру с орторомбической симметрией, пространственной группой *Rccn* и $Z = 8$ молекул на элементарную ячейку. Симметрия кристалла близка к тетрагональной, так как постоянные решетки a и b почти равны.

При нагревании выше –16°C фаза V переходит в фазу IV с упорядоченной кристаллической структурой. Фаза IV стабильна в интервале –16–32°C, но для безводных кристаллов интервал стабильности расширяется до –16–50°C. Фаза IV имеет орторомбическую структуру с пространственной группой *Pmmn* и $Z = 2$ молекулы на элементарную ячейку.

При 32°C НА подвергается фазовому переходу из упорядоченной фазы IV в разупорядоченную фазу III. В присутствии небольшого количества воды (0,1%мас.) фаза III существует в интервале температур 32–84°C. В отсутствие воды происходит фазовый переход IV → II, минуя фазу III. Это подтверждается экспериментальными данными [47, 48]. В работе [49] с сухим НА наблюдали переход IV → II. В работе [39] наблюдали переход IV → III для увлажненного НА. Кристалл фазы III имеет орторомбическую элементарную ячейку с пространственной группой *Pnma* и $Z = 4$ молекулы на элементарную ячейку. Более слабые водородные связи в фазе III приводят к большим колебательным движениям ионов аммония и разупорядоченному характеру для этой фазы.

При нагревании выше 84°C фаза III подвергается переходу в фазу II. Эта фаза стабильна в температурном интервале 84–125°C, но для сухих кристаллов интервал стабильности составляет 50–125°C. В последнем случае фаза III не наблюдается и происходит прямой переход из фазы IV в фазу II. Фаза II имеет тетрагональную симметрию и является разупорядоченной с пространственной группой *P-421m* и $Z = 2$ молекул на элементарную ячейку.

Выше 125°C и до температуры плавления 169°C фаза II переходит в разупорядоченную кубическую фазу I с пространственной группой *Pm3m* и $Z = 1$ молекула на элементарную ячейку.

Увеличение давления приводит к изменению температур фазовых переходов НА [50]. При этом наблюдается уменьшение объема элементарной ячейки и параметров кристаллической решетки.

Изменения объема элементарной ячейки в результате полиморфных переходов вызывают изменения кристаллической упаковки в поликристаллическом агрегате.

В результате снижается прочность контактов между кристаллами. Таким образом, после нескольких температурных циклов, проходящих через температуры фазовых переходов, уменьшается механическая прочность поликристаллического агрегата. Это играет большую роль в технологии получения НА путем приллирования, так как в результате охлаждения приллы ломаются с образованием мелких частиц и пыли, увеличивая склонность продукта к слеживаемости.

При последовательных полиморфных переходах НА от фазы I до фазы V свобода движения ионов NH_4^+ и NO_3^- возрастает. Наиболее радикальные изменения кристаллической решетки происходят при переходе II и IV в III. Переход IV \rightarrow III связан со значительными структурными изменениями и не происходит в сухом веществе. Так как более высокое содержание воды в НА способствует протеканию фазового перехода IV \rightarrow III, то было высказано предположение, что переход протекает через растворение и кристаллизацию у разупорядоченной фазовой границы или в объемном слое расплава. Также предполагается, что протекание данного фазового перехода связано с различными ориентационными соотношениями между фазами III и IV. По другой версии механизм перехода в монокристаллах происходит в результате непрерывного катализа на поверхности кристалла молекулой растворителя [1].

Нагревание НА выше 169°C приводит к его плавлению и разложению. Температура плавления НА зависит от давления. Зависимость температуры плавления НА от давления имеет вид [51]:

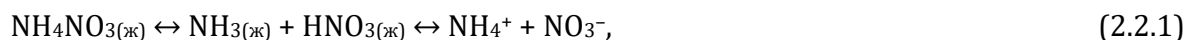
$$T_m = 443 + 412P - 280P^2, \quad (2.1.1)$$

где T_m — температура плавления (K); P — избыточное давление в интервале 0–10,3 ГПа.

2.2. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НИТРАТА АММОНИЯ

Все высокоэнергетические вещества, в том числе и НА, являются термодинамически неустойчивыми химическими системами, и возможность их существования обусловлена кинетическими причинами.

НА относится к классу оНИЕВЫХ солей. Отличительной чертой таких солей, образующихся при передаче протона с кислоты на основание, является возможность обратной равновесной передачи протона с катиона на анион с образованием исходных молекул кислоты и основания с последующим их перераспределением между конденсированной и газовой фазами. Процесс равновесной передачи протона в оНИЕВЫХ солях называется диссоциацией. Для НА схема таких равновесий выглядит следующим образом:



В элементарных стадиях термического разложения оНИЕВЫХ солей могут участвовать как ионы исходной соли, так и образующиеся из них молекулы кислоты и основания. Однако скорость разложения оНИЕВЫХ солей, как правило, на несколько порядков выше, чем соответствующих солей металлов или солей на основе NH_3 и стабильной кислоты, а скорости разложения ионов, образующих соль, слишком малы. Образование радикалов путем передачи электрона с аниона на катион в оНИЕВЫХ солях имеет высокий энергетический барьер и такие соли обычно имеют протонную, а

не электронную проводимость. Поэтому термическое разложение ониевых солей идет через термическое разложение образовавшихся молекул кислот и оснований, представленных в схеме (2.2.1) для НА. Равновесие при передаче протона устанавливается очень быстро, а концентрации кислоты и основания при диссоциации ониевой соли можно считать равными [52].

Общепризнанно, что начальной стадией разложения НА является диссоциация на HNO_3 и NH_3 [1, 2]. Экспериментально это подтверждено, в частности, в работах [49, 52].

Равновесное давление паров над НА устанавливается быстро и складывается из давлений паров азотной кислоты и аммиака. В недавних работах [54–56] было показано, что в интервале температур 48–87°C одновременно с образованием NH_3 и HNO_3 происходит сублимация НА, однако содержание этих молекул незначительно. Газовая фаза обогащается аммиаком как более летучим компонентом, а конденсированная — азотной кислотой как менее летучим. Это приводит к тому, что скорость реакции зависит от свободного объема реакционной системы [52].

Образующаяся по схеме (2.2.1) азотная кислота может подвергаться разложению в результате обратимой эндотермической реакции [52]:



Механизм разложения азотной кислоты включает в себя следующие равновесия:



Разложение HNO_3 в газовой фазе осуществляется через гомолитический разрыв наименее прочной связи $\text{HO}-\text{NO}_2$ по схеме:



Для разложения HNO_3 и ее растворов принят механизм, включающий равновесные стадии (2.2.5) и (2.2.6) с последующим гомолитическим разрывом связи $\text{N}-\text{O}$ в молекуле N_2O_5 :



или переносом электрона между двумя ионами



Самоускорение разложения определяется взаимодействием молекул HNO_3 с NO_2 . Возможны два пути разложения:



Дальнейшие превращения в конечные продукты идут по реакциям:



Разложение НА в подвергшемся частичной диссоциации плаве по схеме (2.1.1) или в водном растворе происходит путем окисления катиона аммония NH_4^+ [57] по реакции:



В присутствии N_2O_4 протекают реакции:



Отдельные эксперименты показали, что катион NO_2^+ не участвует в окислении NH_4^+ . В общем виде разложение НА описывается следующими экзотермическими реакциями:



Уравнение скорости термического разложения НА имеет вид [52]:

$$-\frac{d[\text{NH}_4\text{NO}_3]}{dt} = 2k_1[\text{N}_2\text{O}_5] + k_2[\text{NH}_4^+][\text{N}_2\text{O}_5] + k_3[\text{NH}_4^+][\text{HNO}_3], \quad (3.2.29)$$

где k_1 — константа скорости реакции (2.2.5); k_2 — константа скорости реакции (2.2.23); k_3 — константа скорости реакции (2.2.22).

Так как энергия активации автокаталитической стадии ниже остальных стадий, то с понижением температуры самоускорение быстро растет. Причиной ускорения является накопление HNO_3 . Увеличение скорости прямо пропорционально концентрации HNO_3 , накопившейся к данному моменту времени. Исследования разложения НА с помощью ДСК при давлении 5,1 МПа в атмосфере аргона [53] показали, что основной вклад вносит реакция (2.2.22). Помимо этого, установлено протекание эндотермических процессов, предположительно реакции (2.2.4) и испарение NH_3 и HNO_3 .

Присутствие воды в реакционной системе оказывает влияние на скорость разложения НА. Все образцы НА обычно содержат некоторое количество воды (0,1–0,3% мас.), которое очень трудно удалить без нарушения баланса между NH_3 и HNO_3 . Исследований кинетики разложения абсолютного сухого НА не существует. Вода снижает концентрацию молекул HNO_3 за счет ионизации по уравнению (2.2.7) и очень сильно понижает концентрацию молекул N_2O_5 за счет смещения равновесия (2.2.5) [52]. Снижая абсолютные скорости реакции, вода повышает относительный вклад реакции через HNO_3 . На рисунке 2.2.1 представлены зависимости начальной скорости тепловыделения для НА и систем $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ для закрытой системы по данным [58].

Введение воды приводит к заметному понижению как начальной скорости разложения плава НА, так и величины самоускорения, хотя вид кинетической кривой сохраняется. Добавка азотной кислоты резко увеличивает начальную скорость реакции

разложения, а самоускорение уменьшается и при концентрации HNO_3 более $0,1$ моль·дм⁻³ отсутствует вовсе. Концентрации H_2O и HNO_3 оказывают влияние на наблюдаемую энергию активации. Для разложения НА величина E составляет 192 кДж·моль⁻¹. При содержании воды в интервале $0,18$ – $1,3$ моль·дм⁻³ энергия активации возрастает до 199 кДж·моль⁻¹, а при $1,3$ – $14,9$ моль·дм⁻³ — до 213 кДж·моль⁻¹. Присутствие азотной кислоты, напротив, снижает энергию активации. Для системы NH_4NO_3 — H_2O — HNO_3 и концентрацией H_2O $0,18$ – $1,8$ моль·дм⁻³ и HNO_3 $0,03$ – $0,7$ моль·дм⁻³ энергия активации равна 142 кДж·моль⁻¹.

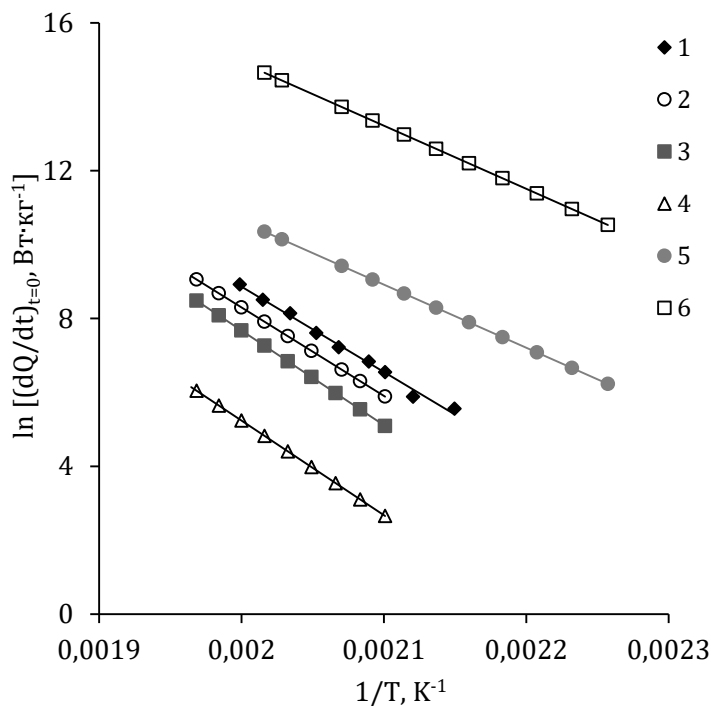


Рис. 2.2.1

Зависимость начальной скорости тепловыделения $dQ/dt_{t=0}$ от температуры T в координатах Аррениуса:

- 1 — НА; 2 — NH_4NO_3 — H_2O , $[\text{H}_2\text{O}] = 0,18$ моль·дм⁻³; 3 — NH_4NO_3 — H_2O , $[\text{H}_2\text{O}] = 1,3$ моль·дм⁻³; 4 — NH_4NO_3 — H_2O , $[\text{H}_2\text{O}] = 14,9$ моль·дм⁻³;
5 — NH_4NO_3 — H_2O — HNO_3 , $[\text{H}_2\text{O}] = 0,18$ моль·дм⁻³, $[\text{HNO}_3] = 0,03$ моль·дм⁻³;
6 — NH_4NO_3 — H_2O — HNO_3 , $[\text{H}_2\text{O}] = 0,18$ моль·дм⁻³, $[\text{HNO}_3] = 0,7$ моль·дм⁻³.

Помимо основных реакций протекают также и побочные [52]:



Описанные выше реакции и процессы относятся к низкотемпературному ионному механизму, который протекает при температурах ниже 290°C в жидкой фазе. При температурах более 290°C добавление воды, аммиака и азотной кислоты не оказывают значительного влияния на скорость разложения НА (рис. 2.2.2) [59]. При увеличении температуры константа скорости постепенно отклоняется от закона Аррениуса, что связано с изменением механизма. Скорость разложения в высокотемпературной области определяется гомолизом азотной кислоты по уравнению (2.2.10), а сам механизм становится радикальным.

Переходное состояние может быть представлено более реалистично в виде скоординированного переноса протона и разрыва связи, происходящего в жидкой фазе следующим образом:

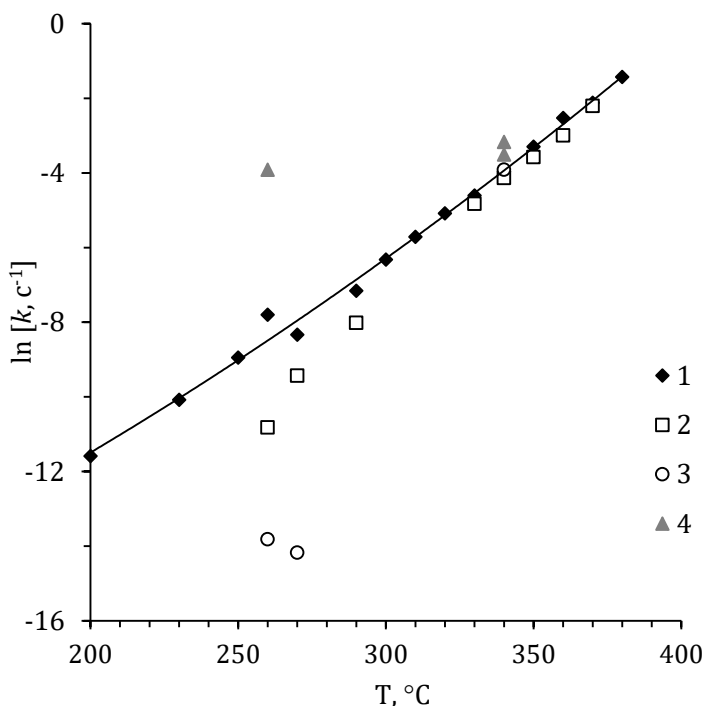
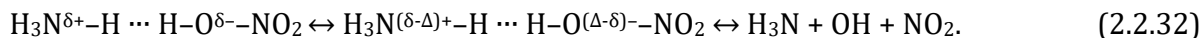


Рис. 2.2.2

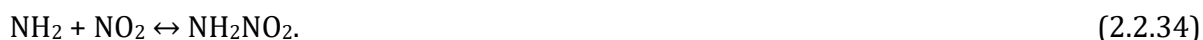
Зависимость наблюдаемой константы скорости k термического разложения НА от температуры T и в присутствии различных добавок:
1 — НА; 2 — $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; 3 — $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_3$; 4 — $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{HNO}_3$.

Таким образом, ионный механизм разложения НА при более 290°C подавляется радикальным механизмом, в котором гомолитический распад азотной кислоты по схеме (2.2.32) является лимитирующей стадией. Эти же результаты были подтверждены с помощью компьютерного моделирования в работе [60]. Согласно полученной модели ионное разложение в конденсированной фазе приводит к образованию N_2O и H_2O . При более высоких температурах и реализации радикального механизма разложение НА происходит с образованием N_2 и H_2O . Из-за высокой прочности молекулы азота образование N_2 происходит с выделением большего количества тепла, чем в случае N_2O .

Радикальный механизм разложения НА включает в себя большое количество реакций. Результаты компьютерного моделирования, представленные в работе [61], позволяют говорить о следующем механизме. На начальной стадии происходит диссоциация НА на NH_3 и HNO_3 . Образовавшаяся азотная кислота подвергается гомолитическому разрыву по уравнению (2.2.10). Далее радикал OH реагирует с NH_3 :



Последующее взаимодействие радикалов NH_2 и NO_2 может осуществляться двумя возможными путями. По первому пути происходит образование NH_2NO_2 :



Далее NH_2NO_2 подвергается кето-енольной изомеризации с образованием $\text{NH}=\text{NO}(\text{OH})$. Это промежуточное соединение затем разлагается по уравнению:



В присутствии радикалов OH , через последовательную стадию разложения образующегося радикала OOH , молекула N_2O разлагается до N_2 и O_2 :



По второму пути происходит образование молекулы NH_2ONO по реакции



с последующим гомолитическим разрывом



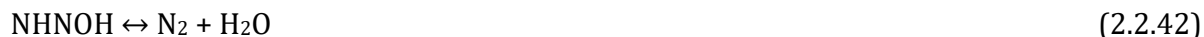
Далее протекает реакция



Образующаяся молекула NH_2NO подвергается нитро-нитритной изомеризации с образованием NHNOH :



Молекула NHNOH может разложиться до N_2 и H_2O :



или подвергнуться гомолитическому разрыву связи $\text{N}-\text{O}$ с образованием радикалов N_2H и OH :



Образующийся радикал OH может в дальнейшем реагировать тремя различными путями. Первый путь включает в себя реакцию (2.1.11), второй путь:



третий путь:



Радикал N_2H вероятнее всего взаимодействует с OH с образованием N_2 и H_2O :



Аналогичные исследования были выполнены в работах [62, 63]. В работе [62] была показана возможность гомолиза азотной кислоты на стенках реактора, а результаты работы [63] авторы сопоставили с экспериментальными исследованиями работы [64] и получили удовлетворительное совпадение.

2.3. ВЛИЯНИЕ ПРОМОТОРОВ

Все компоненты и примеси, входящие в состав комплексных фосфорсодержащих удобрений, способны оказывать определенное влияние на термическую устойчивость НА. НА и удобрения на его основе могут также контактировать и с другими веществами в процессе производства, хранения и транспортировки. Это могут быть кислоты (например, азотная, фосфорная или серная), продукты коррозии стали, из которой изготовлено оборудование, или вещества, хранящиеся или транспортируемые одновременно с НА или удобрениями на его основе. Все соединения, находящиеся в контакте с НА, можно разделить на три вида: промоторы (ускоряют разложение НА), ингибиторы (замедляют разложение НА) и инерты (не оказывают влияние на скорость разложения НА).

Критериями влияния на термическую устойчивость НА могут быть максимальная температура, достигаемая в процессе разложения, начальная и максимальная скорость разложения, максимальное давление, достигаемое в закрытой системе, начальная или максимальная скорость увеличения давления и т. д. Довольно часто одного критерия недостаточно для оценки влияния добавки, особенно в случае, когда добавка представляет собой смесь различных соединений. Во всех случаях принадлежность соединения или смеси соединений к тому или иному виду осуществляется путем сравнения выбранного параметра или набора параметров, полученных в одинаковых экспериментальных условиях.

2.3.1. КИСЛОТЫ

Как было показано ранее, избыточное количество азотной кислоты или ее накопление в процессе разложения в НА способствует увеличению скорости разложения в результате окисления иона NH_4^+ молекулой HNO_3 (реакция (2.2.22)). Таким образом, добавление к НА или его смесям любой другой кислоты, способной диссоциировать с образованием H_3O^+ , приводит к дополнительному накоплению молекул азотной кислоты за счет того, что в результате появления катионов H_3O^+ равновесие (2.2.7) смещается в сторону образования HNO_3 .

На рисунке 2.3.1 представлены результаты исследования термической устойчивости системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ [58]. По сравнению с системой $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в присутствии серной кислоты скорость разложения НА возрастает. При этом энергия активации в системе с серной кислотой составляет $186 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, тогда как для системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O} - 213 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

С увеличением содержания серной кислоты скорость разложения НА возрастает, происходит снижение температуры начала разложения на кривых ДСК: для НА разложение начинается при около 190°C , при 4,7%мас. H_2SO_4 — при 145°C , при 19,6%мас. H_2SO_4 — при 135°C [65].

ОФК даже в небольших количествах при добавлении к НА увеличивает скорость разложения и самоускорение процесса [66]. В плаве НА H_3PO_4 является более сильной кислотой, чем азотная, и практически количественно вытесняет HNO_3 из ее солей, превращаясь в ДГФА. При содержании H_3PO_4 0,03%мол. еще заметно небольшое падение скорости на начальной стадии разложения, связанное с термическим разложением ДГФА (рис. 2.3.2). При большем количестве H_3PO_4 скорость тепловыделения растет с самого начала. На рисунке 2.3.3 представлена зависимость начальной скорости тепловыделения от содержания H_3PO_4 .

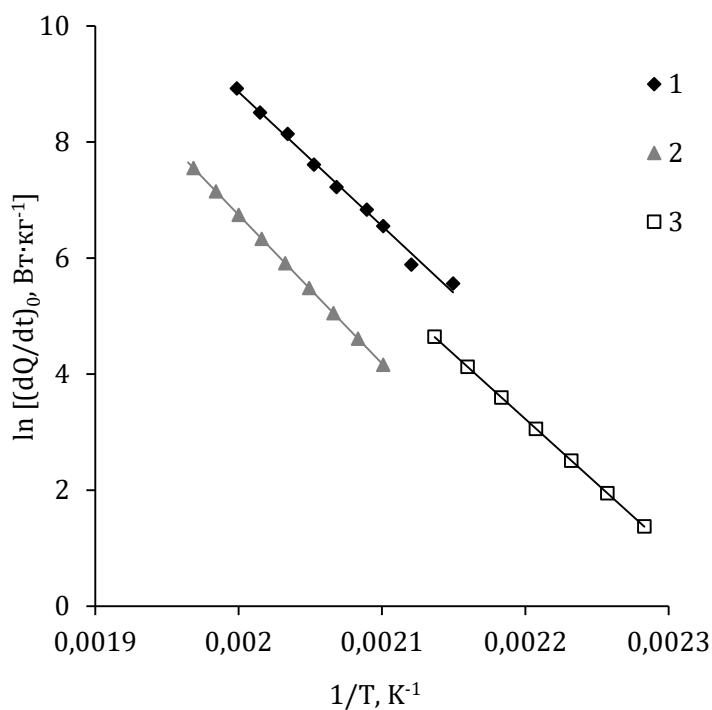


Рис. 2.3.1

Зависимость начальной скорости тепловыделения $dQ/dt_{t=0}$ от температуры T в координатах Аррениуса:
 1 — HA ; 2 — $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,98 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 3,3 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$;
 3 — $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 3,3 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

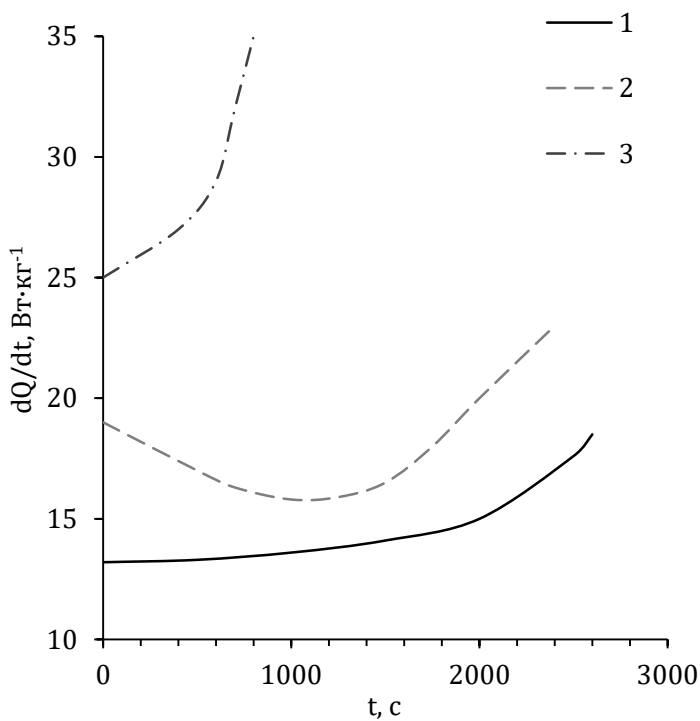


Рис. 2.3.2

Кинетические кривые скорости тепловыделения dQ/dt от времени t при различном содержании H_3PO_4 :
 1 — HA ; 2 — $\text{HA} + 0,03\% \text{ мол. } \text{H}_3\text{PO}_4$; 3 — $\text{HA} + 0,1\% \text{ мол. } \text{H}_3\text{PO}_4$.

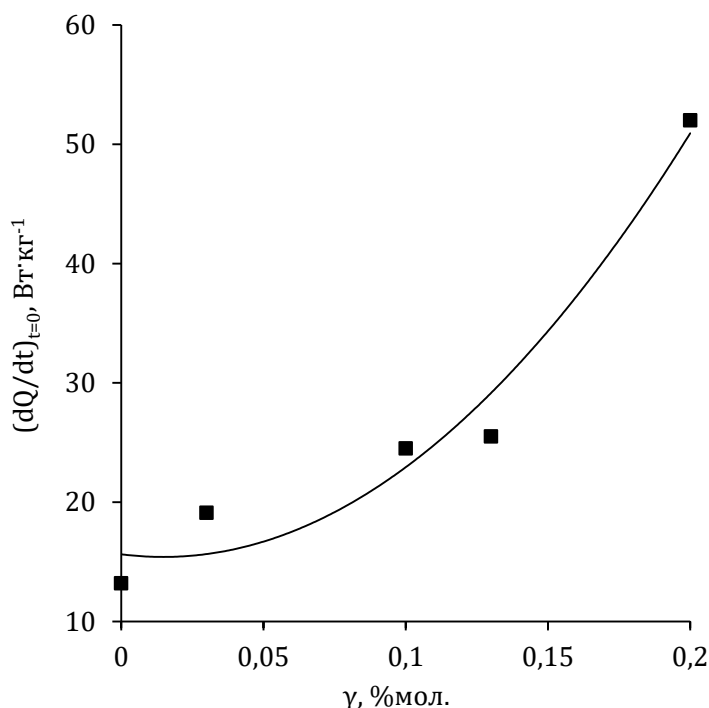


Рис. 2.3.3

Зависимость начальной скорости тепловыделения $(dQ/dt)_{t=0}$ от содержания H_3PO_4 γ в плаве НА при $233,5^\circ\text{C}$

2.3.2. ХЛОРИДЫ

Ускоряющее влияние хлорид-анионов на разложение НА установлено на основе многочисленных экспериментов [67–71]. В зависимости от среды, в которой протекает процесс, разложение осуществляется по двум возможным механизмам: радикальному [72] и ионному [73]. Первый механизм реализуется в плавах, второй — в водных растворах.

В соответствии с радикальным механизмом разложения образовавшийся по реакции (2.2.24) катион NO_2^+ вступает в реакцию с хлорид-анионом:



Атомы хлора могут взаимодействовать по нескольким путям. Наиболее предпочтительный по следующей реакции:



Катионы аммония присутствуют в системе в большом количестве, и, таким образом, хлор вновь превращается в хлорид-анион, завершая каталитический цикл. Далее происходит рекомбинация радикалов NH_3^+ и NO_2 с образованием катиона NH_3NO_2^+ :



В присутствии хлорид-аниона образование катиона NH_3NO_2^+ происходит в результате радикальных реакций с ожидаемо более низкой энергией активации, чем при разложении НА по ионному механизму, что объясняет более высокую скорость реакции.

Альтернативные реакционные пути приводят к образованию N_2 . Образование N_2 происходит двумя параллельными реакциями. По первой реакции некоторые атомы хлора рекомбинируют:



Часть Cl_2 удаляется из системы, а большая часть реагирует в плаве с NH_3 по реакции, протекающей с образованием ряда промежуточных хлораминовых соединений:



По второму реакционному пути протекает радикальная рекомбинация NO_2 с самоионизацией с последующим образованием атомарного хлора:



Основными газообразными продуктами разложения являются N_2 и N_2O . Скорость образования N_2 описывается уравнением:

$$\frac{d[N_2]}{dt} = k_7 K_{\text{hid}}(NH_4^+) \frac{[H_2O][Cl_2]}{[H_3O^+][NH_4^+]} + k_8 K_{\text{hid}}(NH_4^+) \sqrt{\frac{k_4}{k_6}} \cdot \frac{\sqrt{[H_2O][NO_2^+]}}{[H_3O^+]} \cdot [NH_4^+] \sqrt{[Cl^-]}, \quad (2.3.10)$$

где k_4 — константа скорости реакции (2.3.1); k_6 — реакции (2.3.4); k_7 — реакции (2.3.5); k_8 — реакции (2.3.8); $K_{\text{hid}}(NH_4^+) = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+][H_2O]}$ — константа гидролиза NH_4^+ .

Величины $[H_3O^+]$ и $[NH_4^+]$ являются мерами кислотности плава. Если принять, что содержание воды и кислотность являются постоянными, то происходит доминирование второго слагаемого в правой части уравнения (2.3.10).

Уравнение скорости образования N_2O имеет вид:

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = k_5 \sqrt{\frac{k_4}{k_6}} \cdot [NH_4^+] \sqrt{[NO_2^+][Cl^-]}, \quad (2.3.11)$$

где k_5 — константа скорости реакции (2.3.2).

При изменении содержания хлорид-анионов в плаве НА скорость выделения N_2O не изменяется, что может быть связано с очень высокой чувствительностью этой реакции к небольшим изменениям кислотности. Как отмечается в работе [72], при добавлении нескольких капель азотной кислоты к плаву НА с хлорид-анионами массой 20 г при 185°C скорость выделения N_2O возрастает в 25 раз, N_2 — в 5 раз.

То, что скорость разложения НА прямо пропорциональна квадратному корню концентрации хлорид-анионов (вводились в виде KCl), подтверждается также результатами работы [74]. На рисунке 2.3.4 показана зависимость обратного времени достижения скорости тепловыделения $5 \cdot 10^{-4} \text{ мВт} \cdot \text{кг}^{-1}$ в зависимости от $\omega_{Cl}^{0.5}$.

Заметная скорость тепловыделения наблюдается с самого начала процесса разложения. Ее зависимость от степени протекания реакции α описывается уравнением автокатализа первого порядка:

$$\frac{dQ}{dt} = k_A(1-\alpha) + k_B\alpha(1-\alpha), \quad (2.3.12)$$

где k_A и k_B — кинетические параметры разложения.

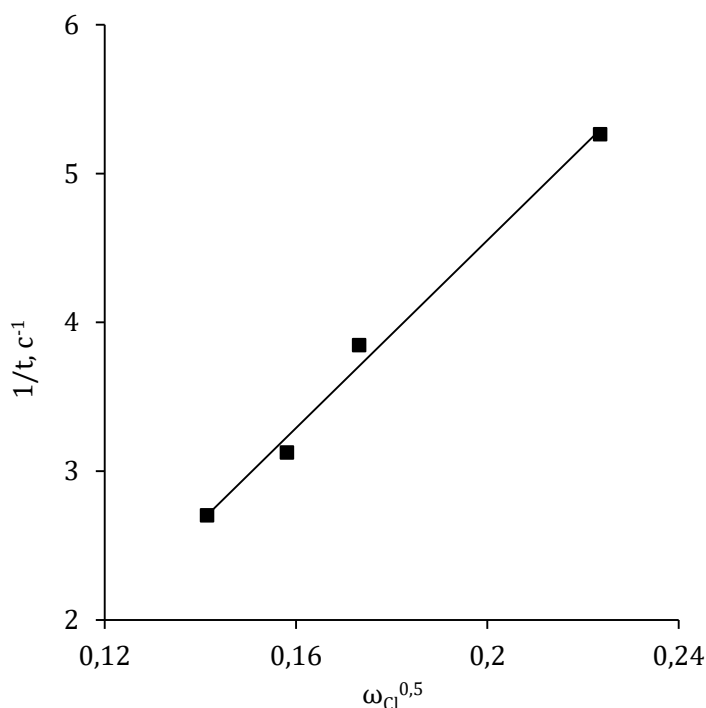


Рис. 2.3.4

Зависимость обратного времени достижения тепловыделения $5 \cdot 10^{-4} \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1} 1/t$ от концентрации ионов $\text{Cl}^- \omega_{Cl^{0.5}}$ при $177,8^\circ\text{C}$

Значения параметров k_A и k_B представлены в таблице 2.3.1.

Таблица 2.3.1

Кинетические параметры разложения НА k_A и k_B в присутствии Cl при $200,9^\circ\text{C}$

$\omega_{Cl}, \text{ \%мас.}$	0	0,0005	0,005	0,014	0,5
$k_A \cdot 10^3, \text{ Вт} \cdot \text{кг}^{-1}$	0,33	0,63	0,73	1,11	1,63
$k_B \cdot 10^3, \text{ Вт} \cdot \text{кг}^{-1}$	60	116	790	1200	1860

При ионном механизме разложения, протекающем в водных растворах, взаимодействие катиона NO_2^+ с хлорид-анионом приводит к образованию нитрилхлорида:

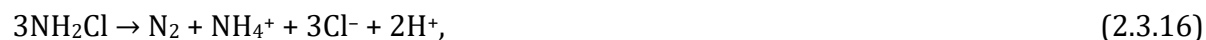


Далее протекает следующая реакция:



Катион NH_3NO_2^+ распадается по реакции (2.2.24).

Нитрилхлорид может взаимодействовать с аммиаком по реакции:



Скорости образования N_2O и N_2 могут быть выражены как

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = k_9 [NO_2Cl] [NH_4^+], \quad (2.3.18)$$

$$\frac{d[N_2]}{dt} = k_{10} [NO_2Cl] [NH_3], \quad (2.3.19)$$

где k_9 — константа скорости реакции (2.3.14); k_{10} — реакции (2.3.15).

Таким образом, соотношение скоростей образования N_2O и N_2 имеет вид

$$\frac{d[N_2O]}{d[N_2]} = K_{hid}' (NH_4^+) \frac{k_9}{k_{10}} \cdot \frac{[H^+]}{[NH_4^+]}, \quad (2.3.20)$$

где $K_{hid}' (NH_4^+) = K_{hid} (NH_4^+) [H_2O]$.

Из уравнения (2.3.20) видно, что соотношение $[N_2O]/[N_2]$ линейно зависит от концентрации кислоты в растворе НА, что подтверждается экспериментально (рис. 2.3.5).

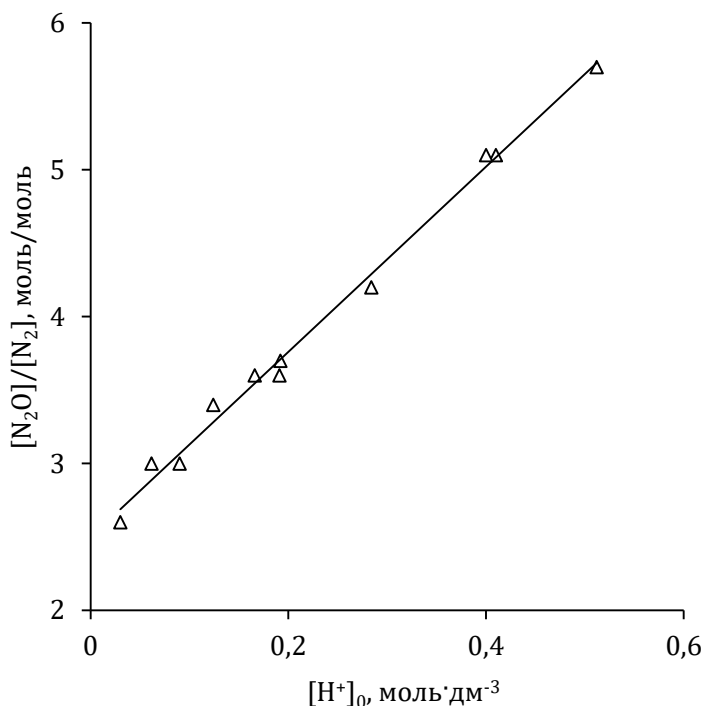


Рис. 2.3.5

Зависимость конечного соотношения содержания N_2O и N_2 $[N_2O]/[N_2]$ от начальной концентрации кислоты $[H^+]_0$ для раствора 20%мас. НА при температуре 180°C и при постоянной концентрации хлорид-анионов $[Cl^-] = 0,2$ моль·дм⁻³

Увеличение концентрации НА приводит к увеличению скорости разложения в растворе в присутствии кислоты и хлорид-анионов. Выше содержания 50%мас. НА разложение обладает очень сильной чувствительностью к хлорид-анионам. При 60%мас., НА и нагреве до 180°C раствор разлагается в присутствии хлорид-анионов при отсутствии добавленной азотной кислоты.

Скорость тепловыделения при разложении в системе $\text{HA} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ также подчиняется уравнению (2.3.12) [74]. В таблице 2.3.2 представлены значения кинетических параметров k_A и k_B при содержании воды 9,1%мас. и различной концентрации Cl^- . По сравнению с разложением в плаве присутствие воды резко снижает скорость разложения для смеси HA и Cl^- .

Таблица 2.3.2

Значения кинетических параметров разложения k_A и k_B в системе $\text{HA} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ с содержанием H_2O 9,3%мас. при 188,5°C

$\omega_{\text{Cl}}, \text{ \%мас.}$	0,005	0,011	0,018	0,024	0,030	0,063	0,110	0,200	0,300	0,420
$k_A \cdot 10^4, \text{ Вт} \cdot \text{кг}^{-1}$	1,05	1,24	1,20	1,33	1,45	1,84	2,50	2,70	3,20	4,10
$k_B, \text{ Вт} \cdot \text{кг}^{-1}$	0,50	0,55	0,60	0,64	0,67	0,84	1,14	1,35	1,39	1,64

В присутствии воды увеличение кинетических параметров k_A и k_B при введении Cl^- гораздо более слабое, чем для плава, особенно для k_B . Зависимость k_A и k_B от содержания Cl^- можно представить следующим образом:

$$k_A = 10^{-4} (0,67 + 4,6 \sqrt{\omega_{\text{Cl}}}), \quad (2.3.21)$$

$$k_B = 0,34 + 1,9 \sqrt{\omega_{\text{Cl}}}. \quad (2.3.22)$$

В таблице 2.3.3 показаны значения параметров k_A и k_B с содержанием 0,06 и 0,43%мас. Cl^- от температуры в присутствии воды.

Таблица 2.3.3

Зависимость кинетических параметров разложения k_A и k_B в системе $\text{HA} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ от температуры

Состав смеси, %мас.		T, °C	$k_A \cdot 10^4, \text{ Вт} \cdot \text{кг}^{-1}$	$k_B, \text{ Вт} \cdot \text{кг}^{-1}$
HA Cl ⁻ H ₂ O	90,84 0,43 8,26	178,0	0,67	0,74
		188,5	4,10	1,64
		195,0	6,90	2,54
		198,0	13,90	3,20
HA Cl ⁻ H ₂ O	90,63 0,06 9,24	178,0	0,67	0,54
		188,5	1,84	0,84
		195,0	3,80	1,34
		198,0	3,50	1,77

Таким образом, зависимости k_A и k_B от температуры можно представить следующим образом:

для 0,06%мас. Cl^-

$$k_A = 10^{15,2} \exp\left(\frac{20,2 \cdot 10^3}{273 + T}\right), \quad (2.3.23)$$

$$k_B = 10^{11,32} \exp\left(-\frac{12,1 \cdot 10^3}{273 + T}\right), \quad (2.3.24)$$

для 0,43%мас. Cl⁻

$$k_A = 10^{23,7} \exp\left(-\frac{28,7 \cdot 10^3}{273 + T}\right), \quad (2.3.25)$$

$$k_B = 10^{14,5} \exp\left(-\frac{14,3 \cdot 10^3}{273 + T}\right). \quad (2.3.26)$$

С увеличением содержания Cl⁻ растут не только абсолютные скорости реакции, но и величины предэкспоненциального множителя и энергии активации обеих констант. Характерно, что константа самоускорения k_B растет быстрее, чем начальная скорость реакции, хотя Cl⁻ присутствует в системе с самого начала.

Необходимо также отметить, что ускоряющее влияние хлора на скорость разложения НА может проявляться не только в форме хлоридов, но в форме различных хлорсодержащих соединений (в частности, органических) [75–77]. В этом случае кинетика и механизм разложения будут зависеть от физических и химических свойств рассматриваемого вещества.

2.3.3. КАТИОНЫ МЕТАЛЛОВ

Промоторами разложения НА являются практически все катионы металлов переменной валентности. Эффект зависит от фазового состояния вводимой добавки и ее растворимости в расплаве НА. Для нерастворимых добавок влияние зависит от их состава и площади поверхности. Исследования, проведенные для растворимых добавок в виде нитратов металлов при концентрации до 0,1 моль·дм⁻³ [52], показали, что увеличение начальной скорости разложения НА прямо пропорционально концентрации катионов:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{t=0} = k + k_D [Me^{n+}], \quad (2.3.27)$$

где k — константа скорости разложения исходного НА; k_D — константа скорости, характеризующая влияние добавки катиона металла Me^{n+} .

В таблице 2.3.4 представлены значения k_D для некоторых катионов при 180°C. Наиболее существенное влияние оказывают Cr³⁺, Fe³⁺ и Cu²⁺. Уже при концентрации 0,01 моль·дм⁻³ они могут увеличивать скорость разложения в 200–400 раз. Влияние других катионов слабее.

Таблица 2.3.4

Влияние катионов металлов на k_D при 180°C

Катион	Fe ³⁺	Co ³⁺	Cr ³⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺
$k_D \cdot 10^6, \text{ дм}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	14	0,9	24	12	3,5	9

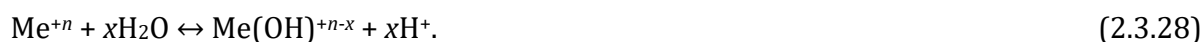
В таблице 2.3.5 представлены результаты исследования влияния нитратов различных металлов на разложение НА, выполненное с помощью ДСК [78]. Исследования показали, что наиболее заметное влияние на температуру, при которой разлагается 10% НА, оказывают помимо Cr³⁺, Fe³⁺, Cu²⁺ и Al³⁺. В присутствии других катионов металлов эта температура повышается.

Таблица 2.3.5

**Влияние катионов металлов в форме нитратов (5%мас.) на разложение НА,
исследованных с использованием ДСК**

Катион	$T_{\alpha=10\%}, ^\circ\text{C}$	$Q, \text{кДж}\cdot\text{г}^{-1}$	$\text{pH}_{20\%\text{p-p}}$	$q/r, \text{нм}$
Cr^{3+}	251	2,4	5	39
Fe^{3+}	258	2,2	2	43
Al^{3+}	262	1,8	3	44
Cu^{2+}	280	1,5	4	23
НА	289	1,6	6	-
Ba^{2+}	288	1,5	7	15
Mn^{2+}	288	1,7	7	25
Co^{2+}	293	1,7	6	25
K^+	293	1,6	7	7
Na^+	294	1,5	7	11
Pb^{2+}	294	1,7	7	15
Mg^{2+}	296	1,4	7	23
Zn^{2+}	298	1,4	6	23
Cd^{2+}	299	1,0	7	18
Ag^+	305	1,3	6	8
Ni^{2+}	311	1,6	7	24
Ca^{2+}	317	1,4	7	18

Из данных таблицы 2.3.5 видно, что наиболее сильное дестабилизирующее воздействие оказывают катионы со степенью окисления +3, довольно низким ионным радиусом и высоким соотношением q/r . Последнее может оказывать влияние на кислотность, так как оно определяет, сколько молекул воды может окружить катион и как он взаимодействует с водой:



Изучение кинетики разложения нитрата меди (II) в расплаве нитратных солей щелочных металлов позволило установить автокаталитическую природу этого процесса [79], который описывается реакциями:



Образующийся CuO действует как катализатор реакции расходования катионов Cu^{2+} :

$$-\frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{dt} = \frac{k_{11}k_{13}(1 + \psi[\text{CuO}])}{k_{12} + k_{13}(1 + \psi[\text{CuO}])} \cdot [\text{Cu}^{2+}], \quad (2.3.31)$$

где k_{11} — константа скорости прямой реакции (2.3.29); k_{12} — константа скорости обратной реакции (2.3.29); k_{13} — константа скорости реакции (2.3.30).

Введение дополнительных количеств CuO способствует увеличению скорости разложения $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. В таблице 2.3.6 представлены значения k_{11} и k_{12} при различных температурах.

Можно предположить, что каталитический эффект CuO связан с взаимодействием NH_3 с его поверхностью и переходом электронов от молекулы аммиака к катализатору. Одновременно с этим происходит разрыв (или сильное ослабление) связи N–H. Возникающие катионы H^+ повышают кислотность системы, а образующийся

радикал NH_2 участвует в реакциях по радикальному пути, что способствует снижению энергии активации разложения НА [80, 81].

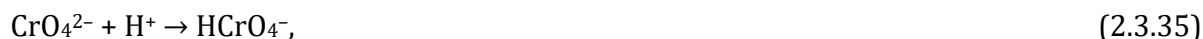
Таблица 2.3.6

Значения k_{11} и k_{12} при различных температурах

T, °C	$k_{11} \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	$k_{12} \cdot 10^2, \text{с}^{-1}$
310	3,8	1,3
328	6,5	1,4
350	9,2	1,4

То, что катализ происходит по реакции (2.3.30), предполагает, что такая каталитическая активность не является специфической для CuO и другие оксиды металлов могут выступать в качестве катализаторов в системе НА — Me^{n+} . Однако непосредственное добавление CuO к НА может не только не способствовать увеличению скорости разложения, но и снижать количество выделившегося тепла и повышать температуру начала разложения [82]. Это связано с тем, что образующаяся при диссоциации НА по схеме (2.2.1) азотная кислота расходуется на взаимодействие с CuO с образованием соли $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$, которая при нагревании разлагается эндотермически.

Ускоряющее влияние катиона Cr^{3+} на скорость разложения НА описывается следующим механизмом [83]:



2.3.4. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Органические вещества различной природы используются в качестве кондиционирующих добавок для покрытия гранул НА и комплексных удобрений на его основе для снижения слеживаемости и гигроскопичности. Такие вещества могут попасть в состав удобрений и по технологическим причинам (масла и смазки используемого оборудования).

Экспериментальные результаты¹ влияния таких веществ трудно систематизировать ввиду различной природы исследуемых веществ, но можно отметить, что в большинстве случаев окисление органической добавки расплавом НА идет с доста-

¹ Исследования кинетики термического разложения смесей НА и органических веществ проводились по скорости тепловыделения на микрокалориметрах типа ДАК-1-1 и ДАК-1-2 с использованием герметичных стеклянных ампул с внутренним объемом около 2 см³, не имеющих холодных частей и полностью термостатированных в ячейке калориметра. Все промежуточные и конечные продукты реакции, в том числе и газообразные при исследуемой температуре, удерживаются внутри ампулы, а между жидкой и газовой фазами устанавливается равновесное распределение продуктов. Внешний диаметр ампулы около 1 см с толщиной стенок 0,1–0,15 см, что позволяет выдерживать внутреннее давление газообразных продуктов до 5 мПа. В ампулу загружается около 1–2 г НА, а свободный объем составляет около 0,5–0,7 см³. В таких условиях изучались только начальные стадии реакции, пока давление в ампуле было ниже 5 мПа.

точно высокой скоростью и значительным выделением тепла. Это естественно, так как выделяющаяся из расплава НА при температурах более 170°C азотная кислота является очень активным окислителем и достаточно быстро взаимодействует практически со всеми молекулами, способными к окислению. При термическом разложении расплава технических образцов НА во многих случаях наблюдается повышенное выделение тепла в начале процесса, затем скорость выходит на обычный для НА уровень. Как правило, это связано с наличием в образце очень небольшого количества примеси, быстро окисляющейся с соответствующим выделением тепла. После расходования примеси эта реакция прекращается. При оценке безопасности переработки и хранения НА такой процесс обычно не имеет большого значения. Общее количество выделяющегося тепла мало из-за малого содержания примесей. Даже при очень быстром окислении, когда можно пренебречь теплоотводом и считать процесс адиабатическим, разогрев от такой реакции как правило не превышает 3–5°C. Например, при исследовании взаимодействия турбинного масла Тп-22 с 80%-ным закисленным раствором НА при 150–180°C установлено, что процесс идет достаточно быстро с выделением 24–28 кДж на 1 г масла, но при содержании его в растворе 0,5 мг на 1 кг раствора адиабатический разогрев не превышает 0,7°C.

Гораздо более опасной является ситуация, когда количество органической добавки выше и теплота ее окисления существенна. В смеси НА с углеводородами нулевой кислородный баланс достигается уже при наличии в смеси 5,5%мас. горючего. Такая смесь является типичным взрывчатым веществом. Конечно, конкретные параметры реакции сильно зависят от природы органического вещества. Для смеси расплава НА с турбинным маслом ОМТИ теплота взаимодействия составляет около 16 кДж на 1 г масла. При его содержании 7–8%мас. добавочный тепловой эффект окисления составляет около 1,4 кДж на 1 г смеси. Начальная скорость тепловыделения для такой смеси в 50–60 раз выше по сравнению с НА. Ее зависимость от температуры имеет вид:

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{t=0} = 10^{27,75} \exp\left(-\frac{229 \cdot 10^3}{R(T+273)}\right). \quad (2.3.38)$$

Наличие такого количества примесного масла в образце НА невероятно и недопустимо. Такие смеси могут образовываться только при случайном или умышленном смешении компонентов.

Даже силиконовые масла и жидкости, отличающиеся повышенной устойчивостью к окислению, не всегда сохраняют это свойство применительно к расплаву НА. Сравнительное исследование различных силиконовых смазок показало, что имеются значительные различия в скоростях и теплотах взаимодействия этих смазок с расплавом НА. Начальная скорость тепловыделения может быть в 50–100 раз выше, чем в исходном НА. Возможно, это связано со взаимодействием с примесями в смазках. В пользу этого говорит относительно небольшой тепловой эффект взаимодействия (80–1000 Дж·г⁻¹).

Из приведенного выше можно сделать вывод, что наличие в расплаве НА значительных количеств органических веществ практически всегда приводит к существенному увеличению начальной скорости тепловыделения и соответствующему росту теплоты процесса за счет окисления этой добавки. Обе величины растут с увеличением количества примеси. При наличии около 1%мас. органического вещества условия для теплового воспламенения таких расплавов могут быть значительно облегчены, поэтому нельзя допускать наличия в расплаве НА таких количеств окисляющихся примесей.

2.3.5. СОВМЕСТНОЕ ПРИСУТСТВИЕ НЕСКОЛЬКИХ ПРОМОТОРОВ

Присутствие одновременно нескольких видов соединений-промоторов может приводить к значительному ускорению разложения НА. Исследования в этой области сосредоточены на действии хлорид-анионов совместно либо с кислотами, либо с катионами переходных металлов.

В таблице 2.3.7 представлены значения k_A и k_B для системы НА — Cl⁻ — HNO₃ — H₂O (хлорид-анионы вводились в виде KCl) [66]. Константа скорости $k_{эф}$ позволяет уточнить величину k_A с учетом отклонений содержания хлорид-анионов и воды от точных значений путем использования уравнения:

$$k_{эф} = k_A \frac{\omega(H_2O)}{\sqrt{\omega(Cl^-)}}. \quad (2.3.39)$$

Таблица 2.3.7

Значения k_A и k_B для термического разложения системы НА — Cl⁻ — HNO₃ — H₂O с различными количествами избыточной азотной кислоты при 150°C

Состав системы, %мас.				$k_A \cdot 10^4$, Вт·кг ⁻¹	k_B , Вт·кг ⁻¹	$k_{эф} \cdot 10^4$, Вт·кг ⁻¹
НА	H ₂ O	Cl ⁻	HNO ₃			
90,07	8,89	0,46	0,06	12,9	0,22	11,7
90,07	8,84	0,46	0,11	20,0	0,25	18,0
90,08	8,80	0,46	0,14	25,1	0,23	22,5
90,49	8,40	0,44	0,17	87,0	0,21	77,0
89,37	9,35	0,49	0,23	122,0	0,24	109,0
88,03	10,48	0,55	0,31	77,0	0,21	68,0
91,13	7,64	0,41	0,36	130,0	0,24	200,0
88,88	9,47	0,51	0,56	710,0	0,22	610,0
90,33	7,99	0,44	0,73	610,0	0,16	513,0
87,63	10,39	0,57	0,76	645,0	0,14	550,0
91,60	6,78	0,39	0,79	780,0	0,18	645,0
84,02	13,42	0,73	0,99	710,0	0,11	605,0

Зависимость, представленная на рисунке 2.3.6, показывает, что за исключением начального участка $k_{эф}$ растет прямо пропорционально содержанию азотной кислоты. Это свидетельствует об увеличении каталитического влияния ионов Cl⁻ при увеличении содержания HNO₃ и объясняет сильный рост самоускорения реакции в присутствии Cl⁻. Зависимость скорости тепловыделения от состава системы в любой момент времени может быть описана в виде:

$$\frac{dQ}{dt} = k_c \omega(НА) \omega(HNO_3) \sqrt{\omega(Cl^-)}, \quad (2.3.40)$$

где k_c — кинетический параметр.

Самоускорение реакции разложения НА в присутствии хлорид-анионов сохраняется и в присутствии избыточной кислоты, но с ростом начальной концентрации HNO₃ оно становится меньше. В ходе разложения образуется такое количество кислоты, которые заметно превышает первоначальную добавку.

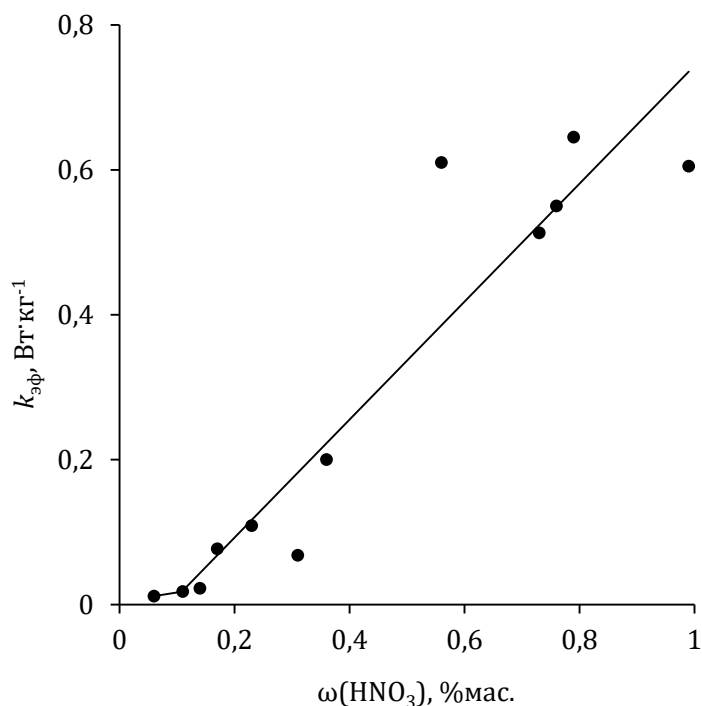


Рис. 2.3.6

Зависимость $k_{\text{эф}}$ от концентрации $\omega(\text{HNO}_3)$ для термического разложения системы $\text{HA} - \text{Cl}^- - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 150°C

Аналогичные результаты получены для системы $\text{HA} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{SO}_4$ (хлорид-анионы вводились в виде KCl) калориметрическим способом при постоянной скорости нагрева [84]. Результаты представлены в таблице 2.3.8.

Таблица 2.3.8

**Результаты измерений температуры начала T_0 ,
начальной скорости изменения температуры $(dT/dt)_0$
и максимальной температуры T_{max}
в системе $\text{HA} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{SO}_4$**

Состав образца	$T_0, ^\circ\text{C}$	$(dT/dt)_0, ^\circ\text{C}\cdot\text{с}^{-1}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$
HA	245,6	$6,2\cdot 10^{-4}$	249,6
HA + 4,7%мас. Cl^-	200,1	$5,2\cdot 10^{-4}$	271,9
HA + 5%мас. H_2SO_4	175,5	$1,0\cdot 10^{-3}$	242,4
HA + 5%мас. H_2SO_4 + 4,7%мас. Cl^-	155,9	$2,2\cdot 10^{-3}$	232,4

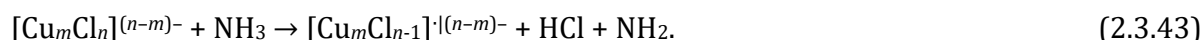
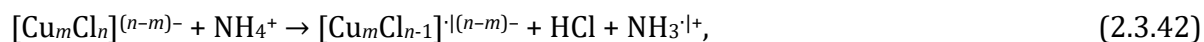
Синергетическое воздействие хлорид-анионов и кислотности отчетливо проявляется присутствием соляной кислоты, которая оказывает наибольшее влияние на разложение HA по сравнению с другими кислотами. Как показано в работе [65], в присутствии HCl в количестве 2,4–4,8%мас. экзотермическое разложение протекает в интервале $130\text{--}160^\circ\text{C}$, тогда как для серной кислоты в количестве 4,8%мас. оно начинается при около 150°C и заканчивается при около 250°C . Разложение HA в тех же экспериментальных условиях протекает в интервале $200\text{--}275^\circ\text{C}$.

Присутствие совместно с хлорид-анионами катионов переходных металлов в некоторых случаях также приводит к значительному ускорению процесса разло-

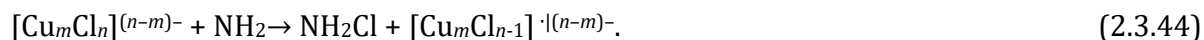
жения. В работе [85] установлены реакции, протекающие при восстановлении нитрат-анионов в расплаве щелочных металлов катионов меди (II) Cu^{2+} в присутствии йодид-анионов. Применяя эту аналогию к хлорид-анионам, можно получить следующую реакцию:



Смесь CuCl и XCl (где X — катион аммония или щелочного металла) в растворе или расплаве может образовывать ряд многоядерных комплексов общего состава $[\text{Cu}_m\text{Cl}_n]^{(n-m)-}$, способных в разной степени участвовать в одном и том же каталитическом процессе [86]. В дальнейшем хлормедные комплексы взаимодействуют с NH_4^+ и NH_3 по реакциям



Далее радикал NH_2 реагирует с другим хлормедным комплексом с образованием хлорамина



Реакции (2.2.42), (2.2.43) приводят к образованию тех же промежуточных соединений, что и в цикле с хлорид-анионами, но, вероятно, с более низкой энергией активации. Переход меди обратно в двухвалентную форму может легко осуществляться в кислотном окислительном расплаве нитрата аммония. Наиболее вероятно, что это будет происходить с помощью NO_2^+ [87].

Более сильный эффект в присутствии Cl^- , чем катионы Cu^{2+} , оказывают катионы Cr^{3+} [87], однако дополнительная роль хлорид-анионов в этом процессе пока не изучена.

Менее слабый, но достаточно выраженный синергетический катализ, демонстрируют катионы никеля, железа, палладия, золота, церия и кобальта. Вероятный механизм разложения аналогичен механизму с медью. Катионы циркония, марганца, висмута, свинца, цинка и кадмия растворяются, образуя гомогенные расплавы, но без проявления синергизма. Катионы титана, ванадия, молибдена, вольфрама, алюминия, платины и олова не проявляют синергетического воздействия, но результаты плохо сопоставимы из-за неполной растворимости их солей в исследуемом расплаве.

2.4. ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ

Замедляющее действие ингибиторов связано со снижением скорости накопления азотной кислоты в системе. Наиболее значительными компонентами, входящими в состав комплексных фосфорных удобрений и способными уменьшать скорость разложения HA , являются фосфаты и сульфаты. В зависимости от способа получения удобрения и требований к составу продукта, а также содержания примесей в исходном сырье, ингибирующий эффект могут проявлять и другие соединения.

2.4.1. ФОСФАТЫ

Присутствие в реакционной системе совместно с НА дигидрофосфат- и моногидрофосфат-анионов при нагревании приводит к протеканию равновесных реакций:



Константы равновесия K_p реакций (2.4.1) и (2.4.2) при стандартных условиях равны соответственно $4,4 \cdot 10^8$ и $5,4 \cdot 10^2$, а энтальпия реакции ΔH_{298}^0 — 4,2 и 8,3 кДж·моль⁻¹, из чего можно сделать вывод, что указанные равновесия смещены в сторону образования продуктов нейтрализации HNO_3 , и в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна с увеличением температуры смещение будет увеличиваться.

Исследования для системы НА — МГФА [88] показали (рис. 2.4.1), что начальная скорость тепловыделения снижается с увеличением содержания МГФА. По ходу реакции происходит дополнительное снижение скорости, которое снижается еще больше с увеличением количества МГФА, затем скорость начинает расти, в то время как для чистого НА скорость увеличивается практически сразу после начала разложения.

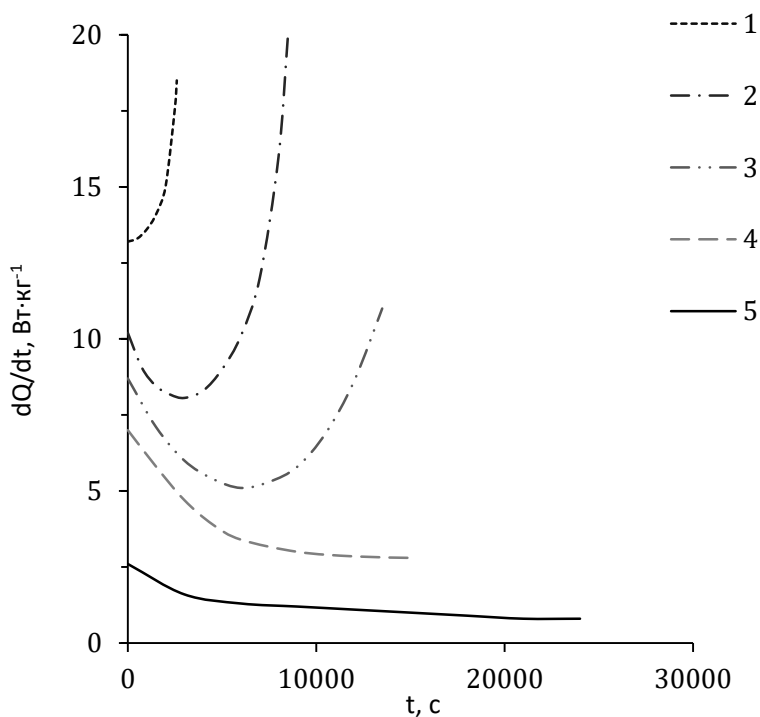


Рис. 2.4.1

Кинетические кривые зависимости скорости тепловыделения dQ/dt от времени t при различном содержании МГФА при 233,5°С:

1 — НА; 2 — НА + 0,03%мол. МГФА; 3 — НА + 0,06%мол. МГФА; 4 — НА + 0,12%мол. МГФА; 5 — НА + 0,6%мол. МГФА

В таблице 2.4.1 приведены кинетические параметры реакции для образцов НА с различным количеством МГФА.

Таблица 2.4.1

Влияние МГФА на кинетику термического разложения НА при 233,5°C

$\gamma_{\text{МГФА}}, \text{ \%мол.}$	0	0,03	0,06	0,12	0,30	0,60
$(dQ/dt)_{t=0}, \text{ Вт} \cdot \text{кг}^{-1}$	13,2	10,2	8,7	7,0	3,9	0,8*
$(dQ/dt)_{\text{мин}}, \text{ Вт} \cdot \text{кг}^{-1}$	13,2	7,8	5,1	2,8	2,6	0,6*
$t_{\text{мин}}, \text{ с}$	0	$3 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^3$	Более $3 \cdot 10^4$	Более $3 \cdot 10^4$

Примечание. * Достигнутое к моменту окончания опыта

Исследования зависимостей скоростей тепловыделения от температуры при $\gamma_{\text{МГФА}} = 0,03\% \text{мол.}$ и $\gamma_{\text{МГФА}} = 0,06\% \text{мол.}$ позволили получить следующие зависимости:

при $\gamma_{\text{МГФА}} = 0,03\% \text{мол.}$

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{t=0} = 10^{27,55} \exp\left(-\frac{31,5 \cdot 10^3}{T + 273}\right), \quad (2.4.3)$$

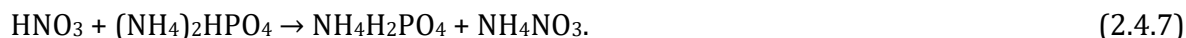
при $\gamma_{\text{МГФА}} = 0,06\% \text{мол.}$

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{t=0} = 10^{21,05} \exp\left(-\frac{23,4 \cdot 10^3}{T + 273}\right), \quad (2.4.4)$$

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{мин}} = 10^{26,0} \exp\left(-\frac{29,4 \cdot 10^3}{T + 273}\right), \quad (2.4.5)$$

$$t_{\text{мин}} = 10^{-7} \exp\left(\frac{13,9 \cdot 10^3}{T + 273}\right). \quad (2.4.6)$$

Снижение скорости тепловыделения по ходу реакции связано с медленным термическим разложением ДГФА, образовавшегося по реакции:



В результате разложения ДГФА образуются NH_3 , H_2O и полифосфаты аммония. Выделение NH_3 и H_2O приводит к понижению равновесной концентрации HNO_3 и снижению скорости реакции. С ростом температуры увеличивается различие между начальной и минимальной скоростями. Минимальное значение скорости достигается при все более глубокой степени разложения, поэтому $t_{\text{мин}}$ уменьшается не так быстро, как это следовало бы из энергии активации для скоростей реакции. Это естественно, так как при повышении температуры термическое разложение ДГФА происходит на большую глубину и дает больший эффект.

На рисунке 2.4.2 и в таблице 2.4.2 представлены кинетические кривые зависимости скорости тепловыделения для смесей НА с различным содержанием ДГФА.

Таблица 2.4.2

Влияние ДГФА на кинетику термического разложения НА при 233,5°C

$\gamma_{\text{ДГФА}}, \text{ \%мол.}$	0	1,4	2,1	3,5	7,0	10,4
$(dQ/dt)_{t=0}, \text{ Вт} \cdot \text{кг}^{-1}$	13,2	12,2	11,3	10,2	9,2	8,2

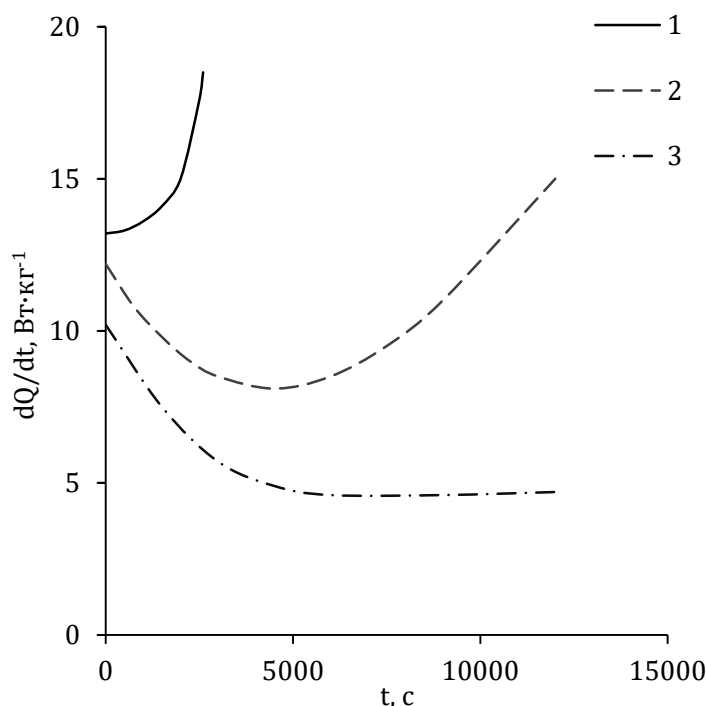


Рис. 2.4.2

Кинетические кривые зависимости скорости тепловыделения dQ/dt от времени t при различном содержании ДГФА при $233,5^\circ\text{C}$:
 1 — НА; 2 — НА + 1,4%мол. ДГФА; 3 — НА + 3,5%мол. ДГФА.

Как видно из представленных данных, введение ДГФА в расплав НА даже в более значительных количествах, чем МГФА, приводит только к относительно небольшому уменьшению начальной скорости тепловыделения, а по ходу реакции скорость меняется так же, как при введении МГФА. Это подтверждает определяющую роль термических превращений в ДГФА на этой стадии.

Изучение более широкого круга фосфатов с помощью ДСК (табл. 2.4.3) показало [89], что температура пика экзотермического разложения повышается во всех случаях. Увеличение содержания добавки также способствует увеличению температуры пика экзотермы, кроме CaHPO_4 , что может быть связано с его относительно низкой растворимостью в плаве НА.

Таблица 2.4.3

Влияние различных фосфатов на температуру пика ($^\circ\text{C}$) экзотермического разложения НА на кривых ДСК

Количество добавки, %мас.	5	20
НА	326	
НА + Na_3PO_4	329	345
НА + K_3PO_4	339	362
НА + Na_2HPO_4	338	366
НА + K_2HPO_4	339	364
НА + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	340	364
НА + CaHPO_4	336	337
НА + NaH_2PO_4	328	339
НА + KH_2PO_4	337	348
НА + $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	336	347

**Влияние различных фосфатов на скорость разложения НА
в изотермических условиях при 260 и 320°C**

Состав образца	260°C	320°C
	$k \cdot 10^{-4}, \text{с}^{-1}$	$k \cdot 10^{-2}, \text{с}^{-1}$
НА	2,0	1,0
НА + 10%мас. NaH_2PO_4	1,4	1,6
НА + 10%мас. KH_2PO_4	1,4	1,3
НА + 10%мас. Na_2HPO_4	0,5	0,9
НА + 10%мас. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0,9	2,1
НА + 10%мас. CaHPO_4	2,2	1,9
НА + 10%мас. K_3PO_4	0,7	1,0

Исследования в изотермических условиях [89] показали (табл. 3.4.4), что при температуре 260°C, при которой реализуется ионный механизм разложения НА, фосфаты способствуют снижению константы скорости k за исключением CaHPO_4 , для которого эта величина практически не меняется. Наиболее сильное снижение k происходит в присутствии моногидрофосфатов и основных фосфатов, что связано с возможностью ионов HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} нейтрализовать большее количество молекул азотной кислоты, образующейся при диссоциации НА, по сравнению с ионом H_2PO_4^- . При 320°C разложение НА подчиняется радикальному механизму и ингибирующее влияние фосфатов становится менее заметно. В случае некоторых добавок наблюдается увеличение константы скорости.

Ингибирующий эффект снижения скорости разложения НА в присутствии фосфатов аммония и кальция также был установлен в работах [70, 90].

2.4.2. СУЛЬФАТЫ

Сульфат-анионы взаимодействуют с молекулами азотной кислоты по реакции:

$$\text{HNO}_3 + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{NO}_3^- + \text{HSO}_4^- \quad (2.4.8)$$

Для равновесной реакции (2.4.8) $K_p = 2,4 \cdot 10^3$ и $\Delta H_{298}^0 = 22 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, и так же, как и для фосфат-анионов, с увеличением температуры равновесие будет смещаться вправо.

Исследование смесей НА и сульфата аммония с различным количеством воды и серной кислоты показало [91], что их общей кинетической закономерностью является снижение скорости тепловыделения по ходу процесса разложения.

На рисунках 2.4.3–2.4.5 представлены кинетические кривые скорости тепловыделения для $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ и смесей НА и сульфата аммония с различным содержанием воды и серной кислоты.

Процесс разложения может быть разделен на две стадии. На первой стадии скорость процесса уменьшается пропорционально степени превращения. Кинетическое уравнение скорости тепловыделения на этой стадии имеет вид:

$$\frac{dQ}{dt} = \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{t=0} \left(1 - \frac{Q}{Q_f} \right), \quad (2.4.9)$$

где Q_f — полная теплота первой стадии.

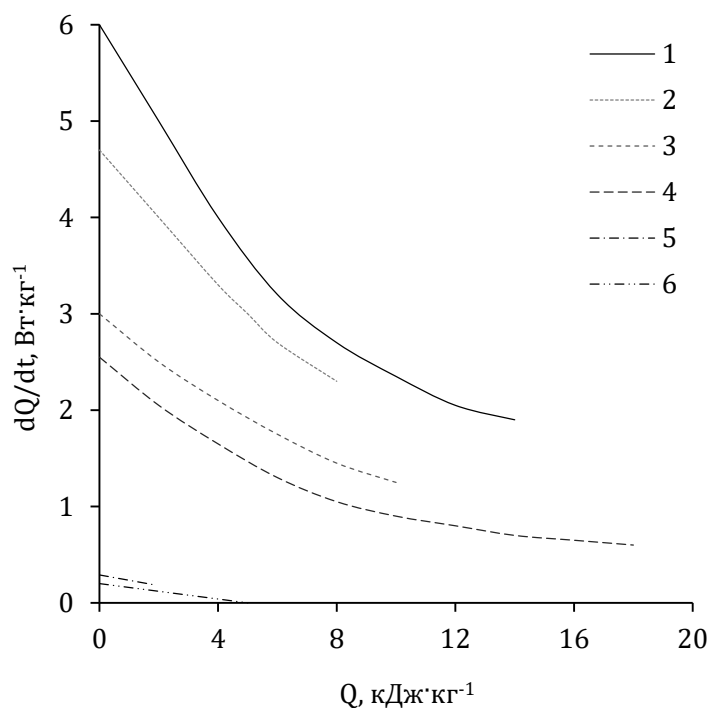


Рис. 2.4.3

Кинетические кривые зависимости скорости тепловыделения dQ/dt от текущей теплоты Q при термическом разложении $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$:
 1 — 238°C; 2 — 234,2°C; 3 — 229,2°C; 4 — 221,5°C; 5 — 199,5°C; 6 — 191°C.

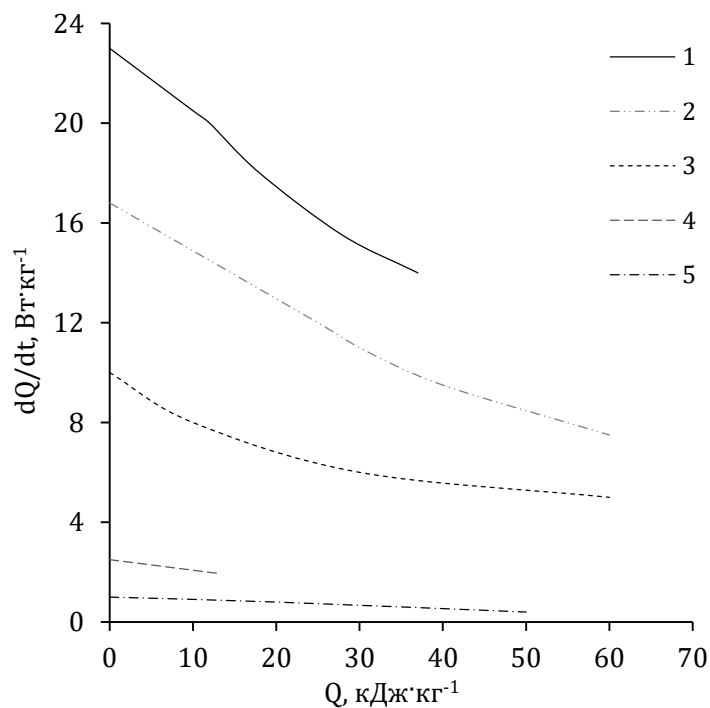


Рис. 2.4.4

Кинетические кривые зависимости скорости тепловыделения dQ/dt от текущей теплоты Q при термическом разложении смеси НА и сульфата аммония с соотношением 3,76 (мас.) и содержанием воды 0,5%мас. и серной кислоты 0,2%мас.:
 1 — 234,2°C; 2 — 229,2°C; 3 — 221,5°C; 4 — 199,5°C; 5 — 191°C.

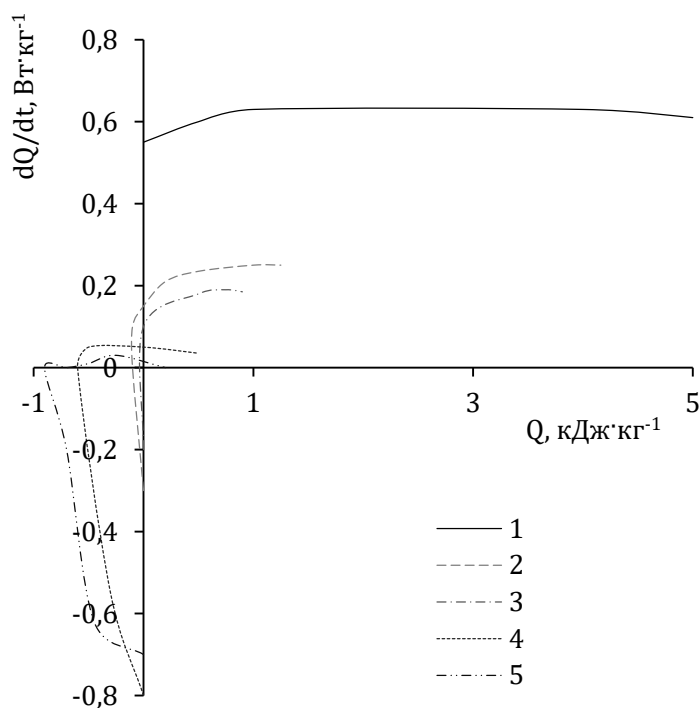


Рис. 2.4.5

Кинетические кривые зависимости скорости тепловыделения dQ/dt от текущей теплоты Q при термическом разложении смеси НА и сульфата аммония с соотношением 3,76 (мас.) и содержанием воды 8,8%мас. и серной кислоты $6,9 \cdot 10^{-3}$ %мас.:
 1 — 234,2°C; 2 — 229,2°C; 3 — 221,5°C; 4 — 199,5°C; 6 — 191°C.

На второй стадии скорость тепловыделения значительно ниже (в 9–10 раз) и уменьшается очень слабо, но без самоускорения. При низких температурах на начальной стадии фиксируется теплопоглощение, которое через определенное время сменяется тепловыделением. Далее скорость тепловыделения растет, достигая максимума, а затем снижается. При высоких температурах сразу начинается тепловыделение, которое также проходит через максимум. Кривые тепловыделения определяются двумя параллельными процессами: экзотермическим разложением НА и эндотермическим растворением сульфата аммония в расплаве НА. Только после достижения насыщения плава НА сульфатом аммония будет регистрироваться истинная скорость термического разложения НА. Значение энергии активации термораспада для образцов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$, а также для образцов с содержанием воды 0,17–8,8 и серной кислоты $9,1 \cdot 10^{-5}$ — 0,22%мас. составляет 187,7 кДж·моль⁻¹.

Начальная скорость тепловыделения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ в пересчете на единицу массы НА ниже скорости тепловыделения при термическом разложении чистого НА. При относительно высоком содержании серной кислоты и достаточно низком содержании воды начальная скорость тепловыделения может быть выше по сравнению с термораспадом НА. Высокое содержание серной кислоты и низкое содержание воды приводят к более высокой концентрации молекул азотной кислоты. Дополнительное количество азотной кислоты образуется по обменной реакции:



Сульфат аммония, растворенный в плаве НА, закисленном серной кислотой, представляет собой основную добавку по отношению к серной и азотной кислотам в соответствии со значениями констант кислотной ионизации серной кислоты по второй ступени ($pK_a(\text{HSO}_4^-) = 2,0$) и азотной кислоты ($pK_a(\text{HNO}_3) = -1,64$) соответственно. В смесях НА с сульфатом аммония, закисленных серной кислотой, устанавливаются равновесие (2.3.8) и равновесие



а без закисления — только равновесие (2.4.8). Равновесие (2.4.11) представляет собой комбинацию равновесий (2.3.10) и (2.3.8). Константа равновесия реакции (2.4.8) при 234,2°C составляет 46 и равновесие смещено вправо. В водной среде константа обменной реакции азотной кислоты с сульфат-анионом составляет $4,4 \cdot 10^3$. Вероятной причиной снижения константы равновесия в плаве является более низкое значение диэлектрической проницаемости среды и наличие ионных пар в расплаве. Одновременно низкие значения pH водного раствора и скорости тепловыделения смесей, которые меньше скоростей тепловыделения при распаде чистого НА, могут объясняться тем, что в расплаве присутствуют гидросульфат-анионы. Последние не способны ускорять термическое разложение НА, а в водном растворе они диссоциируют до сульфат-анионов, приводя к соответствующему суммарному снижению pH. Наблюдаемое снижение скорости тепловыделения смесей НА и сульфата аммония по ходу реакции определяется двумя факторами: убылью НА из-за его распада и медленным термическим разложением сульфата аммония с образованием NH_3 , H_2O , гидросульфата, а затем $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$. Выделение NH_3 и H_2O приводит к снижению равновесной концентрации HNO_3 и снижению скорости реакции.

Исследования других видов сульфатов [89] показало, что они также способствуют снижению скорости разложения НА. В таблице 2.4.5 представлены результаты измерения с помощью ДСК. В то же время анионы HSO_4^- незначительно повышают температуру экзотермического пика по сравнению с НА. Гидросульфат-анионы образуются при диссоциации серной кислоты и являются слабым основанием. pH 20%-ного раствора смесей НА и бисульфатов составляет 1,7–1,8, в то время как для смесей НА и сульфатов значение pH находится в интервале 4,8–5,6.

Таблица 2.4.5

Влияние различных сульфатов и бисульфатов на температуру пика экзотермического разложения НА (°C)

Количество добавки, %мас.	5	20
НА	326	
НА + Na_2SO_4	333	349
НА + K_2SO_4	332	343
НА + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	337	348
НА + CaSO_4	333	334
НА + NaHSO_4	331	329
НА + KHSO_4	332	328
НА + NH_4HSO_4	331	322

Природа катионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ и Ca^{2+} не оказывает существенного влияния на значение температуры пика экзотермы. Однако отмечается, что для катиона Ca^{2+} наблюдается некоторая аномалия. Для всех остальных катионов увеличение количества добавки с 5 до 10%мас. приводит к увеличению ингибирующего эффекта. Для CaSO_4 эффект сохраняется на уровне 5%мас., что, вероятно, связано с его низкой растворимостью в плаве НА.

Изотермические измерения при 260°C, где разложение НА происходит по ионному механизму, показали, что присутствие добавок Na₂SO₄ и (NH₄)₂SO₄ снижает константу скорости разложения. Добавка CaSO₄, напротив, приводит к ее повышению. При 320°C разложение НА происходит по радикальному механизму и ингибирующее влияние сульфатов снижается (табл. 2.4.6).

В таблице 2.4.7 представлены результаты исследования влияния различных содержаний (NH₄)₂SO₄ и Na₂SO₄ на температуру начала T₀, максимальной скорости разложения T_{max}, температуру конца T_f разложения НА при измерении в неизотермических условиях, а также максимальную скорость изменения температуры и давления [68, 92].

Таблица 2.4.6

**Влияние различных сульфатов на скорость разложения НА
в изотермических условиях**

Состав образца	260°C	320°C
	$k \cdot 10^{-4}, \text{с}^{-1}$	$k \cdot 10^{-2}, \text{с}^{-1}$
НА	2,0	1,0
НА + 10%мас. Na ₂ SO ₄	1,0	0,9
НА + 10%мас. (NH ₄) ₂ SO ₄	1,6	2,0
НА + 10%мас. CaSO ₄	2,3	1,5

Таблица 2.4.7

Влияние содержания (NH₄)₂SO₄ и Na₂SO₄ на разложение НА

Состав образца	T ₀ , °C	T _{max} , °C	T _f , °C	(dT/dt) _{max} , °C·с ⁻¹	(dP/dt) _{max} , МПа·с ⁻¹
НА	200	347	393	82	1,5
НА + 2,8%мас. (NH ₄) ₂ SO ₄	247	421	459	162	–
НА + 12,5%мас. (NH ₄) ₂ SO ₄	260	420	465	228	–
НА + 1,13%мас. Na ₂ SO ₄	240	394	–	116	3,5
НА + 1,69%мас. Na ₂ SO ₄	248	387	–	119	3,4
НА + 2,78%мас. Na ₂ SO ₄	250	381	–	115	2,7
НА + 5,41%мас. Na ₂ SO ₄	255	392	–	132	2,9
НА + 10,26%мас. Na ₂ SO ₄	263	379	–	113	1,7
НА + 12,5%мас. Na ₂ SO ₄	268	388	–	–	1,6
НА + 36,36%мас. Na ₂ SO ₄	276	377	–	–	0,4

2.4.3. КАРБОНАТЫ

Карбонаты являются сильными ингибиторами разложения НА [70, 93]. Взаимодействие карбонат-анионов с азотной кислотой описывается следующими реакциями:



Константы равновесия реакций (2.4.12) и (2.4.13) составляют соответственно $2,2 \cdot 10^{10}$ и $5,2 \cdot 10^5$, а значения ΔH_{298}^0 — соответственно –14,9 и 54,7 кДж·моль⁻¹.

Измерения, выполненные с помощью ДСК [89], показали, что в неизотермических условиях карбонаты и гидрокарбонаты практически одинаково эффективно повышают температуру разложения НА (табл. 2.4.8). Вид катиона при добавке 5%мас. также мало влияет на температуру пика на кривой ДСК экзотермического

разложения. Более значительное влияние проявляется при 10%мас. Значения рН 20%-ного раствора смесей, представленных в таблице 2.4.8, для карбонатов составляет 7,4–8,5, для гидрокарбонатов — 7,3–7,4.

Таблица 2.4.8

**Влияние различных карбонатов и гидрокарбонатов
на температуру пика на кривой ДСК
экзотермического разложения НА (°С)**

Количество добавки, %мас.	5	20
НА	326	
НА + Na ₂ CO ₃	354	381
НА + K ₂ CO ₃	351	374
НА + (NH ₄) ₂ CO ₃	349	377
НА + CaCO ₃	360	389
НА + MgCO ₃		378
НА + NaHCO ₃	348	378
НА + KHCO ₃	345	372

Результаты изотермических измерений представлены в таблице 2.4.9. Ингибирующее влияние карбонатов сохраняется как для ионного механизма разложения НА, так и для радикального. Наиболее сильное снижение константы скорости разложения в обоих случаях оказывает CaCO₃.

Таблица 2.4.9

**Влияние различных карбонатов на скорость разложения НА
в изотермических условиях**

Состав образца	260°С	320°С
	$k \cdot 10^{-4}, \text{с}^{-1}$	$k \cdot 10^{-2}, \text{с}^{-1}$
НА	2,0	1,0
НА + 10%мас. Na ₂ CO ₃	1,0	0,4
НА + 10%мас. K ₂ CO ₃	1,0	0,5
НА + 10%мас. CaCO ₃	0,03	0,2
НА + 10%мас. MgCO ₃	0,17	
НА + 10%мас. KHCO ₃	1,4	0,7

2.4.4. КАРБАМИД

Неизотермические измерения, выполненные с помощью ДСК, показали, что добавление карбамида к НА способствует значительному повышению температуры максимума экзотермического разложения на кривой ДСК. Согласно результатам работы [89] температура пика экзотермы возрастает с 326°С для НА до 394°С при добавлении 10%мас. карбамида. Аналогичные результаты получены в работе [94]. Изотермические эксперименты позволили установить, что при протекании процесса разложения НА по ионному механизму наблюдается значительное снижение константы скорости (с $k = 2 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ для НА до $k = 9 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$ для НА + 10%мас. карбамида при 260°С). При реализации разложения в температурном диапазоне, соответствующему радикальному механизму, ингибирующее влияние карбамида значительно ослабевает ($k = 100 \text{ с}^{-1}$ для НА и $k = 70 \text{ с}^{-1}$ для той же смеси при 320°С).

Начальный тепловой эффект для водного раствора НА и карбамида зависит от температуры [95]. Для системы с содержанием 43%мас. НА и 36%мас. карбамида в

интервале 133–178°C начальное разложение протекает с поглощением тепла. Скорость разложения описывается уравнением реакции первого порядка:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_D (1 - \alpha), \quad (2.4.14)$$

где k_D — константа скорости разложения раствора, равная

$$k_D = 10^{6.7} \exp\left(-\frac{11 \cdot 10^3}{T + 273}\right). \quad (2.4.15)$$

Эндотермический эффект связан с разложением карбамида. Поглощение тепла проявляется до тех пор, пока не будет доминировать автокаталитическое разложение НА, после чего процесс будет идти с выделением тепла (рис. 2.4.6). При температурах более 200°C разложение сразу начинается с выделения тепла.

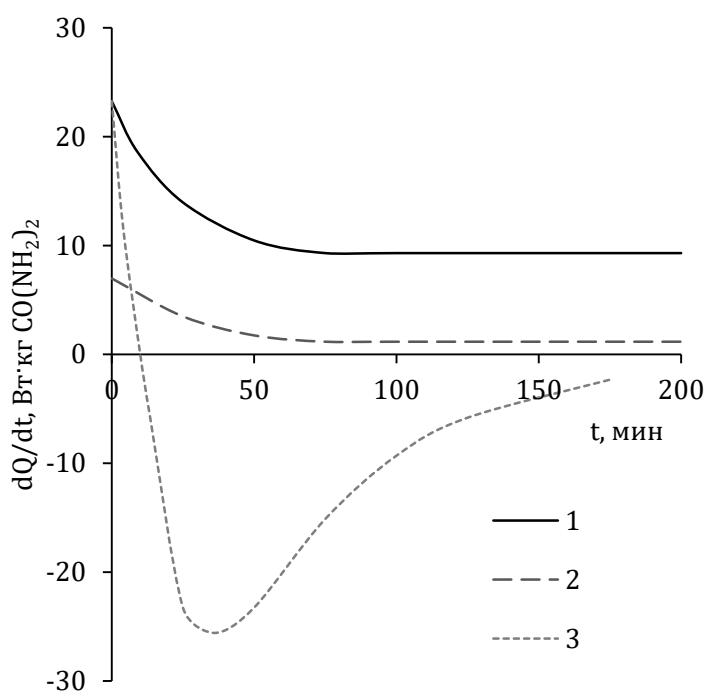


Рис. 2.4.6

Кинетические кривые термического разложения различных смесей карбамида при 156°C: 1 — раствор 43%мас. НА и 36%мас. карбамида; 2 — смесь 50%мас. НА и 50%мас. карбамида, 3 — водный раствор карбамида.

Механизм ингибирования карбамидом не может быть связан с его гидролизом, так как он протекает слишком медленно [96]. Помимо этого, вклад гидролитических реакций карбамида в разложение НА снижается в присутствии ионов NH_4^+ и NO_3^- , которые связывают молекулы воды в своих гидролитических оболочках. Экспериментально установлено [96], что механизм ингибирования связан с нейтрализацией карбамидом азотистой кислоты, образующейся по следующим реакциям:



Несмотря на сильный ингибирующий эффект, при определенных условиях смесь карбамида и НА может быть взрывоопасна. Это может произойти, когда в системе накапливается достаточно большое количество азотной кислоты, в результате чего происходит образование нитрата карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$. Это соединение неустойчиво и легко разлагается при 100°C (температура плавления около 156°C) по следующим реакциям [97]:



а также реакция (1.1.1).

Реакции выше температуры плавления включают в себя экзотермическое разложение НА. В интервале $190\text{--}250^\circ\text{C}$ происходит нитрирование карбамида и биурета с образованием нитрокарбамида $\text{NH}_2\text{--CO--NH--NO}_2$ и нитробиурета $\text{NH}_2\text{--(CO--NH)}_2\text{--NO}_2$, которые разлагаются с образованием газообразных соединений (NH_3 , CO_2 , HNCO , N_2O и H_2O) [98].

2.4.5. ФТОРИДЫ

В отличие от остальных галогенид-анионов, ускоряющих разложение НА, фторид-анионы действуют как ингибиторы [89]. Отсутствие дестабилизирующего эффекта фторид-аниона связано с тем, что он является гораздо более сильным основанием, чем другие галогениды. Значение $\text{p}K_a(\text{HF}) = 3,2$, тогда как для HCl , HBr и HI величины $\text{p}K_a$ составляют -7 , $-9,5$ и -10 соответственно. Таким образом, фторид-анионы ингибируют разложение НА, снижая количество HNO_3 , образующейся в результате диссоциации, в результате протекания реакции ($\text{p}K_a(\text{HNO}_3) = -1,64$):



Об этом также сообщалось в работе [99].

В таблице 2.4.10 представлены результаты неизотермических измерений, выполненных с помощью ДСК [89], из которых видно, что температура пика на кривой ДСК экзотермического разложения в присутствии фторида калия возрастает. В работе [78] отмечалось, что добавление 5%мас. NaF , несмотря на увеличение температурной области разложения, практически не изменяет количества выделившегося тепла.

Таблица 2.4.10

Влияние различных галогенидов на температуру пика экзотермического разложения НА на кривой ДСК ($^\circ\text{C}$)

Количество добавки, %мас.	NaCl	KCl	NH_4Cl	CaCl_2	KF	KBr	KI
0	326						
5	262	256	257	261	348	319	319
10	263	254	256	262	–	–	–
20	264	256	256	266	381	–	–

2.5. СОВМЕШНОЕ ПРИСУТСТВИЕ ПРОМОТОРА И ИНГИБИТОРА

Совместное присутствие ингибитора и промотора приводит к тому, что скорость накопления азотной кислоты на начальной стадии процесса снижается и сильно увеличивается время до наступления быстрого самоускорения, вызванного дополнительным присутствием промотора. Этот эффект тем сильнее, чем большее количества ингибитора введено в систему и чем большее количество азотной кислоты он способен нейтрализовать. Однако при появлении быстрой стадии самоускорения промотор проявляет себя так же, как и при отсутствии ингибитора.

Исследование скорости тепловыделения для системы $\text{HA} - \text{Cl}^- - \text{МГФА}$ (Cl^- в виде KCl), результаты которого представлены на рисунке 2.5.1, подтверждают это [74].

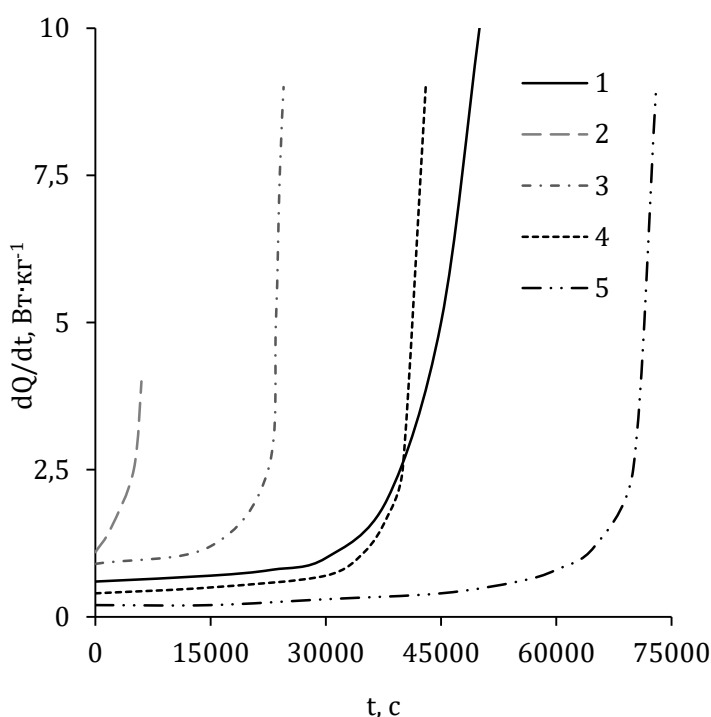


Рис. 2.5.1

Кинетические кривые скорости тепловыделения dQ/dt от времени t для системы $\text{HA} - \text{Cl}^- - \text{МГФА}$ при $200,9^\circ\text{C}$:

1 — HA ; 2 — $\text{HA} + 0,005\%\text{мол. Cl}^-$; 3 — $\text{HA} + 0,005\%\text{мол. Cl}^- + 0,1\%\text{мол. МГФА}$;
4 — $\text{HA} + 0,005\%\text{мол. Cl}^- + 0,15\%\text{мол. МГФА}$; 5 — $\text{HA} + 0,005\%\text{мол. Cl}^- + 0,2\%\text{мол. МГФА}$.

Из представленных данных видно, что для любого содержания Cl^- в HA может быть подобрано такое количество МГФА , при введении которого период задержки до быстрого самоускорения будет близок к образцам без добавки KCl . Аналогичное действие оказывают и другие добавки, способные связывать HNO_3 . Ускоряющее влияние хлорид-анионов практически не проявляется при низком содержании свободной HNO_3 в системе. Образующаяся при разложении HA азотная кислота нейтрализуется ингибирующей добавкой, поэтому концентрация HNO_3 остается на достаточно низком уровне. После того, как ингибитор будет израсходован, начинается стремительный рост содержания HNO_3 с соответствующим увеличением скорости реакции и со степенью самоускорения гораздо выше, чем без добавки промотора.

В таблице 2.5.1 представлены результаты работы [100] по изучению системы $\text{HA} - \text{Cl}^- - \text{Na}_2\text{SO}_4$ (Cl^- в виде KCl) в неизотермических условиях.

Таблица 2.5.1

Параметры термического разложения в системе $\text{HA} - \text{Cl}^- - \text{Na}_2\text{SO}_4$ (Cl^- в виде KCl) в неизотермических условиях

Состав образца, %мас.	T_0 , °C	$(dT/dt)_{\max}$, °C·с ⁻¹	T_{\max} , °C	T_f , °C	$T_f - T_0$, °C	$(dP/dt)_{\max}$, Па·с ⁻¹
HA	200	82	347	393	193	$1,5 \cdot 10^6$
87,5 HA + 6,25 KCl + + 6,25 Na ₂ SO ₄	231	468	344	478	247	$6,3 \cdot 10^5$
77,8 HA + 11,1 KCl + + 11,1 Na ₂ SO ₄	237	637	343	490	253	$9,9 \cdot 10^6$
87,5 HA + 12,5 Na ₂ SO ₄	268	107	388	429	161	$1,6 \cdot 10^6$
87,5 HA + 12,5 KCl	152	596	295	453	301	$7,8 \cdot 10^6$

Так же, как и в вышеописанном случае, добавление ингибитора к HA и промотору способствует значительному повышению температуры начала разложения, даже выше, чем для HA. Помимо этого, значительно расширяется температурный диапазон, в котором протекает разложение. Однако максимальные скорости изменения температуры и давления практически не компенсируются и сохраняют значения, близкие к смеси HA и промотора.

3. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ

Одновременно с разложением НА может происходить разложение других соединений, входящих в состав комплексных фосфорных удобрений. Их распад может оказывать влияние на наблюдаемые тепловые эффекты и приводить к образованию продуктов, в том числе газообразных, способных влиять на общий процесс разложения. Среди таких соединений стоит выделить фосфаты аммония и сульфат аммония и его двойные соли с НА.

3.1. ДИГИДРОФОСФАТ АММОНИЯ

На рисунке 3.1.1 представлены кривые ТГ, ДТГ и ДСК термического разложения ДГФА, полученные в работе [101] при скорости нагрева $1 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$.

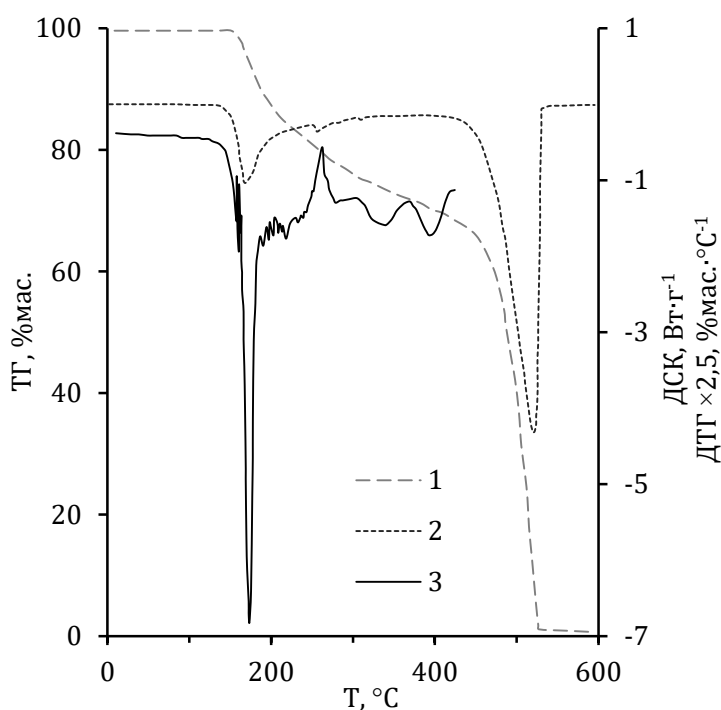


Рис. 3.1.1
Кривые ТГ (1), ДТГ (2) и ДСК (3) разложения ДГФА

Разложение начинается при около 154°C в результате эндотермического протекания реакции:



В работах [102–104] началом разложения ДГФА указывали температуру 157°C. Образование ОФК на первой стадии разложения ДГФА подтверждается результатами РФА [105]. В работе [106] отмечали кислую реакцию раствора продукта разложения. Образование H_3PO_4 сопровождается плавлением ДГФА [107]. При около 270°C ортофосфорная кислота дегидратирует до пиррофосфорной:



При температурах около 440°C $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ дегидратирует до метафосфорной кислоты, которая сразу же испаряется:



При 530°C разложение прекращается.

Одновременно с образованием ОФК может происходить и поликонденсация исходного ДГФА. В работе [108] указывались следующие реакции поликонденсации: при 160–170°C



при 170–299°C



при 299–350°C



На рисунке 3.1.2 представлена зависимость соотношения парциальных давлений воды и аммиака $P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{NH}_3)$ в газообразных продуктах разложения ДГФА от температуры [108]. Данная кривая имеет максимум при 179,1°C. При нагревании ДГФА при температурах 160–179,1°C выделение NH_3 осуществляется раньше, чем H_2O , за счет протекания реакции (3.1.1). Однако при увеличении температуры вклад реакций, протекающих с выделением H_2O (например, реакция (3.1.10)), возрастает. Это приводит к тому, что давление паров воды начинает превышать давление аммиака, в результате чего отношение $P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{NH}_3)$ возрастает и достигает 4,5. При увеличении температуры более 179,1°C, по всей видимости, вклад дегидратирующих реакций в общий процесс разложения $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ снижается, а реакций поликонденсации, протекающих с соотношением $P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{NH}_3) = 1$, возрастает. Это и приводит к снижению отношения $P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{NH}_3)$.

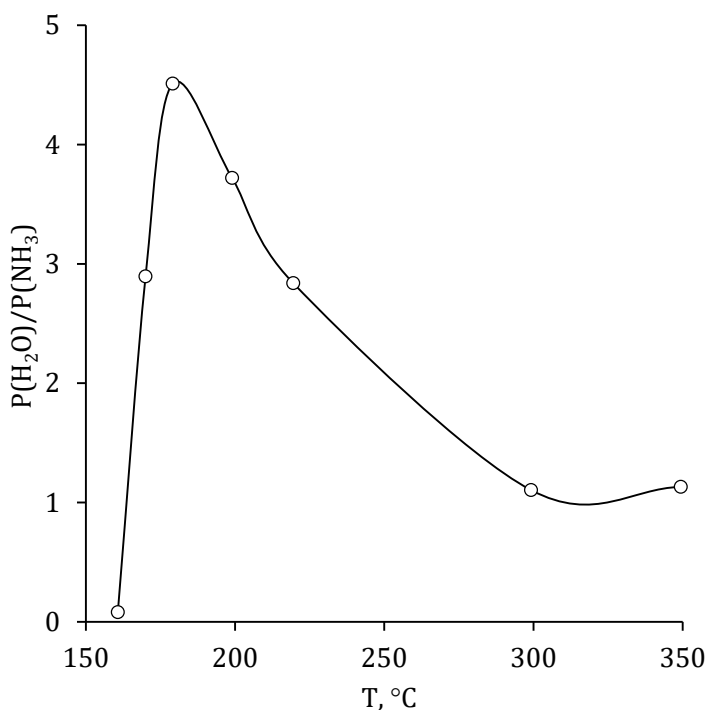


Рис. 3.1.2

Зависимость $P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{NH}_3)$ от температуры T при разложении $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Зависимость степени полимеризации π (%) от продолжительности измерения t (ч) в изотермических условиях выражается уравнением [108]:

$$\pi = A \ln t + B, \quad (3.1.14)$$

где A и B — эмпирические параметры: при 220°C $A = 21,6$, $B = 14$; при 260°C $A = 50$, $B = 16,5$; при 300°C $A = 16,7$, $B = 71,5$.

3.2. МОНОГИДРОФОСФАТ АММОНИЯ

МГФА является наименее термически устойчивым соединением, входящим в состав фосфорных удобрений. Разложение начинается уже при 90–95°C по реакции [107]:



Характер термического разложения МГФА в неизотермических условиях зависит от скорости нагрева [109]. На рисунках 3.2.1 и 3.2.2 представлены кривые ДСК и ДТГ соответственно разложения $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, полученные при различных скоростях нагрева².

При скорости нагрева 2 К·мин⁻¹ начало разложение МГФА на кривой ДСК составляет 88,4°C. При дальнейшем нагревании до 146,5°C на кривой ДСК образуется излом. Присутствие излома связано с эндотермическим фазовым переходом первого рода,

² ТГ- и ДСК-измерения проводили в потоке газообразного азота (70 см³·мин⁻¹) при скорости нагрева 2, 5, 7, 10 и 15 К·мин⁻¹ в интервале температур 20–275°C. Для измерений использовали стандартные платиновые тигли ($V = 85$ мм³, $d = 6,8$ мм), завальцованные крышкой с отверстием, и держатель образца типа S (Pt — 10% Pt/Rh). В качестве эталона использовали пустой тигель.

при котором моноклинная β -модификация $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ переходит в орторомбическую α -модификацию [110, 111, 112]. Далее на кривой ДСК наблюдается образование сильного пика при 161,3°C и небольшого пика при 169,3°C.

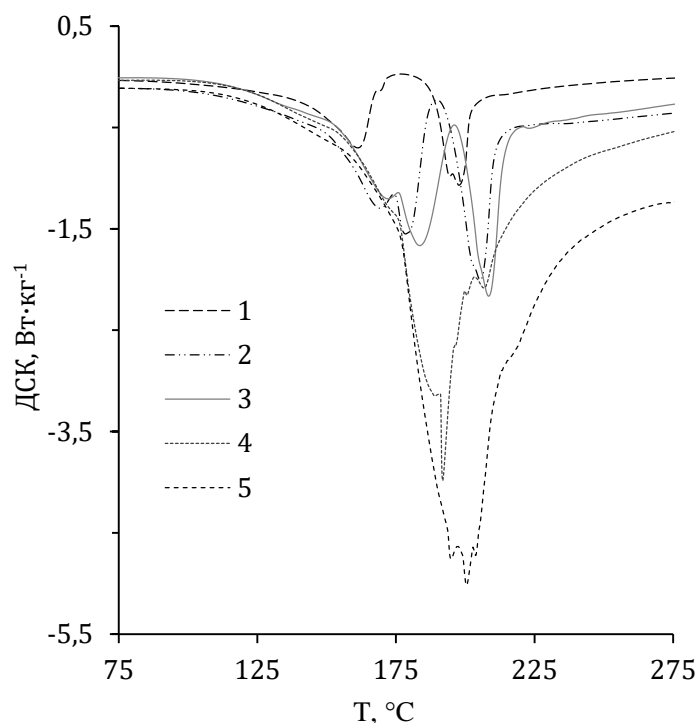


Рис. 3.2.1

Кривые ДСК разложения $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при различных скоростях нагрева:
1 — 2 К·мин⁻¹; 2 — 5 К·мин⁻¹; 3 — 7 К·мин⁻¹; 4 — 10 К·мин⁻¹; 5 — 15 К·мин⁻¹.

Первый пик соответствует разложению по реакции (4.2.1), а второй — реакции:
 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NH}_3$. (3.2.2)

Далее наблюдается образование двух пиков при 194,4 и 197,7°C, связанных с реакциями (3.1.1) и (3.1.2) соответственно [113, 114].

При скорости нагрева 5 К·мин⁻¹ температура начала разложения МГФА на кривой ДСК составляет 112,0°C. Фазовый переход наблюдается при 155,1°C. При последующем нагревании на кривой ДСК наблюдается образование трех пиков: при 169,3; 178,4 и 205,5°C. Первым двум пикам соответствует разложение по реакциям (3.2.1) и (3.2.2) соответственно, третьему — (3.1.1) [113, 114]. Увеличение скорости нагрева приводит к тому, что реакция разложения $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ до H_3PO_4 становится заметнее, чем при 2 К·мин⁻¹.

При скорости нагрева 7 К·мин⁻¹ температура начала разложения МГФА на кривой ДСК составляет 114,7°C. Фазовый переход происходит при 156,0°C. Далее наблюдается образование трех пиков при 172,2; 183,6 и 208,5°C. Все они соответствуют тем же реакциям, что и при 5 К·мин⁻¹. Стоит отметить, что при 7 К·мин⁻¹ величина пика разложения $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ до $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ по сравнению со скоростью нагрева 5 К·мин⁻¹ уменьшается, а для реакции $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ до H_3PO_4 , напротив, увеличивается.

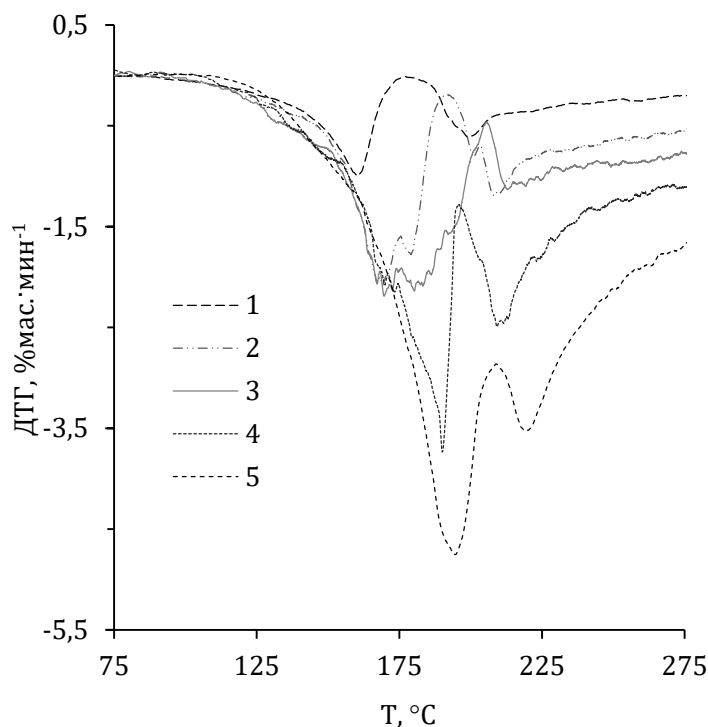


Рис. 3.2.2

Кривые ДТГ разложения $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при различных скоростях нагрева:
 1 — $2 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$; 2 — $5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$; 3 — $7 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$; 4 — $10 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$; 5 — $15 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$.

При скорости нагрева $10 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ начало разложения МГФА на кривой ДСК составляет $121,2^\circ\text{C}$, фазовый переход наблюдается при $155,9^\circ\text{C}$. Далее наблюдается образование пиков при $189,1$; $191,9$; $200,6$ и $206,8^\circ\text{C}$, из которых наиболее сильным является второй пик, соответствующий разложению $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ до H_3PO_4 . Все остальные пики выражены очень слабо. В то же самое время на кривой ДТГ отчетливо видны два пика, соответствующие разложениям $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ до H_3PO_4 и H_3PO_4 до $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ соответственно.

При скорости нагрева $15 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ температура начала разложения МГФА на кривой ДСК составляет $125,5^\circ\text{C}$. Фазовый переход происходит при $162,3^\circ\text{C}$. Далее наблюдаются три небольших близко расположенных друг к другу пика при $194,8$; $200,5$ и $203,7^\circ\text{C}$. Все реакции разложения МГФА сливаются в один наблюдаемый на кривой ДСК процесс. Тем не менее, как и в предыдущем случае, на кривой ДТГ также наблюдается образование двух пиков.

Присутствие газообразных продуктов реакций (главным образом аммиака) снижает скорость разложения МГФА. Согласно принципу Ле Шателье — Брауна, в такой реакционной системе равновесие смещается в сторону исходного соединения. Зависимость равновесного давления NH_3 (в кПа) над $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ от температуры в интервале $120\text{--}165^\circ\text{C}$ имеет вид [107]

$$\ln P(\text{NH}_3) = 12,55 - \frac{4829}{T + 273}. \quad (3.2.3)$$

3.3. СУЛЬФАТ АММОНИЯ И ДВОЙНЫЕ СОЛИ С НИТРАТОМ АММОНИЯ

Неизотермические измерения [113, 115, 116] показывают, что разложение сульфата аммония начинается не ниже 215°C и осуществляется в несколько стадий. На первой стадии в интервале около 215–340°C протекают реакции:



При последующем увеличении температуры происходит испарение серной кислоты и ее разложение по реакции:



На рисунке 3.3.1 показаны кривые ТГ и ДСК разложения сульфата аммония³.

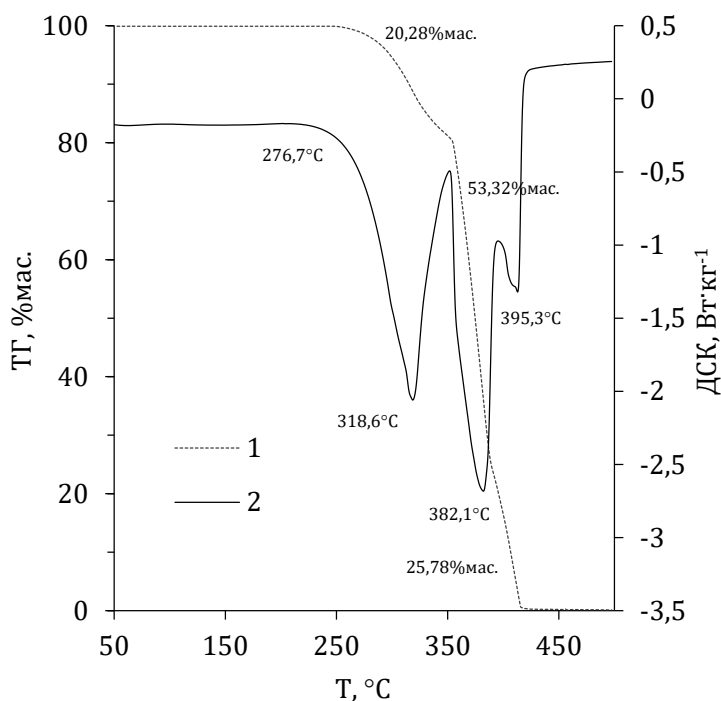


Рис. 3.3.1

Кривые ТГ (1) и ДСК (2) разложения сульфата аммония

Исследования двойных солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$, выполненные с помощью ТГ-ДСК, представлены в работе [117].

Двойная соль $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ устойчива до температуры 177,4°C и не претерпевает каких-либо фазовых превращений до распада. Потеря массы образца наблюдается при температуре выше 180°C. РФА продукта разложения показывает

³ ТГ- и ДСК-измерения проводили в потоке газообразного азота (70 см³·мин⁻¹) при скорости нагрева 5 К·мин⁻¹ в интервале температур 20–500°C. Для измерений использовали платинородиевые тигли (V = 85 мм³, d = 6,8 мм), завальцованные крышкой с отверстием, и держатель образца типа S (Pt — 10% Pt/Rh). В качестве эталона использовали пустой тигель.

присутствие в основном $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ и сульфата аммония. Предполагается, что плавление соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ осуществляется инконгруэнтно с образованием при последующем охлаждении $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ и сульфата аммония в кристаллическом или аморфном состоянии.

Двойная соль $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ не подвергается превращениям и не теряет массы до температуры перетектического разложения при $176,4^\circ\text{C}$. РФА продукта разложения показывает присутствие $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$, NH_4NO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

4. ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ

Исследование поведения термического разложения комплексных фосфорных удобрений в реальных условиях представляет достаточно сложную задачу, так как на термическую устойчивость оказывают влияние не только природа входящих в состав удобрений компонентов, но и их форма (гранулированная или порошкообразная), масса, возможность отведения газообразных продуктов разложения, возможность отведения тепла в окружающую среду или его накопление в материале, равномерность нагрева и степень смешения исходных компонентов. В этой связи все проводимые исследования можно разделить на микро- и макроколичественные.

Микроколичественные измерения используют навеску от нескольких миллиграммов до нескольких граммов. Такие исследования позволяют определить кинетические закономерности определенных стадий и связать их с химическими реакциями. Макроколичественные эксперименты проводятся для образцов от около килограмма и более и позволяют оценить макрокинетические параметры разложения, которые приближены к реальным условиям, но при этом дают мало информации о возможных химических реакциях, сопровождающих наблюдаемые явления. Для полного понимания особенностей разложения рассматриваемых удобрений необходимо проведение обоих типов исследований.

4.1. МИКРОКОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Основными микроколичественными методами исследования термического поведения являются термический анализ, который включает в себя методы ТГ, ДТГ, ДТА и ДСК, и микрокалориметрии.

4.1.1. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Степень нейтрализации аммиаком фосфорной кислоты является основным способом снижения содержания НА в готовом продукте фосфорного удобрения и повышения его термической устойчивости. Более высокое содержание азота в МГФА по сравнению с ДГФА позволяет уменьшить необходимую норму внесения НА. Способность изменения M зависит от возможностей технологической системы, на которой осуществляется выпуск удобрения.

Комплексные NP-удобрения помимо НА включают в себя соединения, ингибирующие его разложения (главным образом ДГФА, МГФА, сульфат аммония). Исследование на примере марки 26:13:0, полученной на основе ЭФК (табл. 4.1.1), показывает, что параметр M влияет на фазовый состав и термическое поведение [22, 23].

Состав образцов марки 26:13:0 при различном M

M	N амм.	N нитр.	P ₂ O ₅	S
1,06	15,8	10,1	13,3	4,2
1,68	18,5	7,8	13,8	8,4

Результаты РФА показывают, что при $M \approx 1$ основными фазами являются соединения NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. При $M \approx 1,7$ установлено присутствие следующих фаз: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Главным отличием между двумя образцами является то, что при более глубокой нейтрализации весь НА связан в двойные соли с сульфатом аммония.

На рисунках 4.1.1 и 4.1.2 представлены кривые ДТА и ДТГ для этих образцов, полученные при скорости нагрева $2,5 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ в открытой системе.

При нагревании образца с $M \approx 1$ на кривой ДТА наблюдаются пики, связанные со следующими явлениями: обратимый фазовый переход NH_4NO_3 IV→III ($39,9^\circ\text{C}$), обратимый фазовый переход NH_4NO_3 III→II ($85,4^\circ\text{C}$), обратимый фазовый переход NH_4NO_3 II→I ($116,3^\circ\text{C}$), плавление образца ($162,9^\circ\text{C}$), поликонденсация $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($209,8^\circ\text{C}$) и эндотермическое разложение NH_4NO_3 ($220,6^\circ\text{C}$), связанное с тем, что измерение осуществлялось в открытом тигле, в результате чего эндотермические реакции превалировали над экзотермическими [63, 118, 119–121].

На кривой ДТА для образца $M \approx 1,7$ отсутствуют пики, характерные для NH_4NO_3 . Термическое разложение данного образца характеризуется следующими процессами: разложение $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ($138,6^\circ\text{C}$), плавление и частичное разложение аддуктов $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($152,2^\circ\text{C}$), поликонденсация $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($210,8^\circ\text{C}$), эндотермическое разложение NH_4NO_3 ($219,5^\circ\text{C}$) и разложение $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($244,5^\circ\text{C}$).

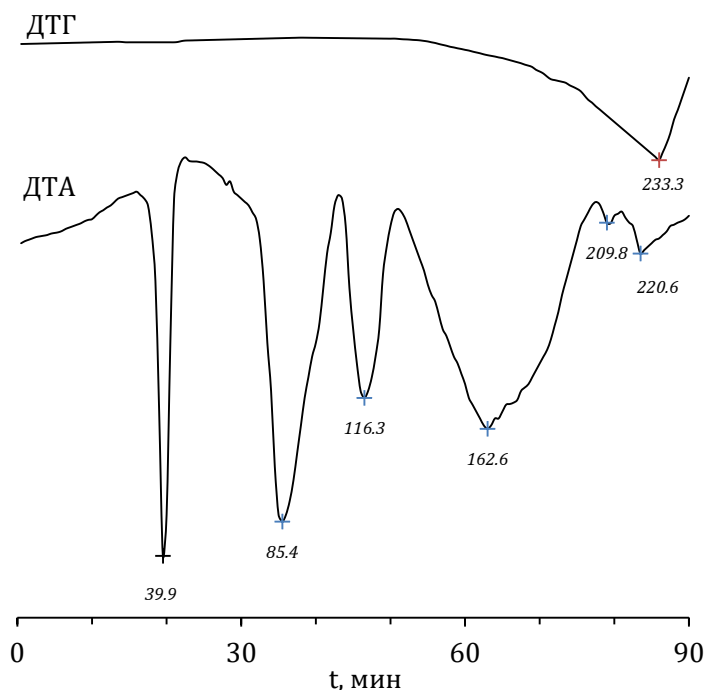


Рис. 4.1.1
Кривые ДТА и ДТГ удобрения 26:13:0 с $M \approx 1$

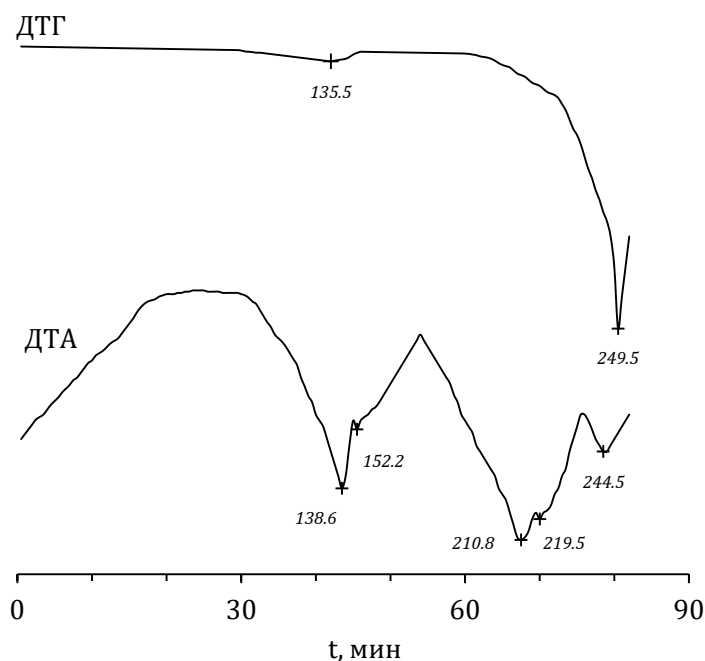


Рис. 4.1.2
Кривые ДТА и ДТГ удобрения 26:13:0 с $M \approx 1,7$

Термическое поведение NP-удобрений не отличается от поведения смесей НА с ингибиторами. Аналогичные результаты для NP-удобрений показаны в работах [122, 123].

Процесс разложения осложняется в случае NPK-удобрений, так как одновременно с ингибиторами присутствуют также промоторы. В таблице 4.1.2 представлен состав образцов марки 22:11:11 [124], полученной на основе нейтрализации аммиаком ЭФК и которые будут рассматриваться в дальнейшем.

Таблица 4.1.2

Состав образцов марки 22:11:11 при различном M

M	N амм.	N нитр.	P_2O_5	K_2O	S	Cl
1,02	13,74	8,14	11,04	10,59	3,99	8,29
1,70	15,68	6,77	11,04	10,86	5,59	8,57

Результаты РФА [22, 23] образца с $M \approx 1,0$ показали присутствие твердых растворов $(NH_4,K)NO_3$, $(NH_4,K)H_2PO_4$ и $(NH_4,K)_2SO_4$, а также NH_4Cl и KCl . Для образца с $M \approx 1,7$ установлено также присутствие $(NH_4)_2HPO_4$. В работе [125] в обоих образцах с помощью РФА было обнаружено присутствие тройной соли $(NH_4)_2SO_4 \cdot NH_4NO_3 \cdot KNO_3$.

На рисунках 4.1.3 и 4.1.4 представлены кривые ТГ и ДСК разложения данных образцов при скорости нагрева $5 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ в квазизакрытой системе (использовался тигель с крышкой с небольшим отверстием) [124]. На начальной стадии нагрева происходит удаление гигроскопической влаги. Далее происходит полиморфное превращение твердого раствора $(NH_4,K)NO_3$ в $NH_4NO_3 \cdot 2KNO_3$ [126], которое для образца с $M \approx 1$ протекает в интервале $128,9\text{--}137,4^\circ\text{C}$, а для образца с $M \approx 1,7$ — $121,8\text{--}134,2^\circ\text{C}$. Для образца с $M \approx 1,7$ одновременно с полиморфным превращением происходит разложение $(NH_4)_2HPO_4$ с образованием $NH_4H_2PO_4$ и аммиака, удаляющегося в газовую фазу, в результате чего наблюдается потеря массы около $2,5\%$ мас.

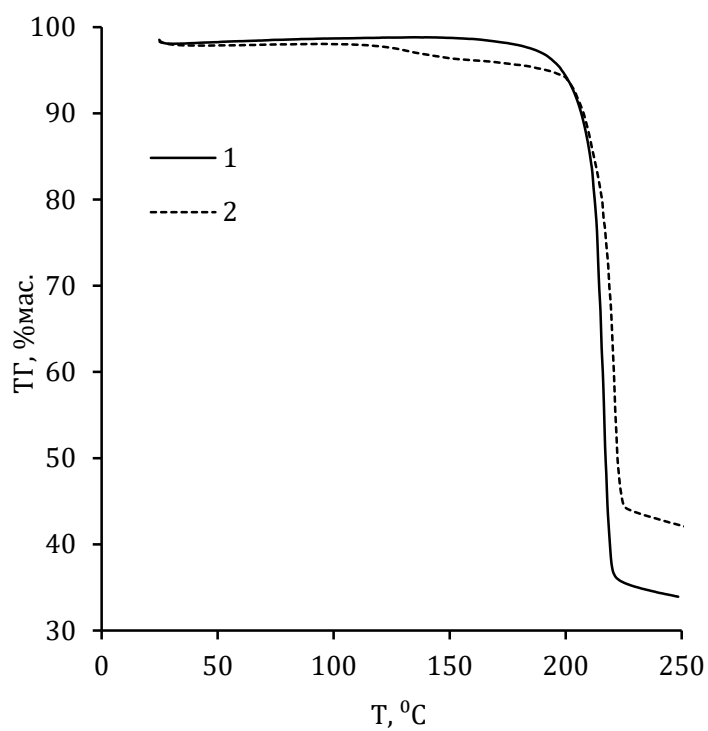


Рис. 4.1.3
Кривые ТГ удобрения марки 22:11:11
при $M \approx 1$ (кривая 1) и $M \approx 1,7$ (кривая 2)

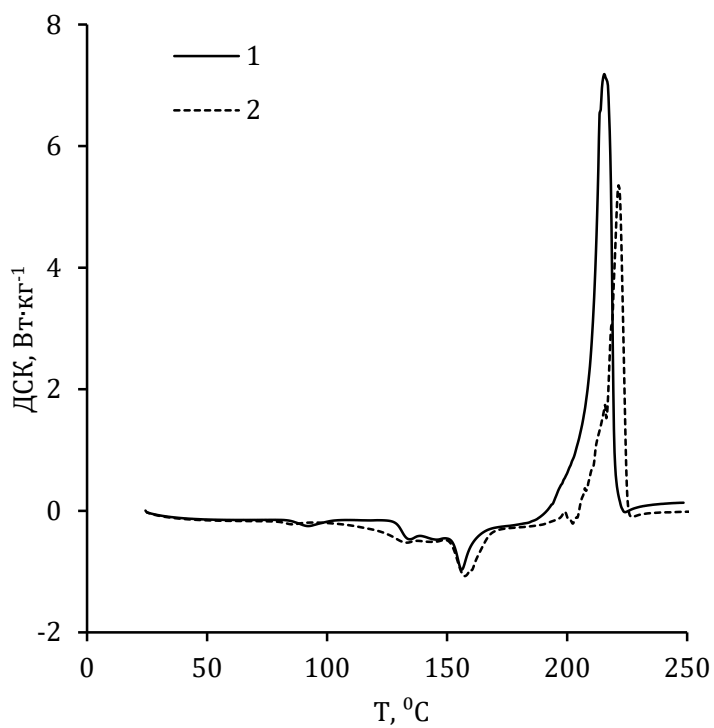


Рис. 4.1.4
Кривые ДСК удобрения марки 22:11:11
при $M \approx 1$ (кривая 1) и $M \approx 1,7$ (кривая 2)

При дальнейшем нагревании образцы плавятся в интервале 150–165°C. Далее происходит сильное экзотермическое разложение, в результате которого наблюдается значительная потеря массы. Разложение образца с $M \approx 1$ начинается при 189,6°C и завершается при 221,6°C. Одновременно с экзотермическим разложением происходят также поликонденсация $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и H_3PO_4 и частичное испарение NH_4Cl [127]. Площадь пика экзотермического разложения составляет 695 Дж·г⁻¹. Образец с $M \approx 1,7$ разлагается в интервале 195,9–225,1°C с площадью 415,9 Дж·г⁻¹. Общая потеря массы после экзотермического разложения составляет для: образца с $M \approx 1$ — 61,9%мас., образца с $M \approx 1,7$ — 54,3%мас.

Форма термоаналитических кривых (ТГ, ДТГ, ДТА, ДСК) NPK-удобрений с аналогичным фазовым составом, в том числе полученных на основе азотнокислотного разложения фосфатного сырья, имеет похожий вид [128–130]. В случае присутствия других соединений, разлагающихся в том же температурном диапазоне, эффекты их разложения также будут проявляться. Например, кристаллогидраты фосфатов кальция и сульфата кальция будут подвергаться дегидратации, хотя их содержание в составе готового продукта обычно невелико и эти эффекты малозначительны.

Анализ экспериментальных данных по разложению при β от 2 до 15 К·мин⁻¹ с использованием интегрального изоконверсионного метода Киссинджера-Акахира-Суносе, основанного на выражении [131]

$$\ln \frac{\beta}{(T+273)^2} = \ln \left[\frac{AR}{E} \right] - \ln g(\alpha) - \frac{E}{R(T+273)}, \quad (4.1.1)$$

позволил получить зависимость энергии активации от степени разложения экзотермической стадии [124] и показал, что данный процесс можно условно разделить на несколько стадий (рис. 4.1.5).

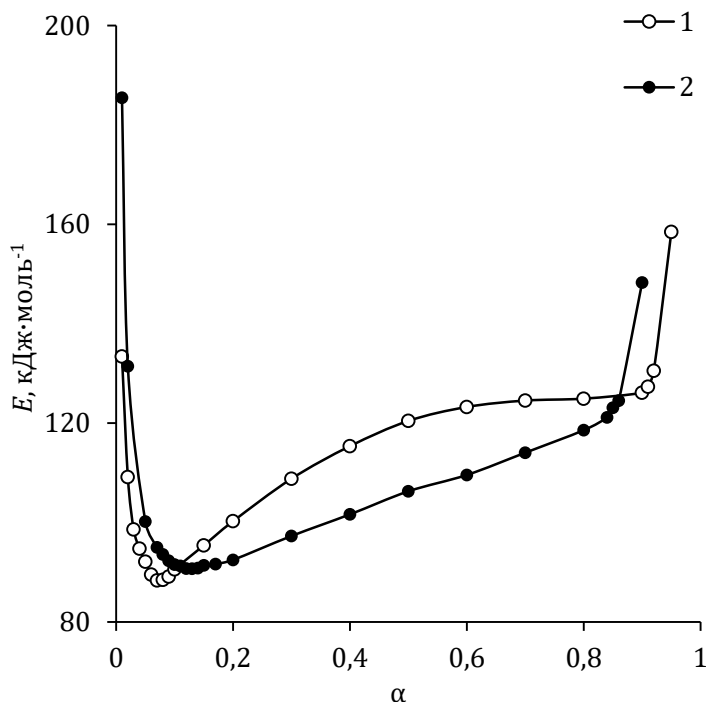


Рис. 4.1.5

Зависимость энергии активации стадии экзотермического разложения удобрения марки 22:11:11:
1 — при $M \approx 1$; 2 — при $M \approx 1,7$.

На начальной стадии разложения энергия активации снижается. Можно предположить, что основными причинами этого являются постепенное накопление азотной кислоты в реакционной системе и низкая скорость образования промежуточного соединения NH_3NO_2^+ . Источником образования HNO_3 является диссоциация HA . Снижение содержания HNO_3 происходит в результате его испарения, обратной ассоциации HNO_3 с NH_3 с образованием HA , нейтрализации при взаимодействии с $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ и SO_4^{2-} , взаимодействия с NH_4^+ и автопротолиза. Более высокая летучесть аммиака по сравнению с азотной кислотой снижает скорость ассоциации и способствует накоплению азотной кислоты в реакционной системе. Очевидно, что скорость образования HNO_3 выше скорости ее расходования, однако дальнейшее протекание процесса разложения лимитируется скоростью образования промежуточного соединения NH_3NO_2^+ , в результате чего самоускорение протекает медленно, наблюдается небольшое увеличение тепла. При достижении определенного критического значения α , соответствующей минимуму энергии активации, в системе накапливается такое количество NH_3NO_2^+ , что его разложение приводит к началу самоускорения. После достижения минимума E начинает возрастать. Это может быть связано с тем, что накопившейся NH_3NO_2^+ расходуется в процессе разложения быстрее своего образования, то есть его количество в системе снижается в результате интенсивного протекания разложения.

Вследствие высокого содержания HA и низкого содержания сульфата аммония на начальной стадии разложения кривая $E(\alpha)$ образца с $M \approx 1$ снижается значительно стремительнее и имеет более ярко выраженный минимум по сравнению с образцом с $M \approx 1,7$. В результате начало самоускорения для образца с $M \approx 1$ также начинается раньше, чем для образца с $M \approx 1,7$.

Последующий рост кривой $E(\alpha)$ связан с тем, что в результате завершения каталитического цикла хлорид-аниона происходит образование HCl , который выделяется в газовую фазу, снижая концентрацию хлора в реакционной системе. Это приводит к снижению роли хлорид-анионов в самоускорении. В то же время в результате разложения NH_3NO_2^+ происходит образование H_3O^+ , который также участвует в самоускорении, но уже с более высоким значением энергии активации. На этом участке разложения кривая $E(\alpha)$ образца с $M \approx 1$ располагается выше, чем аналогичная кривая образца с $M \approx 1,7$. Это означает, что концентрация хлорид-анионов в первом образце снижается быстрее по сравнению со вторым образцом.

Постепенно в процессе разложения содержание HA в реакционной системе снижается, что приводит к снижению содержания образующейся HNO_3 . На определенном этапе разложения HNO_3 оказывается практически полностью нейтрализована по реакциям с ингибиторами, а содержание хлорид-анионов оказывается недостаточным для каталитического разложения. В результате E системы начинает резко возрастать.

Образующиеся газообразные соединения в случае ограничения их отведения из реакционной системы могут оказывать влияние на общий процесс разложения. Газообразный аммиак смещает равновесие диссоциации HA в сторону исходного соединения, а H_2O способствует диссоциации молекул азотной кислоты. В то же время газообразный HCl приводит к дополнительному ускорению разложения [69].

На рисунках 4.1.6 и 4.1.7 представлены кривые ТГ и ДСК для образцов 22:11:11, измеренные в открытой (открытый тигель без крышки) и квазизакрытой системе (тигель с крышкой с отверстием), а в таблице 4.1.3 представлены характеристики пиков экзотермического разложения при скорости нагрева $10 \text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$ [132]. В открытой системе разложение начинается при более низких температурах, однако в квазизакрытой системе оно протекает с выделением большего количества тепла.

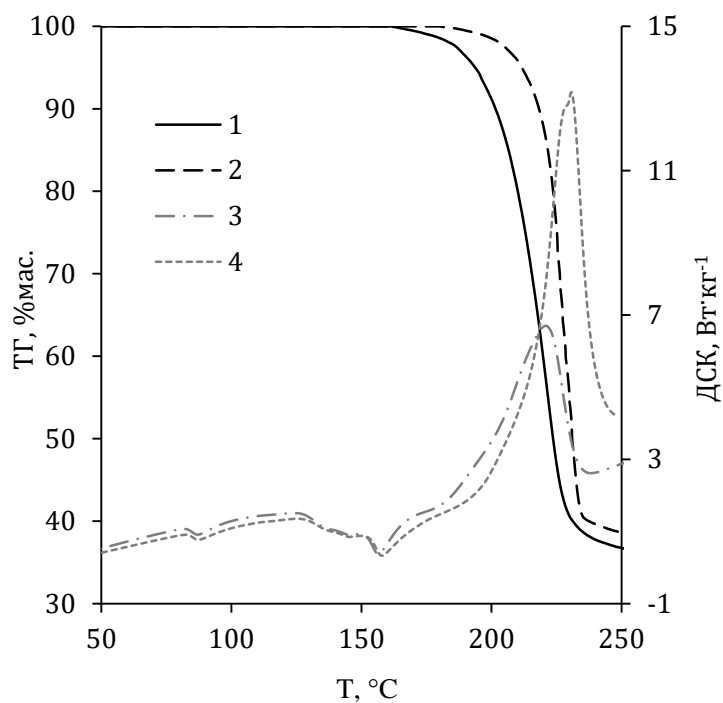


Рис. 4.1.6

Кривые ТГ и ДСК удобрения марки 22:11:11 с $M \approx 1$:

1 — кривая ТГ в открытой системе; 2 — кривая ТГ в квазизакрытой системе;
3 — кривая ДСК в открытой системе; 4 — кривая ДСК в квазизакрытой системе.

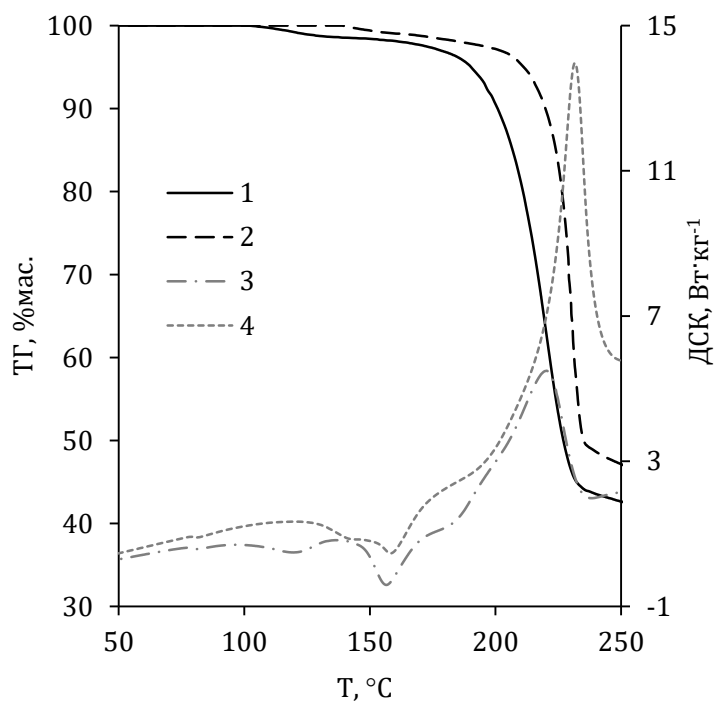


Рис. 4.1.7

Кривые ТГ и ДСК удобрения марки 22:11:11 с $M \approx 1,7$:

1 — кривая ТГ в открытой системе; 2 — кривая ТГ в квазизакрытой системе;
3 — кривая ДСК в открытой системе; 4 — кривая ДСК в квазизакрытой системе.

**Данные ТГ и ДСК экзотермического разложения удобрения 22:11:11
с различным M при скорости нагрева $10 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$**

M	Тип системы	$T_0, ^\circ\text{C}$	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$	$T_f, ^\circ\text{C}$	$-\Delta H, \text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$	$\Delta m, \%\text{мас.}$
≈ 1	Открытая	195,7	220,9	232,5	601,2	62,6
	Квазизакрытая	214,8	230,7	238,2	893,8	61,1
$\approx 1,7$	Открытая	193,4	220,4	233,0	501,6	55,8
	Квазизакрытая	220,6	231,6	239,8	820,6	51,0

Анализ экспериментальных данных по разложению образцов при β от 2 до $10 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ с использованием дифференциального изоконверсионного метода Фридмана, основанного на выражении [131]:

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E}{R(T+273)}, \quad (4.1.2)$$

позволил определить зависимость скорости экзотермического разложения от глубины разложения в изотермических условиях для обоих типов систем (рис. 4.1.8) [132].

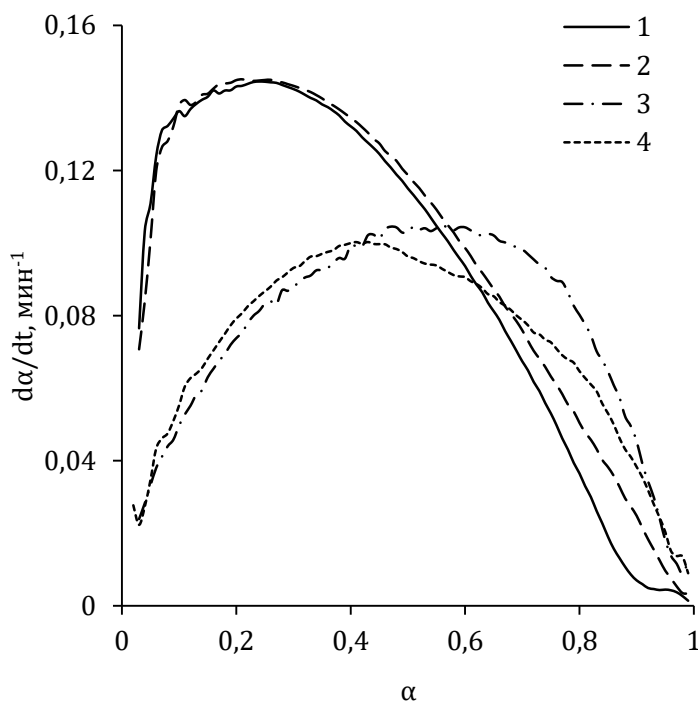


Рис. 4.1.8

Зависимость скорости $d\alpha/dt$ экзотермического разложения удобрения марки 22:11:11 от степени разложения α при 200°C с помощью метода Фридмана:

- 1 — образец с $M \approx 1$ в открытой системе; 2 — образец с $M \approx 1,7$ в открытой системе;
 3 — образец с $M \approx 1$ в квазизакрытой системе;
 4 — образец с $M \approx 1,7$ в квазизакрытой системе.

Наиболее высокая скорость разложения наблюдается в открытой системе. В обоих случаях кривые скорости практически одинаковы. В начале разложения скорость за счет самоускорения быстро увеличивается, достигая максимального значения, и далее быстро снижается практически до полного прекращения разложения. Разложение в квазизакрытой системе имеет более низкую скорость для обоих образцов до определенной глубины реакции. После прекращения самоускорения скорость постепенно снижается. При определенном значении α скорость разложения в квазизакрытой становится выше, чем в открытой системе. Разложение образца с $M \approx 1,7$ в квазизакрытой системе начинается с небольшого снижения скорости, однако затем возрастает и далее вновь снижается.

При разложении в открытой системе газообразные продукты диссоциации, а также термораспада ДГФА и МГФА удаляются из реакционной системы, не оказывая влияния на последующий ход процесса. Частичное протекание реакций с образованием H_3PO_4 могут способствовать дополнительному накоплению HNO_3 в системе. В результате этого, а также из-за высокого содержания хлорид-аниона в исходном веществе, образец начинает разлагаться с интенсивным самоускорением. Однако из-за того, что образующиеся хлорсодержащие газовые соединения и молекулы азотной кислоты легко удаляются из системы, процесс самоускорения быстро прекращается и скорость разложения постепенно снижается. Более низкое содержание НА в образце $M \approx 1,7$ по сравнению с образцом с $M \approx 1$ не оказывает значительного влияния на скорость разложения, однако оно оказывает влияние на количество выделяющегося тепла, которое в случае образца с $M \approx 1,7$ оказывается ниже.

В квазизакрытой системе из-за ограничения отвода газообразных соединений образующийся NH_3 продолжает контактировать с конденсированной фазой, снижая как скорость разложения, так и самоускорение. В результате степень разложения, при которой скорость процесса достигает своего максимального значения, смещается до более высоких значений по сравнению с открытой системой. Хлорсодержащие соединения также не сразу удаляются из системы, продолжая контактировать с конденсированной фазой, однако их присутствие не приводит к резкому увеличению скорости процесса из-за того, что их влияние частично нивелируется ранее образовавшимся NH_3 . Однако, как видно из данных ДСК, это способствует значительному выделению тепла. Более высокое содержание МГФА в образце с $M \approx 1,7$ в результате его термораспада способствует более высокому содержанию NH_3 в газообразных продуктах разложения, в результате чего скорость в начальный момент разложения снижается, а затем появляется самоускорение. Также это способствует тому, что максимальная скорость достигается при более низкой степени разложения, чем для образца с $M \approx 1$. Как и в случае с открытой системой, в собственной атмосфере для образца с $M \approx 1,7$ в результате экзотермического разложения выделяется меньше тепла, чем для образца с $M \approx 1$.

Таким образом, влияние собственной атмосферы проявляется с двух сторон. С одной стороны, в присутствии газообразных продуктов наблюдается более низкая скорость разложения до около половины глубины разложения образца. С другой стороны, в собственной атмосфере происходит значительное увеличение количества выделяющегося тепла.

Присутствие других промоторов в составе NPK-удобрения также может оказывать заметное влияние на экзотермический процесс разложения. Увеличение содержания меди в составе удобрения марки 15:10:20⁴ приводит к увеличению ее

⁴ Для получения удобрения использовали ЭФК, НА, сульфат аммония, хлорид калия (концентрат минеральный «Сильвин») и пентагидрат сульфата меди. ЭФК аммонизировали в реакторе, оборудованном перемешивающим устройством. В полученную пульпу вводили остальные компоненты. В результате были получены образцы с $M \approx 1,0$ и $M \approx 1,7$ и содержанием меди в интервале 0–0,46%мас.

роли в экзотермическом процессе разложения (табл. 4.1.4), о чем свидетельствует рост количества выделившегося тепла и снижение температуры вершины пика на кривых ДСК, измеренных при скорости нагрева $10 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ (рис. 4.1.9 и 4.1.10)⁵. В то же время это влияние не настолько значительно, как показано в работе [87]. Это позволяет говорить о том, что в процессе разложения участвует только часть меди, которая смогла раствориться в плаве. Соли CuHPO_4 и CuNH_4PO_4 не растворимы в воде. На начальной стадии разложения образующаяся азотная кислота расходуется на взаимодействие с соединениями меди, растворяя их и повышая концентрацию катионов Cu^{2+} в расплаве. Об этом также свидетельствует смещение температуры начала разложения до более высоких значений. При дальнейшем нагреве накопление азотной кислоты происходит быстрее, что приводит к увеличению самоускорения разложения. Часть перешедшей в расплав меди дополнительно ускоряет реакцию, в результате чего общий процесс завершается раньше. Это приводит к тому, что температура вершины пика и его конца имеют более низкие значения по сравнению с контрольными образцами.

Сопоставление данных между образцами с $M \approx 1,0$ и $M \approx 1,7$ позволяет увидеть, что при одинаковом содержании меди увеличение количества выделяющегося тепла по сравнению с контрольным образцом выше при более низкой степени нейтрализации. Наиболее вероятно, это связано с более высоким содержанием нитратного азота в таких образцах. Высокая норма вводимого НА приводит к образованию большего количества азотной кислоты в результате диссоциации НА, которая, в свою очередь, способствует увеличению перехода катионов Cu^{2+} в плав, усиливая экзотермический эффект разложения.

Таблица 4.1.4

**Основные характеристики процесса экзотермического разложения
НРК-удобрения марки 15:10:20 с различным содержанием меди
на основании анализа кривых ТГ и ДСК**

M	$\omega(\text{Cu}), \text{ \%масс.}$	$T_0, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$T_f, ^\circ\text{C}$	$-\Delta H, \text{ Дж/г}$	$\Delta m, \text{ \%масс.}$
≈ 1	0	213,2	231,0	240,0	338,2	24,57
	0,14	217,1	227,6	234,9	462,3	25,68
	0,31	216,9	226,8	233,8	463,5	25,95
	0,46	216,9	226,2	233,1	484,6	26,36
$\approx 1,7$	0	205,6	228,3	238,4	214,8	16,99
	0,15	208,2	224,8	233,3	279,5	17,12
	0,29	210,7	225,9	234,0	314,0	18,26
	0,44	212,2	226,3	234,2	320,6	18,40

⁵ ТГ- и ДСК-измерения проводили в потоке газообразного азота ($70 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$) при скорости нагрева $10 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ в интервале температур $20\text{--}250^\circ\text{C}$. Для измерений использовали стандартные корундовые ($V = 85 \text{ мм}^3$, $d = 6,8 \text{ мм}$), завальцованные крышкой с отверстием, и держатель образца типа S (Pt — 10% Pt/Rh). В качестве эталона использовали пустой тигель.

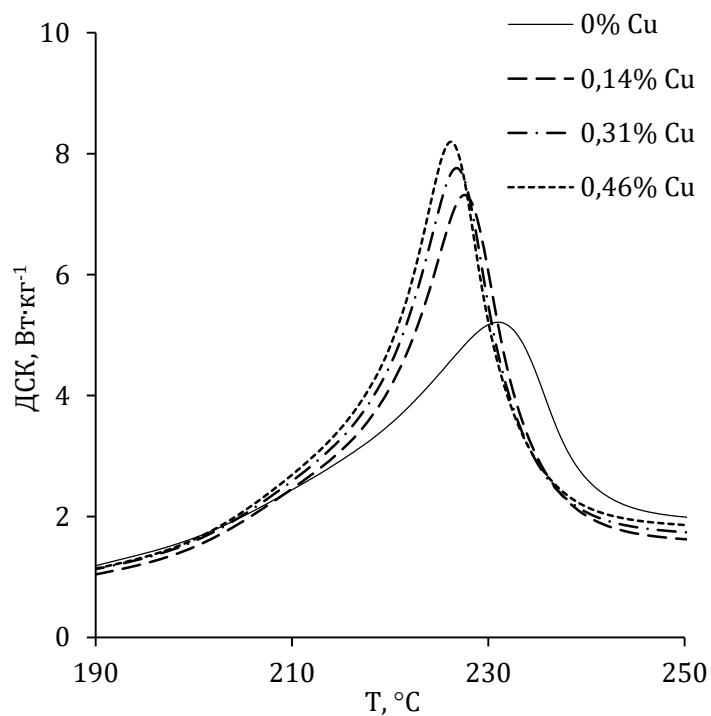


Рис. 4.1.9

Кривые ДСК разложения удобрения марки 15:10:20 с $M \approx 1$ при различном содержании меди

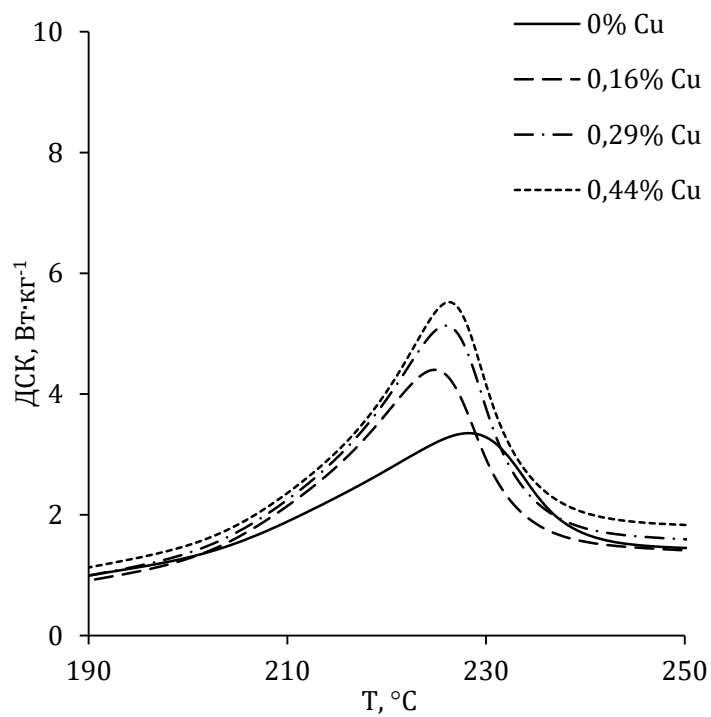


Рис. 4.1.10

Кривые ДСК разложения удобрения марки 15:10:20 с $M \approx 1,7$ при различном содержании меди

4.1.2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Изотермические гравиметрические измерения (рис. 4.1.11), проведенные с более крупными навесками для удобрения марки 22:11:11 [22, 133], также показали, что процесс разложения осуществляется в несколько стадий и более интенсивно для образца с более низкой глубиной нейтрализации фосфорной кислоты.

На рисунках 4.1.12 и 4.1.13 представлены результаты РФА для исходных образцов и продуктов их термического разложения [134].

Кривые разложения обоих образцов можно условно разделить на несколько участков в зависимости от интенсивности разложения.

На начальном участке потеря массы очень мала. При этом происходит удаление гигроскопической влаги, плавление и разложение $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ с образованием NH_3 , а также частичное удаление наиболее летучих примесных соединений, в частности, содержащих фтор. На этом участке образец с $M \approx 1,7$ разлагается значительно и с большей скоростью, так как имеет в своем составе высокое содержание $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Однако из-за своей низкой термической устойчивости уже через 60 мин на полученных рентгенограммах дифракционные максимумы, характерные для $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, отсутствуют.

Второй участок является переходным к более интенсивному разложению. Здесь начинается ускоренное хлорид-анионами разложение НА. Однако количество выделяемого тепла оказывается недостаточным для инициирования самоускорения. Для образца с $M \approx 1,7$ этот участок, как и предыдущий, является более продолжительным по сравнению с образцом с $M \approx 1$. К моменту начала второй стадии фазовый состав образца с $M \approx 1$ остается без изменений, тогда как на рентгенограмме образца с $M \approx 1,7$ появляются дифракционные максимумы $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{KNO}_3$ вследствие частичного полиморфного превращения из $(\text{NH}_4, \text{K})\text{NO}_3$.

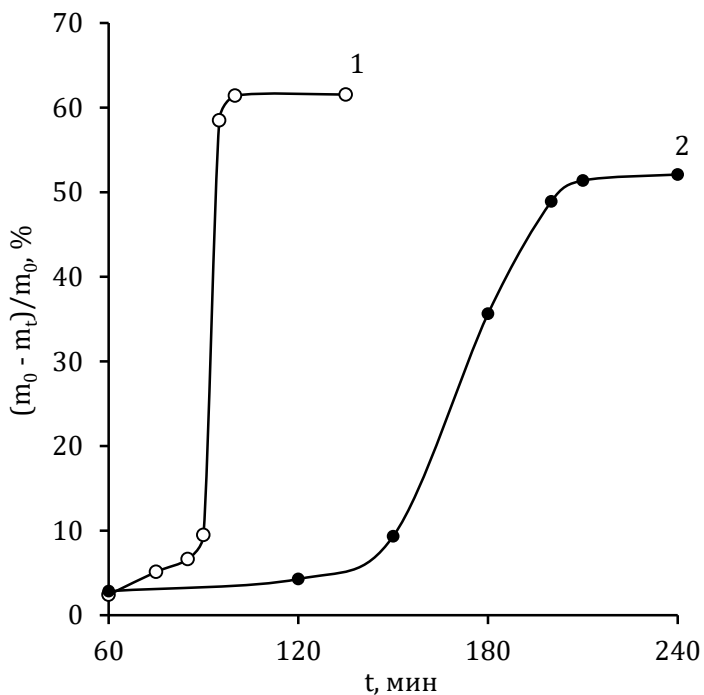


Рис. 4.1.11

Зависимость степени разложения $(m_0 - m_t)/m_0$ от времени t образцов марки 22:11:11 при 180°C:

1 — образец с $M \approx 1$; 2 — образец с $M \approx 1,7$; m_0 — масса исходного образца;
 m_t — масса образца после разложения за время t .

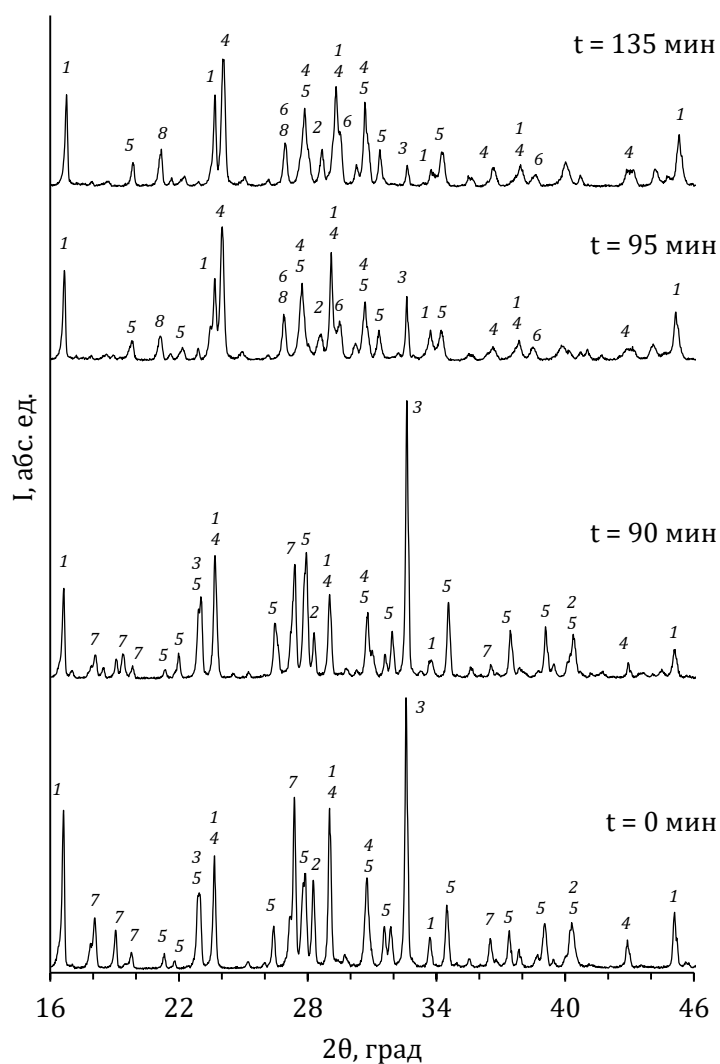


Рис. 4.1.12

Рентгенограммы удобрения марки 22:11:11 с $M \approx 1$
и продуктов его термического разложения за время t при 180°C :
1 — $(\text{NH}_4\text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$; 2 — KCl ; 3 — NH_4Cl ; 4 — $(\text{NH}_4\text{K})_2\text{SO}_4$; 5 — $(\text{NH}_4\text{K})\text{NO}_3$;
6 — $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{KNO}_3$; 7 — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{KNO}_3$; 8 — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$;
 2θ — угол Брэгга.

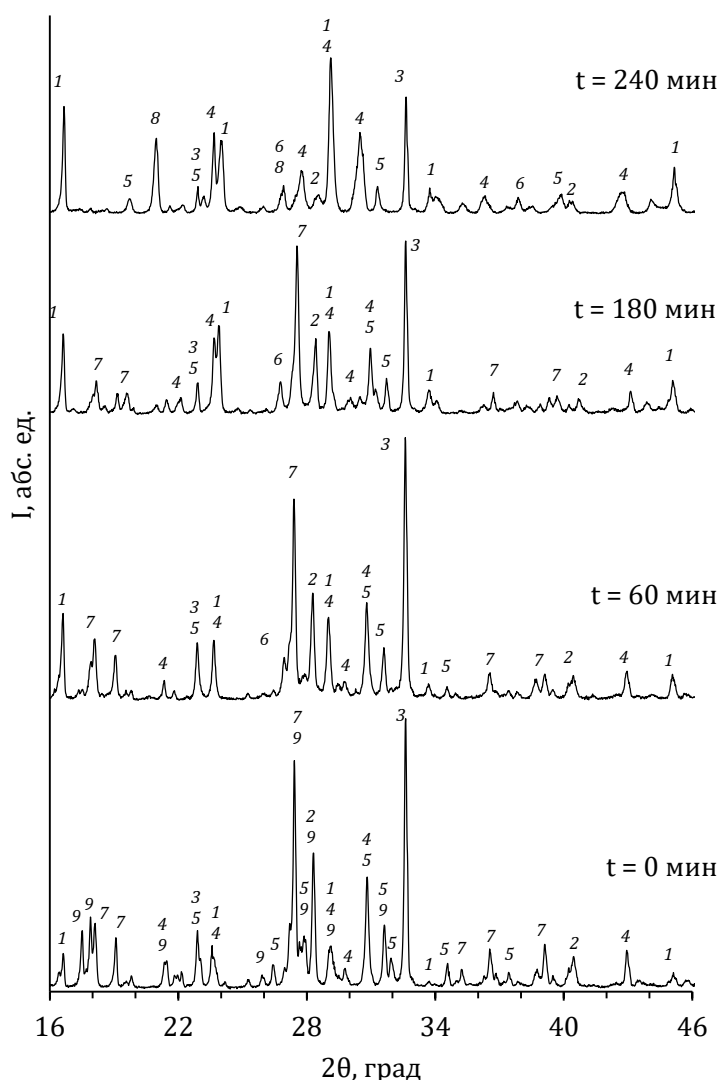


Рис. 4.1.13

Рентгенограммы удобрения марки 22:11:11 с $M \approx 1,7$

и продуктов его термического разложения за время t при 180°C :

1 — $(\text{NH}_4\text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$; 2 — KCl ; 3 — NH_4Cl ; 4 — $(\text{NH}_4\text{K})_2\text{SO}_4$; 5 — $(\text{NH}_4\text{K})\text{NO}_3$; 6 — $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{KNO}_3$;
7 — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{KNO}_3$; 8 — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$; 9 — $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

2θ — угол Брэгга.

На следующем участке количество тепла, выделяемого в результате разложения, оказывается уже достаточным для инициирования самоускорения. Это приводит к более интенсивному разложению образца с большой потерей массы и выделению в окружающую среду значительного количества тепла. На этой стадии происходит выделение в газовую фазу аммиака, оксидов азота, соединений хлора и фтора. Образец с $M \approx 1$ разлагается значительно интенсивнее образца с $M \approx 1,7$, с намного большей потерей массы и более интенсивным выделением в газовую фазу указанных соединений. В процессе самоускорения в обоих образцах частично происходит полиморфное превращение $(\text{NH}_4\text{K})\text{NO}_3$ в $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{KNO}_3$ и полное разложение тройной соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{KNO}_3$. Стоит также отметить, что на рентгенограммах конечных продуктов разложение обоих образцов имеют дифракционные максимумы, характерные для двойной соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$. Можно предположить, что образование $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ происходит в результате медленного охлаждения образца до комнатной температуры. Соединения калия, обладая низкой растворимостью, в процессе

охлаждения выпадают в осадок, в результате чего их содержание в жидкой фазе значительно снижается, что и приводит к образованию $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$.

При разложении концентрация реагирующих веществ в образцах постепенно снижается и вскоре разложение прекращается. В дальнейшем масса образцов практически не изменяется, несмотря на то, что и НА, и хлор все еще присутствуют в образцах. Однако их количества недостаточно для продолжения разложения. $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в течение всего процесса остаются в составе образцов, и их высокое содержание в продуктах разложения является основной причиной завершения реакций.

Исследования также позволили определить выделение в газовую фазу соединений хлора, фтора, аммиачного и нитратного азота (рис. 4.1.14 и 4.1.15) путем определения изменения их содержания в твердых продуктах разложения [22, 133]. Величину перехода элемента в газовую фазу оценивали с помощью уравнения:

$$\eta = \frac{\omega_0 m_0 - \omega_t m_t}{m_0}, \quad (4.1.3)$$

где η — количество элемента (хлор, фтор, аммиачный и нитратный азот), выделяющегося в газовую фазу, отнесенное к единице массы исходного образца; ω_0 — массовое содержание элемента в исходном образце; m_0 — масса исходного образца; ω_t — массовое содержание элемента в образце после разложения за время t ; m_t — масса образца после разложения за время t .

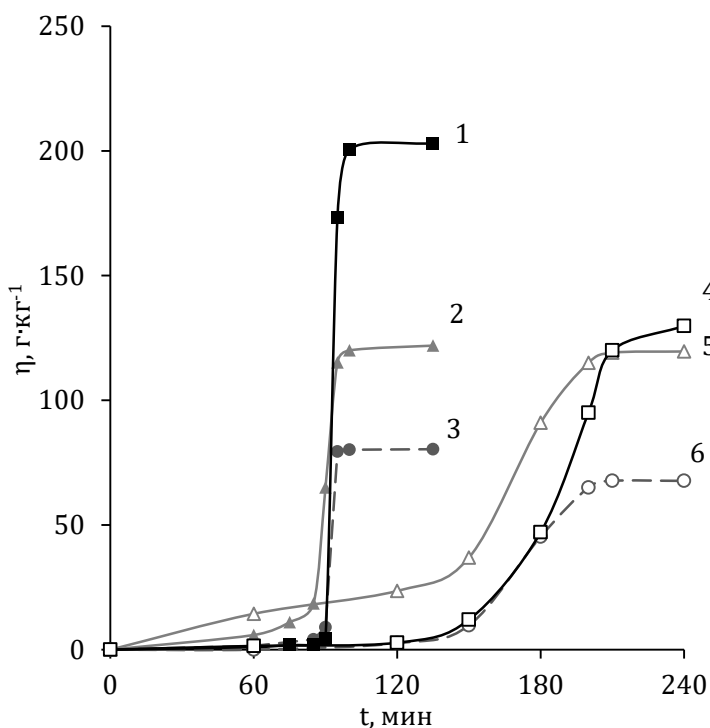


Рис. 4.1.14

Выделение хлора, аммиачного и нитратного азота в газовую фазу η при термическом разложении удобрения марки 22:11:11 с различным значением M при температуре 180°C в зависимости от времени t ; образец с $M \approx 1$: кривые: 1 — хлор; 2 — аммиачный азот; 3 — нитратный азот; образец с $M \approx 1,7$: кривые: 4 — хлор; 5 — аммиачный азот; 6 — нитратный азот.

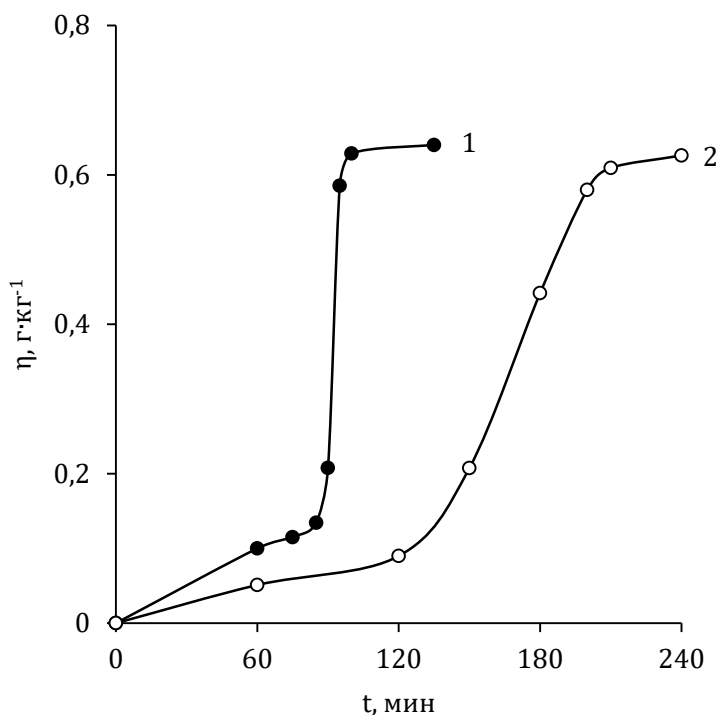


Рис. 4.1.15

Выделение фтора в газовую фазу η при термическом разложении удобрения марки 22:11:11 с $M \approx 1$ (кривая 1) и с $M \approx 1,7$ (кривая 2) при температуре 180°C в зависимости от времени t

Стоит также отметить, что максимальное количество фтора, выделяющегося в газовую фазу, приблизительно равно для обоих образцов. Это связано с тем, что фтор в обоих образцах согласно [135] присутствует в виде соединений $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, NH_4F , $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, $\text{KNO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ и других, разложение которых зависит только от температуры процесса. Более высокая интенсивность выделения фтора для образца с $M \approx 1$ связана с более интенсивным экзотермическим разложением данного образца.

4.1.3. МИКРОКАЛОРИМЕТРИЯ

На рисунках 4.1.16 и 4.1.17 представлены кривые зависимости скорости тепловыделения от времени при термическом разложении удобрения марки 22:11:11 с $M \approx 1$ и с $M \approx 1,7$ соответственно. Исследования выполнялись с помощью микрокалориметрии для закрытой системы в изотермических условиях [22, 136].

На рисунке 4.1.18 представлены температурные зависимости начальных скоростей тепловыделения при термическом разложении в аррениусовых координатах. Для сравнения приведена также температурная зависимость начальных скоростей тепловыделения при термическом разложении НА [58].

Полученные уравнения зависимости $(dQ/dt)_{t=0}$ от температуры имеют следующий вид:

для образца с $M \approx 1,7$

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{t=0} = 10^{14,7} \exp\left(-\frac{17,2 \cdot 10^3}{T + 273}\right), \quad (4.1.4)$$

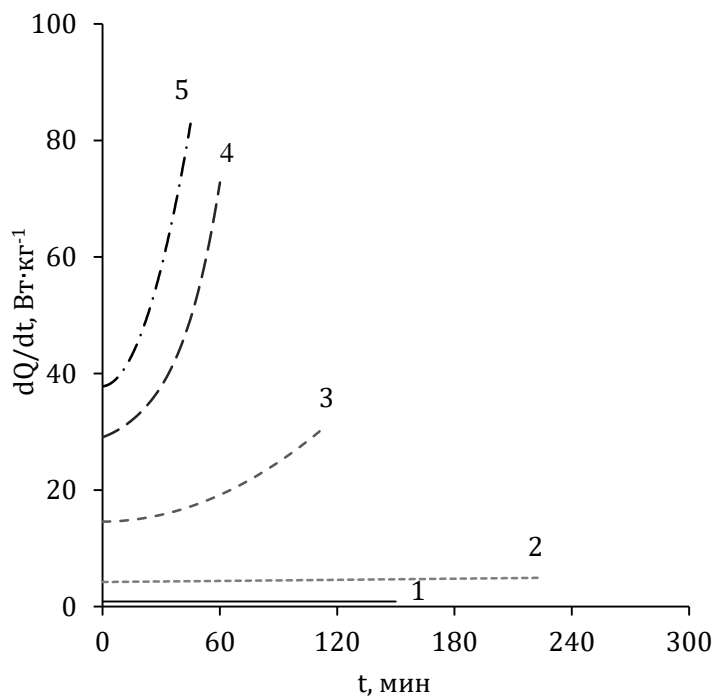


Рис. 4.1.16

Зависимость скорости тепловыделения dQ/dt от времени t
удобрения марки 22:11:11 с $M \approx 1$:
1 — 183,5°C; 2 — 198,6°C; 3 — 210,5°C; 4 — 219°C; 5 — 222°C.

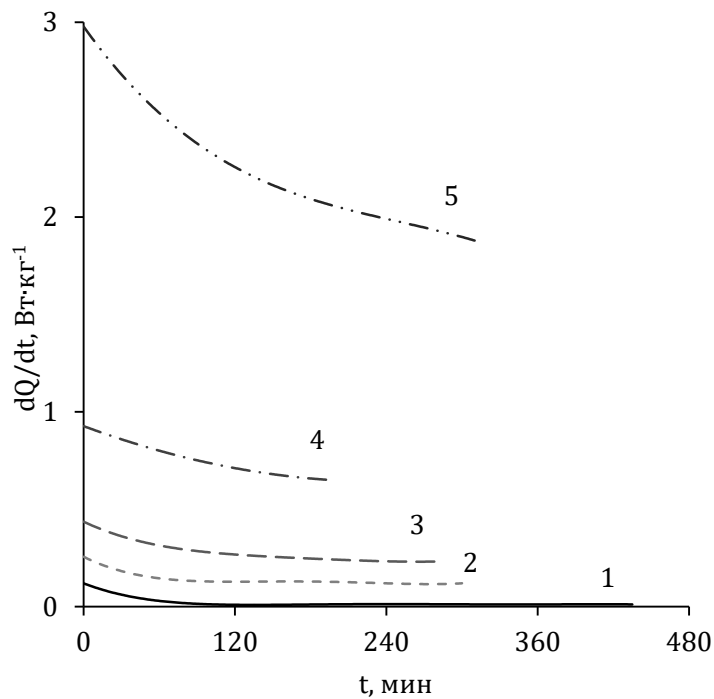


Рис. 4.1.17

Зависимость скорости тепловыделения dQ/dt от времени t
удобрения марки 22:11:11 с $M \approx 1,7$:
1 — 183,5°C; 2 — 210,5°C; 3 — 222°C; 4 — 232,2°C; 5 — 245,9°C.

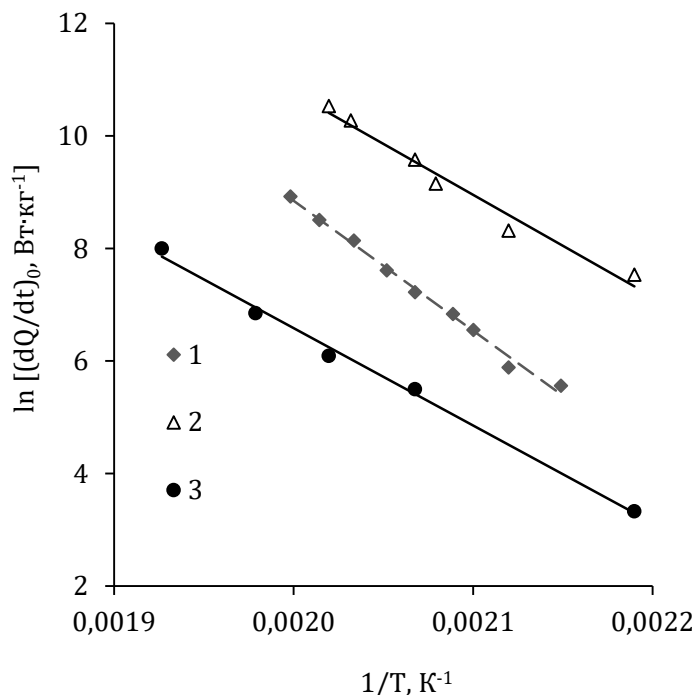


Рис. 4.1.18

Зависимость начальной скорости тепловыделения $(dQ/dt)_{t=0}$ от температуры T в координатах Аррениуса:

1 — НА; 2 — удобрение марки 22:11:11 с $M \approx 1$; 3 — удобрение марки 22:11:11 с $M \approx 1,7$.

для образца с $M \approx 1$

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{t=0} = 10^{21,7} \exp\left(-\frac{22,3 \cdot 10^3}{T + 273}\right). \quad (4.1.5)$$

Из представленных на рисунках 4.1.16, 4.1.17 и 4.1.18 зависимостей видно, что начальная скорость тепловыделения образца с $M \approx 1$ по сравнению с образцом с $M \approx 1,7$ в среднем на 1–2 порядка выше. При этом начальная скорость тепловыделения образца с $M \approx 1$ значительно превосходит начальную скорость тепловыделения НА, в то время как для образца с $M \approx 1,7$ наблюдается обратное.

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

Расчет адиабатического периода индукции является самым простым и доступным способом оценки возможности теплового взрыва для какого-либо конкретного состава. При полном отсутствии отвода тепла (адиабатические условия) и при достаточно высокой теплоте процесса тепловой взрыв будет происходить всегда, причем

степень превращения в рассматриваемой реакции за время индукционного периода будет очень небольшая, все тепло идет на нагрев вещества. Так как нет отвода тепла, адиабатический период индукции не зависит от массы образца и условий теплоотвода, он является характеристикой рассматриваемого вещества или смеси веществ. Из-за слабого влияния ускорения процесса в теории теплового взрыва получено строгое количественное уравнение для расчета адиабатического периода индукции только для реакции нулевого порядка и считается, что изменения скорости реакции на последующих стадиях уже очень мало изменяют адиабатический период индукции [137]:

$$\tau = \frac{c_p R (T + 273)^2}{Q_0 k E} \exp\left(\frac{E}{R(T + 273)}\right), \quad (4.1.6)$$

где Q_0 — полная теплота процесса.

При $\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{t=0} = Q_0 k \cdot \exp\left(\frac{E}{R(T + 273)}\right)$ уравнение (4.1.6) принимает вид:

$$\tau = \frac{c_p R (T + 273)^2}{E \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{t=0}}. \quad (4.1.7)$$

Значения теплоемкостей принимались из [12, 138]. Полученные значения величин τ приведены в таблице 4.1.5. При одинаковой начальной температуре τ можно рассматривать как характеристику относительной взрывоопасности вещества. Адиабатические периоды индукции теплового взрыва удобрения с $M \approx 1,7$ больше соответствующих величин для НА, а для удобрения с $M \approx 1$ примерно на порядок меньше, что свидетельствует о потенциальной опасности теплового самовоспламенения данного образца при проведении технологических операций с ним при высоких температурах.

Таблица 4.1.5

Адиабатические периоды индукции взрыва τ удобрения марки 22:11:11 с различным M и нитрата аммония при различных температурах T

T, °C	τ , ч		
	22:11:11 с $M \approx 1$	22:11:11 с $M \approx 1,7$	НА
200	1,50	94,64	11,38
205	0,97	68,04	7,00
210	0,63	49,29	4,35
215	0,42	35,97	2,73
220	0,28	26,45	1,73
225	0,19	15,58	1,11
230	0,13	14,59	0,72
235	0,09	10,94	0,47

Рассмотренные примеры НРК-удобрений показывают, насколько изменение в фазовом составе, норме введения исходных компонентов, добавление микроэлементов переходных металлов, а также степени ограничения реакционного пространства могут оказывать влияние на кинетику разложения, а также на интенсивность

выделения различных газообразных соединений в газовую фазу. Разумеется, ассортимент выпускаемых промышленностью марок далеко не ограничивается представленными здесь, однако приведенные результаты показывают, насколько значительное влияние могут оказывать изменения состава удобрения на процесс разложения.

4.2. МАКРОКОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Для процессов разложения удобрений при нагревании в макроколичественных экспериментах химический и фазовый состав играет менее значимую роль, чем в микроколичественных экспериментах. При разложении больших объемов гранулированных образцов удобрений появляются температурные и тепловые градиенты, осложняются теплоотвод и удаление газообразных продуктов разложения из зоны реакции. Эти показатели зависят в свою очередь от ряда других параметров, таких как условие проведение эксперимента, гранулометрический состав, степень неоднородности распределения исходных компонентов, вид используемого сырья, способ его переработки, технология получения удобрения и ряда других. Отличительной особенностью разложения больших объемов удобрений является возможность протекания СПР, которое также называют сигарообразным горением.

4.2.1. САМОПОДДЕРЖИВАЮЩЕЕСЯ РАЗЛОЖЕНИЕ

СПР — это медленное позонное самораспространяющееся разложение удобрения от локальных инициирующих источников зажигания, продолжающееся даже после их отключения [139].

СПР начинается вследствие местного перегрева, достаточного для возбуждения реакции, и может быть инициировано самонагревом или внешним источником тепла. Самонагревом называется явление, при котором температура в материале поднимается из-за тепла, выделяемого каким-либо процессом, происходящим внутри материала. Если это тепло не может быть рассеяно в окружающую среду со скоростью, превышающую его образование, то произойдет бесконтрольный тепловой нагрев. Самонагреву удобрений способствует ситуация, когда большое количество материала остается в покое в течение длительного времени (например, при хранении навалом или при транспортировке). Внешними источниками тепла могут служить, например, искры от сварки, электрические лампы, осветительные приборы, открытое пламя, нагревательные стенки от двигателя машины. Чем выше температура источника, тем меньше требуется его размера и количества для инициирования СПР. Температура в зоне инициирования обычно составляет 125–135°C и соответствует температуре кипения плава удобрения. Ширина этой зоны обычно составляет 2 см, но в некоторых случаях может достигать 8–10 см. После быстрого повышения температуры следует экзотермическая стадия. Градиент температуры составляет около 100°C·мм⁻¹ по направлению к фронту горения. Тепло, выделяющееся в результате реакции разложения, с помощью теплопроводности и конвекции передается близлежащей, еще неразложившейся части удобрения, в которой также осуществляется нагрев и инициирование разложения. При СПР наблюдается фронт химического превращения — относительно узкая зона, в которой происходит интенсивная химическая реакция, распространяющаяся с некоторой скоростью по веществу, находящемуся при температуре окружающей среды [128, 130, 139–141].

СПР отличается от термического разложения удобрения. Термическое разложение охватывает всю массу удобрения только в том случае, если все разлагающееся вещество находится при одинаковой температуре. Причем не каждое удобрение, способное к термическому разложению, склонно к СПР. Термическому разложению

предшествует индукционный период, при котором происходит накопление необходимого количества тепла в материале. Продолжительность индукционного периода уменьшается с увеличением температуры [139]. И термическое разложение, и СПР происходят без пламени (за исключением процессов, протекающих в тонком слое или возгорания пыли при высоких температурах) и сопровождаются выделением белого, серого или бурого дыма, содержащего токсичные газы. Фронт реакции при СПР продвигается клином, вершина которого определяется ростом температуры удобрения. Температура фронта СПР возрастает со скоростью горения, которая в свою очередь зависит от количества разлагаемого материала. Взаимосвязь между температурой фронта горения и линейной скоростью горения показана на рисунке 4.2.1 [141], из которого видно, что минимальная скорость горения составляет $0,50\text{--}0,67\text{ мм}\cdot\text{мин}^{-1}$. При более низкой скорости горения температура фронта снизится ниже 200°C , а скорость разложения станет слишком низкой, чтобы выдерживать тепловые требования для движения фронта.

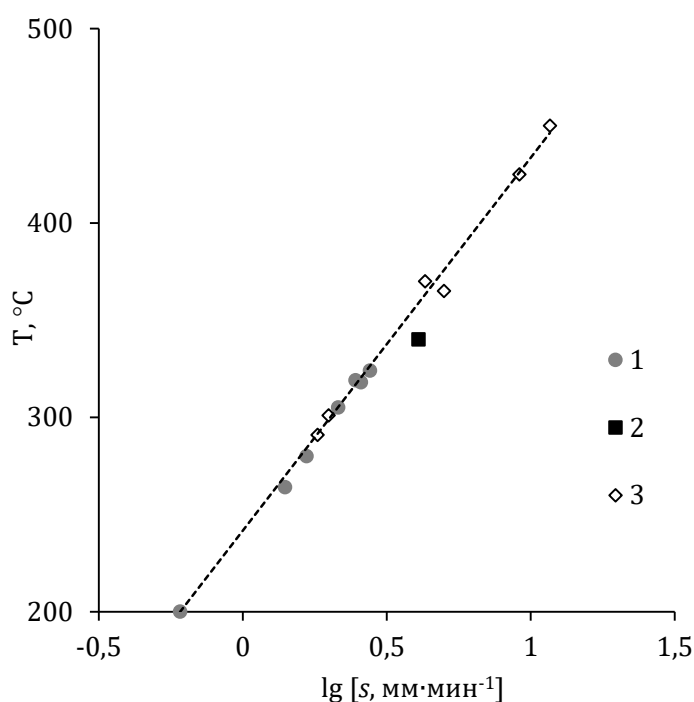


Рис. 4.2.1

Зависимость температуры фронта горения от линейной скорости горения:
 1 — НПК-удобрения на основе нейтрализации аммиаком ЭФК; 2 — НК-удобрение;
 3 — НПК-удобрения на основе фосфатов кальция.

Возгорание начинается в месте соприкосновения удобрения с тепловым источником в результате возникновения термического разложения. После разложения удобрения образуется твердый остаток, представляющий собой сцементированную массу. Если разложение прекратилось на небольшом расстоянии от источника зажигания, неразложившаяся часть удобрения останется без изменения, и вещество не теряет своей сыпучести [139].

Для возникновения СПР необходимо соблюдение следующих условий [139]:

- 1) присутствие в удобрении НА и соединений, промотирующих его разложение (например, хлорсодержащие соединения или соли переходных металлов в растворимой форме);
- 2) присутствие всех реагирующих компонентов в узкой зоне (например, в одной грануле);

3) наличие достаточного количества твердой матрицы (скелета), присутствующей в составе удобрения или образующейся в процессе СПР, которая передает тепло соседним слоям. От матрицы зависит то, с какой скоростью протекает СПР. Образование матрицы может происходить в присутствии большого количества хлорида калия, водонерастворимых фосфатов и сульфатов, инертных веществ, которые вводят в состав удобрений в виде балласта (например, песок или доменный шлак металлургических производств);

4) обеспечивается достаточно высокая теплота реакции разложения, хорошая теплопроводность материала и плохой отвод тепла от материала.

В межгранульном пространстве больших объемов удобрений имеются возможности для протекания реакций между газообразными соединениями и исходным материалом и его конденсированными продуктами разложения. В работе [141] представлены результаты исследования направления потока и скорости газообразных продуктов на параметры СПР для NPK-удобрения марки 16:8:25, полученной на основе нейтрализации аммиаком ЭФК. Результаты исследования, проведенные в цилиндрической стеклянной трубе, показаны в таблице 4.2.1.

Таблица 4.2.1

Влияние направления потока газообразных продуктов разложения на параметры СПР для NPK-удобрения марки 16:8:25, полученной на основе нейтрализации аммиаком ЭФК

Условия газового потока	s , мм·мин ⁻¹	Глубина конвекцион- ной зоны, мм	Темпера- тура фронта, °С	Темпера- тура газов, °С
Отверстия для отвода газов закрыты	2,50	17,5	300	430
Направление движения газа противоположно движению фронта горения:				
• только газы разложения	2,53	7,6	340	435
• дополнительная продувка N ₂ с линейной скоростью 6,12 мм·мин ⁻¹	2,38	2,4	300	422
• дополнительная продувка N ₂ с линейной скоростью 7,62 мм·мин ⁻¹	2,45	3,7	320	435
• дополнительная продувка N ₂ с линейной скоростью 8,23 мм·мин ⁻¹	2,45	2,5	300	418
Направление движения газа совпадает с движением фронта горения:				
• только газы разложения	5,07	71	320	385
• дополнительная продувка N ₂ с линейной скоростью 3,07 мм·мин ⁻¹	5,37	91	более 280	464
• дополнительная продувка N ₂ с линейной скоростью 6,12 мм·мин ⁻¹	4,73	48	325	422
• дополнительная продувка N ₂ с линейной скоростью 9,13 мм·мин ⁻¹	5,58	33	более 280	405

Линейная скорость фронта разложения возрастает почти в два раза, если направление потока образующихся газов совпадает с направлением фронта горения по сравнению с тем, когда движение газа осуществляется в обратную сторону или с тем, когда вовсе не покидает зону горения. Глубина конвекционной зоны горения также сильно зависит от направления потока газа и сильно возрастает при

одинаковых направлениях. Однако температура фронта СПР и температура газов практически не изменяются. Дополнительная продувка азотом не оказывает существенного влияния на скорость горения, температуру фронта и газов, но снижает глубину конвекционной зоны, особенно когда направления потоков совпадают.

Гранулометрический состав удобрения незначительно влияет на параметры СПР (табл. 4.2.2) [141]. Наиболее значительные различия наблюдаются для пыли, из которых видна важность ее уплотнения.

Таблица 4.2.2

Влияние размера гранул и частиц пыли на параметры СПР для NPK-удобрения марки 16:8:25, полученной на основе нейтрализации аммиаком ЭФК

Размер гранул и частиц пыли, мм	s , мм·мин ⁻¹	w , г·см ⁻² ·мин ⁻¹
3,4–4,0	1,95	0,197
2,4–3,4	2,27	0,208
1,68–2,40	2,35	0,218
1,20–1,68	2,63	0,250
0,85–1,20	2,12	0,210
0,60–0,85	2,20	0,225
0,42–0,85	2,87	0,248
0,30–0,42	1,90	0,173
Пыль (менее 0,30)	3,23	0,270
Пыль (менее 0,42), сильно уплотнена	2,82	0,285
Пыль (менее 0,42), слегка уплотнена	4,40	0,390

Смеси НА и хлорида калия демонстрируют склонность к СПР при соотношении компонентов, близком к стехиометрическому. Скорости горения при этом низкие, но при избытке KCl температура фронта может достигать 500–600°C. В гранулированных образцах отсутствие непрореагировавшего НА не ограничивает СПР, а эксперименты для НК-удобрений, полученных из KNO₃ и NH₄Cl, показали практически аналогичные результаты. Хлорид калия в смеси с НА обеспечивает подходящую твердую матрицу для горения, но структура такой матрицы не прочная и поэтому смеси НА — KCl не демонстрируют устойчивого СПР. Однако введение инертных компонентов может радикально изменить ситуацию, добавляя прочность матрице. Например, для смеси 30%мас. кизельгура, 55%мас. НА и 15%мас. хлорида калия скорость горения составляет 25 мм·мин⁻¹.

Для NPK-удобрений, полученных из фосфатов аммония, НА и хлорида калия максимальная скорость горения составляет 2,5 мм·мин⁻¹. Величина M от 1 до 2 обычно не оказывает существенного влияния на склонность удобрения к СПР [141]. На рисунке 4.2.2 показана тройная диаграмма влияния состава таких NPK-удобрений на склонность к СПР. Составы, находящиеся в области за пределами контура 3, не способны гореть.

Добавление сульфата аммония к удобрениям увеличивает их способность к СПР [141]. Например, для смеси 67%мас. НА — 33%мас. хлорид калия скорость горения составляет 0,5–0,67 мм·мин⁻¹, для смеси 55%мас. НА — 28%мас. хлорид калия — 17%мас. сульфат аммония она возрастает до 2,5 мм·мин⁻¹. Для смеси 26%мас. НА — 43%мас. хлорид калия — 31%мас. сульфат аммония скорость горения уже варьируется от 4,2 до 15 мм·мин⁻¹.

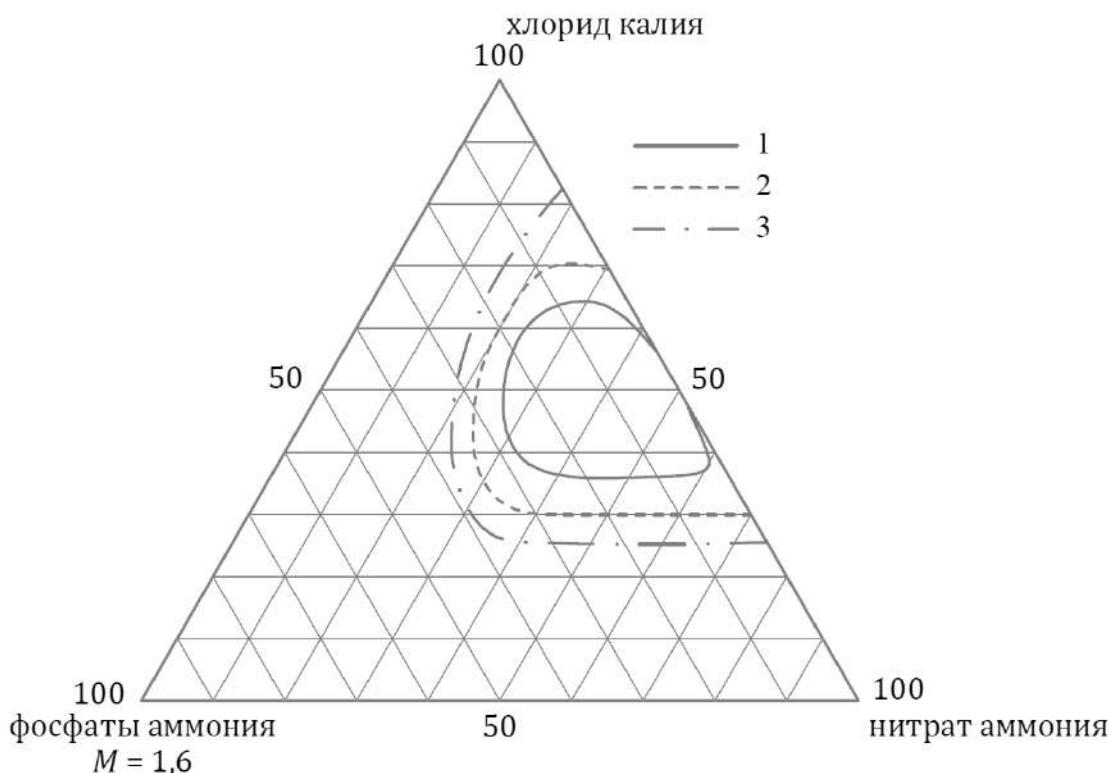


Рис. 4.2.2

Тройная диаграмма для NPK-удобрений, полученных из НА, фосфатов аммония (при $M = 1,6$) и хлорид калия, для определения способности к СПР:

- 1 — контур горения со скоростью $1 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$;
- 2 — контур способности горения при нормальной температуре окружающей среды;
- 3 — контур способности горения при 85°C .

Добавление сульфата аммония к NPK-удобрениям, полученным на основе нейтрализации аммиаком ЭФК, увеличивает их склонность к СПР. Такое поведение может быть результатом конверсии $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с KCl с образованием K_2SO_4 , способствующей образованию более прочной матрицы.

Наиболее легкое инициирование удобрений и наиболее высокие скорости горения наблюдаются в присутствии фосфатов кальция и фосфатного сырья [141]. Смесь, содержащая 31%мас. НА, 70%мас. хлорида калия и 54%мас. фосфатного сырья, горит со скоростью $9,7 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$. Горение таких удобрений возможно и при 1%мас. KCl .

Сравнительную способность удобрений, полученных различными способами, из различных видов фосфатного сырья и с различной степенью удаления основных примесей и балластных соединений, к протеканию СПР можно оценить путем сопоставления результатов, полученных в работах [142, 143].

Испытания NPK-удобрения марки 11:11:11, полученной на основе азотнокислого разложения хибинского апатитового концентрата без удаления кальциевых соединений [142], в горизонтальном желобе для массы от 5 до 30 кг показывают, что разложение начинается бурным выделением желто-белого дыма в месте соприкосновения удобрения с тепловым источником. Далее происходит беспламенное горение, сопровождающееся выделением желто-бурого дыма и медленным продвижением зоны реакции разложения. Фронт реакции распространяется клином, вершина которого определяется увеличением температуры в середине слоя удобрения. Перед возникновением СПР удобрение не плавится. Как правило, если около теплового источника появляется расплавленная масса, разложение затухает. Остаток после СПР

представляет белый спекшийся продукт, сохраняющий форму гранул, разрушение которого требует немало усилий.

Во всех точках по длине желоба резкий подъем температуры начинается с 20°C, как только фронт горения подходит к той или иной температуре и достигает 290–305°C (в некоторых случаях 380°C), после чего удобрение начинает остывать. Разложение происходит одинаково по всей длине желоба.

При увеличении размера образца максимально достигаемая температура возрастает, а продолжительность СПР снижается. Например, 12 кг данного удобрения сгорают за 5–6 ч, 30 кг — за 3–4 ч.

На скорость и индукционный период СПР влияет мощность теплового источника. При использовании электрической лампы мощностью 40 и 60 Вт скорость распространения фронта составляет 1,1–2,2 мм·мин⁻¹, СПР начинается через 130 и 60 мин соответственно. При мощности 300 Вт линейная скорость фронта составляет 3,5 мм·мин⁻¹, СПР начинается через 42 мин, температура начала разложения составляет 150°C. Чем больше размер теплового источника, тем ниже температура начала разложения, переходящего в СПР. Чем большая поверхность подвергается одновременному нагреву, тем ниже температура начала СПР.

Испытания в вертикальном теплоизолированном цилиндре показывают, что скорость распространения СПР составляет 1,4–3,8 мм·мин⁻¹. В нетеплоизолированном цилиндре, расположенном как горизонтально, так и вертикально, разложение прекращается на относительно небольшом расстоянии от нагревателя.

Аналогичные испытания для более концентрированных марок НРК-удобрений (16:16:19, 18:18:13, 17:16:15, 20:14:11, 22:12:12), полученных на основе азотно-кислотного или азотно-сернокислотного разложения фосфатного сырья с промежуточным удалением кальциевых соединений, показывают несколько другой результат и одновременно демонстрируют роль примесей из различного фосфатного сырья на СПР [143]. Испытания для всех образцов показывают, что в отличие от рассмотренной выше марки 11:11:11, термическое разложение данных удобрений сопровождается сильным плавлением. В вертикальных цилиндрах расплавленная масса вместе с газообразными продуктами поднимается вверх и с силой вспенивается. СПР происходит беспламенно и сопровождается выделением большого количества белого дыма.

Многочисленные опыты подтверждают, что термическое разложение удобрения, полученного из хибинского апатитового концентрата, не переходит в СПР. Удобрение из ковдорского апатитового концентрата переходит к СПР после продолжительного нагрева. Способность к СПР показывают и удобрения из егорьевского и верхнекамского фосфоритов, однако при отключении теплового источника процесс затухает.

К сожалению, авторы [142] не приводят состав используемых удобрений, однако некоторую корреляцию можно провести при сопоставлении состава используемого фосфатного сырья [14, 144] (табл. 4.2.3), так как основная часть примесей (кальций, магний, стронций, железо, алюминий, фтор, кремний и др.) переходят в состав удобрений и участвуют в формировании матрицы.

Наименьшим количеством примесей характеризуется хибинский апатитовый концентрат, что препятствует образованию матрицы при разложении удобрения, если по технологии происходит удаление кальцийсодержащих соединений. Удобрение легко плавится и быстро разлагается. Апатит из ковдорского месторождения имеет высокое содержание магния, который, переходя в состав фосфорных удобрений, образует малорастворимые и термически устойчивые фосфаты, участвующие в формировании матрицы. Фосфориты двух других месторождений содержат высокое количество железа, алюминия, магния, которые в последующем также переходят в матрицу.

Состав некоторых видов используемого фосфатного сырья (%мас.)

Месторождение	Хибинское	Ковдорское	Егорьевское	Верхнекамское
P ₂ O ₅	39,0–40,0	36,0–38,0	20,4–23,3	21,0–24,0
CaO	50,1–52,2	51,5–53,0	32,6–36,0	34,0–38,0
Fe ₂ O ₃	0,3–0,7	0,7	4,5–7,0	3,7–4,8
Al ₂ O ₃	0,5–1,0	0,1	4,0–4,6	3,3–4,7
MgO	0,1–0,5	2,5–5,0	1,1–1,4	1,8–2,3
K ₂ O	0,1–0,4	0,1	–	1,6
Na ₂ O	0,2–0,6	0,6		
CO ₂	0,1	2,5–3,0	4,1–7,4	4,7–5,4
SO ₃	0,05	0,04	1,0	1,0
F	2,6–3,2	0,9–1,0	2,0–3,0	2,5–3,0
SiO ₂	2,0–2,5	1,8	–	11,0–13,0

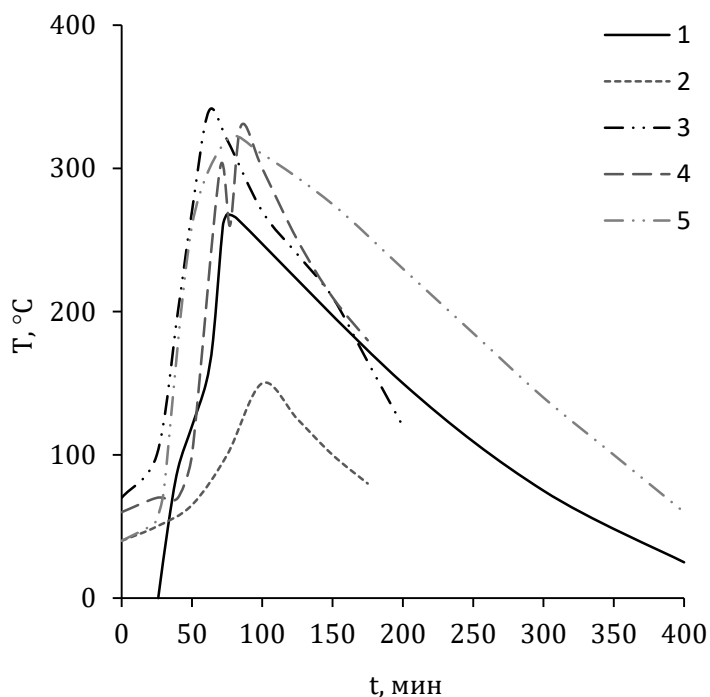


Рис. 4.2.3

Зависимость температуры разложения различных НРК-удобрений на основе НА, полученных на основе азотнокислотного или азотно-сернокислотного разложения фосфатного сырья:

- 1 — из хибинского апатитового концентрата без удаления кальциевых соединений;
- 2 — из хибинского апатитового концентрата с удалением кальциевых соединений;
- 3 — из ковдорского апатитового концентрата с удалением кальциевых соединений;
- 4 — из егорьевского фосфорита с удалением кальциевых соединений;
- 5 — из верхнекамского фосфорита с удалением кальциевых соединений.

Измерения проводились в горизонтальном желобе.

Измерительные термопары погружались до середины слоя и находились на расстоянии 50–100 мм от теплового источника.

Сопоставление изменения температуры от времени в процессе СПР для указанных выше удобрений показано на рисунке 4.2.3. Температурные профили для всех образцов, кроме удобрения из хибинского апатита, полученного по технологии с удалением кальциевых соединений, похожи. Низкое содержание примесей позволяет удобрению легко плавиться, быстро разлагаться и не накапливать в себе тепло, что и приводит к такому отличительному профилю.

Технологическая схема получения удобрения и параметры отдельных технологических стадий играют также достаточно важную роль в вопросе саморазложения [145, 146]. Удобрения, приготовленные механическим смешением гранулированных компонентов при температуре окружающей среды (тукосмеси), обладают более высокой термической стабильностью, чем комплексные NPK-удобрения, полученные на основе переработки пульпы и пластов с последующей сушкой. Воздействие повышенной температуры и увеличение длительности нагревания удобрения в процессе его производства приводит к снижению его термической устойчивости. Это связано с локальным накоплением азотной кислоты в гранулах удобрений. Чем мягче условия сушки удобрения, тем выше его термическая стабильность.

Форма исходных компонентов, используемых для получения удобрения, также играет важную роль. Удобрения, полученные смешением НА с МАФ или ДАФ термически стабильнее, чем при использовании суперфосфатов или фосфоритной муки. Это связано с тем, что МАФ и ДАФ легко растворяются в плаве НА, ингибируют разложение НА и не участвуют в образовании матрицы. Труднорастворимые фосфаты, входящие в состав суперфосфатов и фосфоритной муки, слабо ингибируют разложение НА и способствуют образованию прочной матрицы.

Микроэлементные добавки в некоторых случаях также могут оказывать влияние на СПР. Введение марганца, йода, цинка и бора в количестве не более 1%мас. не влияет на термическую устойчивость, однако кобальт при содержании менее 1%мас. и марганец при около 1,5%мас. могут дополнительно ускорять разложение.

Обобщая представленные выше сведения о протекании СПР, необходимо сказать следующее. Комплексные удобрения на основе НА могут различаться между собой такими показателями, как содержание основных питательных элементов, видом используемых сырьевых компонентов, способами получения удобрения, присутствием или отсутствием микроэлементов, параметрами отдельных технологических стадий и рядом других. Это может приводить к тому, что одна и та же марка удобрений, но полученная различными способами, может иметь различную склонность к СПР.

4.2.2. САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ВЗРЫВООПАСНОСТЬ АЭРОВЗВЕСЕЙ

Вещества, содержащие горючие элементы и окислители, как правило, склонны гореть на воздухе или без него. О способности удобрений к самовоспламенению можно судить по величине кислородного баланса, который представляет собой отношение разности массы имеющегося в составе молекулы кислорода и массы кислорода, необходимой для полного окисления горючих элементов, содержащихся в соединении до их высших окислительных форм (H_2O , HCl , HF , P_2O_5 , K_2O , CaO , MgO , SO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и т. д.) к молекулярной массе соединения [147].

Удобрения, не содержащие НА, характеризуются отрицательным кислородным балансом, удобрения на основе НА — нулевым или положительным. То есть в последнем случае содержатся горючие и окисляющие элементы в количестве, достаточном для полного самоокисления-восстановления.

Температура самовоспламенения комплексных удобрений, не содержащих НА (МАФ, ДАФ, NPK, NPS), выше 700°C, и поэтому они представляют наименьшую опасность в пожарном отношении. Удобрения на основе НА характеризуются более низкой температурой самовоспламенения (360–390°C). Чем больше содержание инертных компонентов, не участвующих в горении, и чем ниже содержание НА, тем выше температура самовоспламенения. Микроэлементные добавки бора, марганца, кобальта, цинка, йода и молибдена не влияют на температуру самовоспламенения.

Наличие температуры самовоспламенения удобрения может свидетельствовать о его пожароопасности, однако температуру самовоспламенения выше 500–600°C следует считать безопасной.

Испытания взрывоопасности аэрозвесей удобрений показывают, что в большинстве случаев они не самовоспламеняются от нагретой до 1000°C спирали при концентрации облака пыли 260 г·м⁻³. Только опытные образцы, приготовленные на основе нитрата карбамида, характеризуются низким концентрационным пределом (45–66 г·м⁻³). Однако аэрозвеси смеси нитрата карбамида и хлорида калия уже не воспламеняются.

4.2.3. ДЕТОНАЦИЯ

Инициирование детонации и возникновение самораспространяющегося взрывного процесса может возникнуть в результате теплового взрыва. В настоящее время невозможно провести надежную теоретическую оценку условий возникновения детонационного процесса. Поэтому такую оценку проводят экспериментально. Для оценки взрывоопасности веществ используются специально разработанные стандартные методы испытаний, представляющие собой единую систему.

Материалы на основе НА классифицируются как слабые взрывчатые вещества, однако с их участием связано много крупных аварий. НА гораздо труднее детонировать или взорвать, чем любые стандартные взрывчатые вещества. Детонация внутри НА обычно протекает при более низких скоростях (1,5–2,5 км·с⁻¹), чем во многих других взрывчатых веществах, а взрывная мощность составляет примерно 25–55% от показателя тринитротолуола [7].

Фазовые переходы НА при температурах ниже 100°C, в частности, переход IV → III, происходят с изменением плотности и объема кристаллической решетки, что в свою очередь приводит к образованию пористой структуры и к трещинам в кристаллах, снижению механической прочности и повышению склонности материала к детонации.

Взрывчатые вещества на основе НА демонстрируют неидеальный режим детонации. Трение и столкновение между частицами НА и добавленного компонента способствуют образованию горячих точек — мест, где начинается зажигание взрывчатого вещества. На формирование горячих точек в основном влияют размер зерен, пористость и морфология их поверхности. Температура в горячих точках достигает 400–600°C. Поскольку температура плавления и температура начала разложения добавляемого компонента должны быть выше температуры горячей точки, то в этой связи введение соединений с температурой плавления и разложения выше 600°C (например, KCl, K₂SO₄) предпочтительнее по сравнению с менее термически устойчивыми соединениями (ДГФА, МГФА, сульфат аммония). В последнем случае из-за термического разложения в кристалле образуются микропузырьки. Ударная волна деформирует и сжимает материал в области, занятой микропузырьками, а их адиабатическое сжатие приводит к резкому повышению температуры. Микропузырьки способствуют

образованию горячих точек и играют важную роль в процессе зажигания и развития детонации.

Введенные добавки, не склонные к взрывному разложению, действуют как инертные вещества, которые могут поглощать тепло. При уменьшении концентрации НА теплота взрыва также снижается. Если количество инертного вещества достаточно велико, смесь НА-добавка не детонирует. Однако различные добавки оказывают различное влияние на детонацию НА.

На рисунке 4.2.4 представлены зависимости скорости детонации от содержания хлорида калия и ДГФА [148].

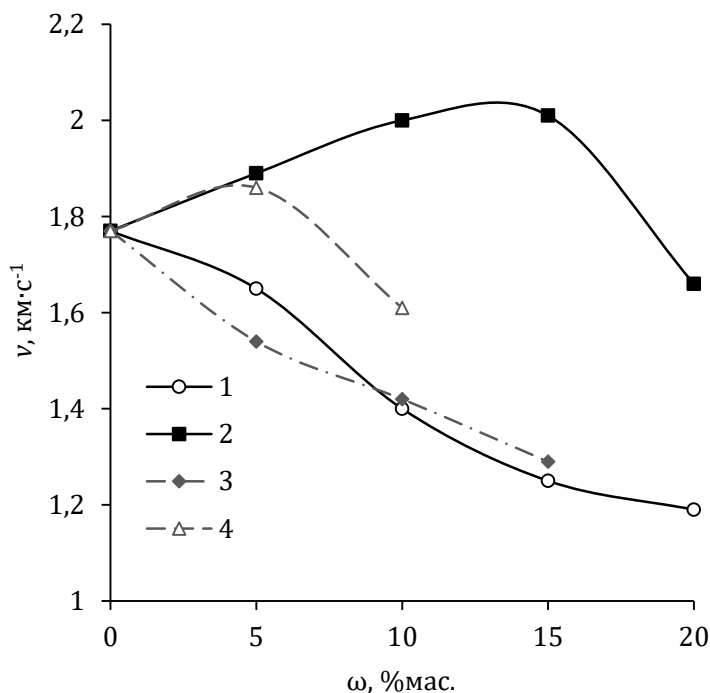


Рис. 4.2.4

Зависимость скорости детонации v от содержания добавки в смеси с НА ω :

- 1 — ДГФА при механическом перемешивании;
- 2 — ДГФА при смешении путем перекристаллизации из раствора и измельчении;
- 3 — хлорид калия при механическом перемешивании;
- 4 — хлорид калия при смешении путем перекристаллизации из раствора и измельчении.

Образцы готовили двумя способами: механическим перемешиванием порошков и перекристаллизацией из раствора с последующим измельчением. Испытательный стенд представлял собой стальную трубу с внутренним диаметром 40 мм, толщиной стенки 4 мм и длиной 400 мм. Взрывное устройство инициировалось электрическим детонатором. Толщина контрольной пластины составляла 3 мм, стальной прокладки — 1,6 мм.

Взаимодействие между НА и добавками при различных методах смешения и термических циклов оказывает значительное влияние на характеристики детонации НА. Скорость детонации смесей, полученных при перекристаллизации из растворов, выше, чем для смесей, полученных в результате механического перемешивания. ДГФА термически малоустойчивое соединение и уже при 80°C создает в кристалле микропузырьки, усиливая детонацию. При увеличении содержания ДГФА с 10 до 15%мас. скорость детонации не увеличивается. Это означает, что влияние ДГФА в

качестве инерта начинает играть более важную роль в процессе детонации. Выше 15%мас. скорость детонации уменьшается.

В отличие от ДГФА в смеси с хлоридом калия скорость детонации немного возрастает при 5%мас. и в дальнейшем снижается. Небольшое увеличение скорости детонации связано с высокой твердостью кристаллов KCl, что приводит к снижению среднего размера частиц при измельчении. Причем в присутствии хлорида калия средний размер частиц при одинаковых условиях измельчения на порядок меньше, чем в присутствии ДГФА. При уменьшении размера частиц увеличивается их общая площадь поверхности, в результате чего передача тепла и трение между частицами НА становится более значительным.

Корреляция между термической стабильностью и детонацией, предпринятая в работе [89], не позволила получить однозначных результатов. По итогам детонационных испытаний разных смесей НА был сделан вывод, что низкая термическая устойчивость, как правило, приводит к высокой взрывоопасности, однако высокая термическая стабильность не является гарантией низкой взрывоопасности.

Наличие расплавленного НА способствует детонации. Чувствительность расплава НА к внешнему воздействию, вследствие которого возбуждается детонация, возрастает с температурой. При высоких температурах в результате образования газообразных продуктов происходит бурное барботирование, а образующиеся газовые пузырьки являются основной причиной сенсibilизации жидких взрывчатых веществ [7].

Детонация жидкого НА может произойти из-за внешнего удара (например, падения предмета в расплавленный НА) или из-за нарастания внутреннего давления. Последнему способствует гидростатическое давление жидкости, которое при наложении на пузырьки газа, находящихся на дне емкости, может стать ощутимым. Фактически для жидкого материала в нижней части емкости создается ограниченное реакционное пространство, а образование газовых пузырьков из-за быстрого разложения может привести к возникновению инициирующей ударной волны. При некоторых обстоятельствах для инициирования детонации достаточно столба жидкости глубиной 60 мм [7].

5. ОЦЕНКА БЕЗОПАСНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ, ГРАНУЛИРОВАНИЯ И ХРАНЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ

Стремление к повышению интенсивности многих химических производств приводит ко все более мощному выделению тепла в различных технологических аппаратах, что может вызвать потерю управляемости процессом и привести к потере его тепловой устойчивости с тепловым самовоспламенением. Производство НА и комплексных удобрений на его основе является в этом отношении наиболее типичным примером, так как при термическом разложении НА выделяется достаточно большое количество тепла и газообразных продуктов, а в технологии используются достаточно высокие температуры, близкие к температурам интенсивного разложения НА. Имеется целый ряд примеров взрывных процессов при производстве НА, вызванных его термическим разложением.

При определенных условиях экзотермические реакции могут выйти из-под контроля и привести к тепловому взрыву, который, в свою очередь, способен вызвать самораспространяющийся ударно-волновой процесс. Тепловой взрыв и сопровождающий его ударно-волновой процесс являются первопричиной аварийной ситуации или аварии с тяжелыми последствиями.

5.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА

Исследования в области теплового взрыва привели к возникновению соответствующей теории. Для классической теории теплового взрыва применяют следующие допущения [149, 150]:

1) реакция, протекающая в рассматриваемой области, является одностадийной и необратимой;

2) теплопередача в зоне реакции осуществляется путем теплопроводности. Движение реагирующего вещества и связанный с ним конвективный механизм передачи тепла отсутствуют;

3) исходное вещество и продукты реакции находятся в одном фазовом состоянии, т. е. протекание реакции не сопровождается какими-либо фазовыми превращениями;

4) граница рассматриваемой области непроницаема для вещества. Теплообмен на границе происходит по закону Ньютона;

5) величины, характеризующие физические свойства вещества (теплопроводность, теплоемкость, плотность), химическую реакцию (энергия активации,

предэкспоненциальный множитель, тепловой эффект) и условия протекания процесса (давление, температура окружающей среды, форма и размеры области, коэффициент теплоотдачи), в ходе процесса не изменяются.

Эта простейшая модель явления получила распространение при рассмотрении теплового взрыва не только в газообразных, но и в конденсированных средах. Математическая постановка задачи сводится к следующим уравнениям:

$$c_p \frac{\partial T}{\partial t} = Q \frac{\partial \alpha}{\partial t} + \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{n}{x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad (5.1.1)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = A \exp \left(- \frac{E}{R(T+273)} \right) f(\alpha), \quad (5.1.2)$$

где $n = 0$ для плоскопараллельной области, $n = 1$ для цилиндрической области и $n = 2$ для сферической области.

Граничными и начальными условиями данной системы уравнений соответственно являются:

$$x = 0, \frac{\partial T}{\partial x} = 0, x = 1, -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = \delta(T - T_0),$$

$$t = 0, T = T_n, \alpha = 0,$$

где T_0 — температура окружающей среды; T_n — начальная температура вещества.

Систему уравнений (5.1.1) и (5.1.2) можно привести к безразмерным величинам, если использовать следующие безразмерные переменные и параметры:

$$\mu = \frac{E(T - T_0)}{R(T_0 + 273)^2}, \quad (5.1.3)$$

$$\xi = \frac{x}{l}, \quad (5.1.4)$$

$$\sigma = \frac{tQ}{c_p} \cdot \frac{AE}{R(T_0 + 273)^2} \cdot \exp \left(- \frac{E}{R(T_0 + 273)} \right), \quad (5.1.5)$$

$$Fk = \frac{Q}{\lambda} \cdot \frac{AE}{R(T_0 + 273)^2} \cdot l^2 \cdot \exp \left(- \frac{E}{R(T_0 + 273)} \right), \quad (5.1.6)$$

$$Bi = \frac{\delta l}{\lambda}, \quad (5.1.7)$$

$$\mu_n = \frac{E}{R(T_0 + 273)^2} \cdot (T_0 - T_n), \quad (5.1.8)$$

$$B = \frac{R(T_0 + 273)}{E}, \quad (5.1.9)$$

$$\Gamma = \frac{c_p}{Q} \cdot \frac{R(T_0 + 273)^2}{E}, \quad (5.1.10)$$

где μ_n — начальный температурный напор окружающей среды, характеризующий роль стадии прогрева вещества.

Таким образом, система уравнений (5.1.1) и (5.1.2) примет вид:

$$\frac{\partial \mu}{\partial \sigma} = f(\alpha) \exp\left(\frac{\mu}{1 + B\mu}\right) + \frac{1}{Fk} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial \xi^2} + \frac{n}{\xi} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial \xi} \right), \quad (5.1.11)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \sigma} = \Gamma f(\alpha) \exp\left(\frac{\mu}{1 + B\mu}\right). \quad (5.1.12)$$

Для системы уравнений (5.1.11) и (5.1.12) граничные и начальные условия принимают соответственно следующий вид:

$$\xi = 0, \frac{\partial \mu}{\partial \xi} = 0, \xi = 1, \frac{\partial \mu}{\partial \xi} = -Bi \cdot \mu,$$

$$\sigma = 0, \mu = -\mu_n, \alpha = 0.$$

Решение системы уравнений (5.1.11) и (5.1.12) связано с большими математическими трудностями. В связи с этим в классической теории были разработаны приближенные подходы к решению задачи, получившие название стационарной и нестационарной теории теплового взрыва. Теория теплового взрыва развивалась в двух основных направлениях: кинетическом и теплофизическом. В работах первого направления учитывались различные кинетические законы химических реакций. Второе направление включало работы, в которых рассматривались различные сложные формы теплопереноса как в реакционном объеме, так и между реакционным объемом и окружающей средой.

Задачей теории теплового взрыва в общей постановке является нахождение нестационарных полей температур и концентраций при неизотермическом протекании реакции, критических условий и периодов индукции теплового взрыва.

5.2. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОТЕРИ ТЕПЛОВОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

Для любых процессов с достаточно высокой энергией активации термического разложения и теплотой реакции имеется критическое явление, то есть переход при небольшом изменении параметра системы (температуры, константы скорости, коэффициента теплоотдачи, концентрации компонента, размера аппарата и других) от медленного протекания процесса к самоускорению с быстрым ростом температуры и давления вплоть до разрушения аппарата и развития взрывного процесса. Такое событие называется потерей управляемости процессом.

Тепловой взрыв может протекать в двух режимах: низкотемпературном (невзрывном) и высокотемпературном (взрывном) и характеризуется критическими условиями и временными характеристиками.

В настоящее время теория теплового взрыва хорошо развита для простых реакций в двух случаях: чисто кондуктивная теплопередача по реагирующему веществу и чисто конвективная теплопередача, когда в реакционном объеме нет распределения температур и концентраций. Реальные процессы, как правило, находятся между этими случаями. Для этих критических условий могут быть рассчитаны две величины:

1) критическое условие, которое дает связь между параметрами системы, позволяющую оценить возможность теплового самовоспламенения при заданных значениях этих параметров. В это условие входят начальная температура в аппарате, скорость выделения тепла и ее зависимость от температуры, коэффициент теплоотдачи

и геометрические параметры рассматриваемого аппарата. На основе такого условия может быть рассчитана либо критическая температура, выше которой при данных параметрах системы произойдет потеря управляемости реакцией, либо критический коэффициент теплоотдачи. При более низких значениях этого коэффициента в заданных условиях также произойдет потеря управляемости;

2) адиабатический период индукции — это минимальное время до наступления критического условия, т. е. до наступления резкого самоускорения и взрывного процесса. В реальных условиях при наличии теплоотвода это время будет больше. В некоторых случаях технологические процессы ведут при условиях выше критических, но при временах существенно меньших, чем адиабатический период индукции.

Если расчеты показывают, что адиабатический период индукции существенно превышает максимально возможное время технологического процесса, то можно утверждать, что проведение процесса в данных конкретных условиях безопасно с точки зрения возможности выхода этой реакции из-под контроля. В противном случае необходимо построить физическую модель процесса, описать ее системой дифференциальных уравнений теплового и материального баланса с нужными начальными и граничными условиями и численно ее решить. При современном уровне компьютеризации решение этой задачи не представляет трудностей, однако основное препятствие для решения такой задачи заключается в построении физической модели, которая сможет отразить все существенные особенности технологического процесса.

Правильная и надежная оценка возможных скоростей тепловыделения в рассматриваемой системе является основным и решающим моментом в решении задачи о потере управляемости процессом. Именно неожиданный рост скорости выделения тепла практически всегда является причиной потери тепловой устойчивости и управляемости процессом. Условия теплоотвода от технологического оборудования обычно хорошо сохраняются при изменении состава системы, а нарушение технологического режима, например нарушения в подаче теплоносителя в систему охлаждения, легко фиксируются и регулируются контрольно-измерительными приборами и средствами автоматизации, что должно позволить своевременно внести нужные коррективы.

5.3. ТРЕБОВАНИЯ К ДАННЫМ ПО КИНЕТИКЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ТЕПЛА

Наиболее надежным способом оценки возможной скорости выделения тепла в данном процессе является ее непосредственное экспериментальное изотермическое измерение в условиях возможно более близких к условиям реального технологического процесса. Использование неизотермических методов исследования кинетики выделения тепла при этом нежелательно, так как из-за сложной кинетики выделения тепла при разложении НА получаемые такими методами данные неоднозначны. В настоящее время для изучения кинетики тепловыделения во многих работах достаточно успешно используются дифференциальные калориметры, позволяющие непосредственно измерять скорость выделения тепла в изотермических условиях в широком диапазоне температур и других внешних параметров. На таких калориметрах возможно проведение изучаемого процесса в замкнутом объеме с удержанием всех летучих компонентов в реакционной зоне, что позволяет четко анализировать все фазовые равновесия, в первую очередь переход летучих компонентов в газовую фазу, и надежно измерять кинетические закономерности выделения тепла. Это важно для всех систем, содержащих азотную кислоту, в том числе и для НА, так как испарение

азотной кислоты понижает реальную скорость выделения тепла и затрудняет кинетический анализ процесса. При наличии в системе летучих компонентов, например, воды, проведение процесса в полностью термостатированной системе является необходимым условием, так как испарение летучего компонента с поглощением тепла искажает измеряемую скорость тепловыделения и изменяет состав системы. В принципе для оценки скорости выделения тепла можно использовать любой изотермический метод кинетического исследования в совокупности с определением или надежным расчетом теплоты процесса. Скорость тепловыделения является функцией изменения показателя u (давление, потеря массы, содержание какого-либо компонента):

$$\frac{dQ}{dt} = Q_y \left(\frac{dy}{dt} \right), \quad (5.3.1)$$

где Q_y — теплота процесса при изменении на единицу свойства u .

Однако определение величины Q_y в сложных системах представляет определенные трудности, так как трудно количественно проанализировать все продукты реакции и надежно рассчитать теплоту Q_y .

Ключевым моментом такого кинетического исследования, наряду с установлением общих закономерностей выделения тепла, является выявление причин, способных сильно увеличивать скорость выделения тепла и тем самым нарушать тепловое равновесие системы. Именно резкое увеличение скорости выделения тепла, по сравнению с обычно наблюдаемой, чаще всего приводит к нарушению теплового равновесия и потере управляемости реакцией.

Наиболее надежным путем выявления таких причин является установление химического и кинетического механизма протекания рассматриваемых процессов, в первую очередь тех из них, которые дают наибольший вклад в скорость выделения тепла.

При изменении условий проведения технологического процесса, физических свойств или состава используемого сырья необходимо дополнительно исследовать возможность увеличения при этом скорости выделения тепла. Примеси во многих случаях сильно увеличивают влияние друг друга. По этой причине невозможно пользоваться постоянными коэффициентами увеличения скорости под влиянием какой-либо примеси, так как другие примеси изменяют эти коэффициенты. Наиболее надежный способ действия в таких условиях — непосредственное экспериментальное измерение скоростей выделения тепла в исследуемой системе и также экспериментальное определение зависимостей этой скорости от возможных изменений состава системы и внешних параметров процесса.

5.4. РЕАЛЬНЫЕ ПУТИ ОЦЕНКИ БЕЗОПАСНОСТИ

В зависимости от экспериментальных и расчетных возможностей и степени близости изучаемого процесса к критическим условиям потери управляемости реакцией оценка безопасности этого процесса может быть выполнена различными способами.

1. Сравнение в одинаковых условиях скоростей выделения тепла рассматриваемого продукта с аналогичными скоростями для таких партий удобрительного НА, которые уже устойчиво и безопасно производятся в промышленных условиях. Если эти скорости близки или ниже, чем у уже производимых образцов, безопасность производства новых образцов не может быть ниже.

2. Расчет адиабатического периода индукции до потери управляемости, как это уже было показано в разделе 4.1.3. Это самый простой и наименее трудоемкий способ.

При отсутствии теплоотдачи потеря управляемости наступает всегда и не зависит от размеров и геометрии рассматриваемой системы. С очень небольшой погрешностью эта формула может использоваться и для реакций первого порядка. Степень расхода вещества за время периода индукции невелика.

Термическое разложение НА удобрительного сорта, как правило, протекает с большим самоускорением, но в начале процесса происходит быстрое уменьшение выделения тепла, связанное с окислением органической примеси, поэтому использование этой формулы может служить только очень грубой оценкой. Особенно важно, что для реакций с сильным самоускорением уравнение (4.1.3) дает более высокие значения периода индукции, чем это есть на самом деле. Увеличение скорости сокращает время процесса. Такие различия при оценке безопасности недопустимы.

В настоящее время благодаря легкой доступности вычислительных методов и высокого уровня компьютеризации можно выполнять достаточно точные численные расчеты адиабатических периодов индукции путем расчета динамики развития адиабатического процесса при любой экспериментальной кинетики выделения тепла. Такой путь наиболее надежный, и в настоящее время необходимо использовать именно такой способ, особенно если кинетика выделения тепла достаточно сложная.

3. Когда адиабатический период индукции оказывается опасно низким, необходим расчет критических параметров рассматриваемой системы в реальных условиях. Наиболее простым путем решения этой задачи является использование уравнений для расчета критических условий, полученных в теории теплового взрыва. Обзор таких уравнений приведен в [150].

Для расплавленного НА и удобрений на его основе может быть выполнен расчет критических величин коэффициента теплоотдачи с размерами и массой образца в данных условиях:

$$\left(\frac{\delta S}{m}\right)_{\text{кр}} = 2,72 \frac{dQ}{dt} \cdot \frac{E}{R(T+273)^2}, \quad (5.4.1)$$

где dQ/dt — скорость тепловыделения при температуре T .

Критическое значение δ тем выше, чем выше скорость тепловыделения в системе. Например, при содержании 5%мас. H_2O переход от нейтрального расплава к расплаву с 1%мас. HNO_3 увеличивает критическое значение δ в 120 раз. Поэтому для определения безопасных режимов производства НА и удобрений на его основе необходим анализ не только тепловых характеристик конкретных аппаратов, но и количественного состава плава [58].

При достижении значений $(\delta S/m)_{\text{кр}}$ критического значения наступает явление с быстрым ростом температуры системы и возможным ее разрушением. Естественно, для использования теоретической формулой делается ряд упрощающих предположений, фактически рассматривается модель процесса. Так, например, может приниматься чисто конвективная теплопередача внутри трубопровода, по которому перекачивается НА, что соответствует идеальному перемешиванию расплава. Значение коэффициента теплоотдачи в реальном технологическом оборудовании всегда может быть определено экспериментально по скорости изменения температуры при его охлаждении.

4. Наиболее детальные и надежные сведения о развитии процесса и возможности потери его управляемости можно получить прямым решением замкнутой системы уравнений, включающей в себя кинетику тепловыделения и закономерности теплоотвода с учетом материального баланса продуктов. При условии варьирования в расчете параметров проведения процесса могут быть получены как критические условия потери управляемости процессом, так и реальные времена до наступления потери управляемости.

В работе [151] приводится методика определения характеристик теплового взрыва, требуемых для оценки безопасных условий реализации технологического процесса. Данная методика включает в себя несколько этапов.

На первом этапе экспериментально определяется скорость тепловыделения реакционной системы и определяется адиабатический период индукции. Если технологический процесс занимает существенно меньше времени, чем адиабатический период индукции, то этого условия достаточно для оценки безопасных условий его проведения. Если время проведения технологического процесса больше адиабатического периода индукции, то необходимо переходить к следующему шагу и учесть теплообмен аппарата с теплообменником.

На втором этапе формулируется физическая модель технологического процесса, которая в общем случае учитывает законы тепловыделения, теплопоглощения, процессы переноса тепла и массы внутри аппарата, особенности гидродинамического течения реагентов, а также закон теплообмена аппарата с теплообменником.

На третьем этапе формулируются предположения, упрощающие физическую модель и допускающие разработку математической модели в виде системы дифференциальных уравнений с соответствующими начальными и граничными условиями. При формулировке математической модели должны быть учтены все особенности конкретного технологического процесса.

В зависимости от конкретного технологического процесса математическая модель может быть сформулирована в нескольких предельных случаях:

1) в аппарате отсутствуют осевые и радиальные переносы тепла и массы. Это простейшая математическая модель, кроме кинетических уравнений (закон сохранения массы), будет содержать уравнение теплового баланса (закон сохранения энергии);

2) в аппарате присутствуют осевые и радиальные переносы тепла и массы. Эта математическая модель, кроме кинетических уравнений (закон сохранения массы), будет содержать уравнение теплопроводности с тепловыми источниками (закон сохранения энергии) в соответствии с начальными и граничными условиями.

На четвертом этапе создается компьютерная программа и проводятся расчеты критической температуры как среднее арифметическое температур ближайших взрывного и невзрывного вариантов. Точность определения критической температуры не должна превышать $\pm 1^\circ$, т. е. разность между температурами ближайших взрывного и невзрывного вариантов не превышает 2° . При необходимости этот интервал может быть изменен.

Если температура технологического процесса (температура теплообменника) меньше рассчитанной критической температуры, то технологический процесс безопасен с точки зрения возникновения теплового взрыва (невзрывной режим).

Если температура технологического режима (температура теплообменника) больше рассчитанной критической температуры, то необходимо сравнить время технологического процесса с периодом индукции при этой температуре. Если время технологического процесса существенно меньше периода индукции, то можно утверждать, что технологический процесс безопасен. При проведении технологического процесса в этом режиме должен быть исключен несанкционированный рост температуры теплообменника.

В работе [151] также приводится анализ риска возникновения теплового взрыва на примере производства НА при эксплуатации базисной емкости раствора НА с содержанием избыточной азотной кислоты при температуре 115°C .

При хранении растворов НА в базисной емкости при температуре теплообменника 115°C источником тепла является химическая реакция. Теплоотвод осуществляется путем передачи тепла через стенки емкости с раствором НА в теплообменник и

испарения воды в случае достижения раствором температуры кипения. В расчетах использовалось следующее уравнение теплового баланса, записанное для всего объема емкости:

$$\begin{aligned} & (c_{\text{НА}} [\text{NH}_4\text{NO}_3] + c_{\text{W}} [\text{H}_2\text{O}] + c_{\text{АК}} [\text{HNO}_3] + c_{\text{СТ}}) \cdot \frac{dT}{dt} = \\ & = Q_{\text{НА}} \cdot \frac{d[\text{NH}_4\text{NO}_3]}{dt} - Q_{\text{W}} \cdot \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} - \delta(T - T_0), \end{aligned} \quad (5.4.2)$$

где $c_{\text{НА}}$ — мольная теплоемкость НА в 80%-ном водном растворе; c_{W} — мольная теплоемкость воды; $c_{\text{АК}}$ — теплоемкость азотной кислоты; $c_{\text{СТ}}$ — теплоемкость материала емкости, содержащей НА; $Q_{\text{НА}}$ — тепловой эффект разложения НА; Q_{W} — теплота испарения воды; δ — комплекс, определяющий теплоотдачу; T , T_0 — соответственно температура раствора НА и теплообменника.

Зависимость скорости выделения тепла (Вт) от параметров системы была исследована экспериментально и имеет следующий вид:

$$\frac{dQ}{dt} = 3,6 \cdot 10^{15} \cdot \exp\left(-\frac{32100}{R(T+273)}\right) \cdot \frac{[\text{NH}_4\text{NO}_3][\text{HNO}_3]}{[\text{H}_2\text{O}]}. \quad (5.4.3)$$

Скорость тепловыделения в исследуемом образце НА была очень низкой, существенно ниже обычных партий НА. В результате расчетов установлено (рис. 5.4.1), что для исследуемого раствора адиабатический период индукции составит около 200 сут. Это не слишком отличается от реального времени хранения. При учете испарения воды и малом комплексе теплоотдачи ($40 \text{ Вт} \cdot \text{K}^{-1}$) это время возрастает до 950 сут. При более высокой теплоотдаче ($200 \text{ Вт} \cdot \text{K}^{-1}$) температура кипения не достигается совсем и потери управляемости не происходит. В реальных условиях коэффициент теплоотдачи равен $5500 \text{ Вт} \cdot \text{K}^{-1}$ и потеря тепловой устойчивости невозможна.

Однако для большинства партий НА скорость выделения тепла во много раз выше. При использовании усредненных значений этой скорости расчет дает адиабатический период индукции всего 15 сут, во втором случае увеличивается до 65 сут. Даже при реальной теплоотдаче $5500 \text{ Вт} \cdot \text{K}^{-1}$ через 115 сут происходит срыв тепловой устойчивости с резким ростом температуры (рис. 5.4.2). Безопасное использование исследуемой емкости с такими растворами НА невозможно.

Эти результаты показывают, как важно использовать надежные экспериментальные данные по скоростям выделения тепла для исследуемых образцов, содержащих НА. Использование результатов применительно к другим образцам и других производителей недопустимо, так как нельзя данные, полученные для одного образца, переносить на другие образцы.

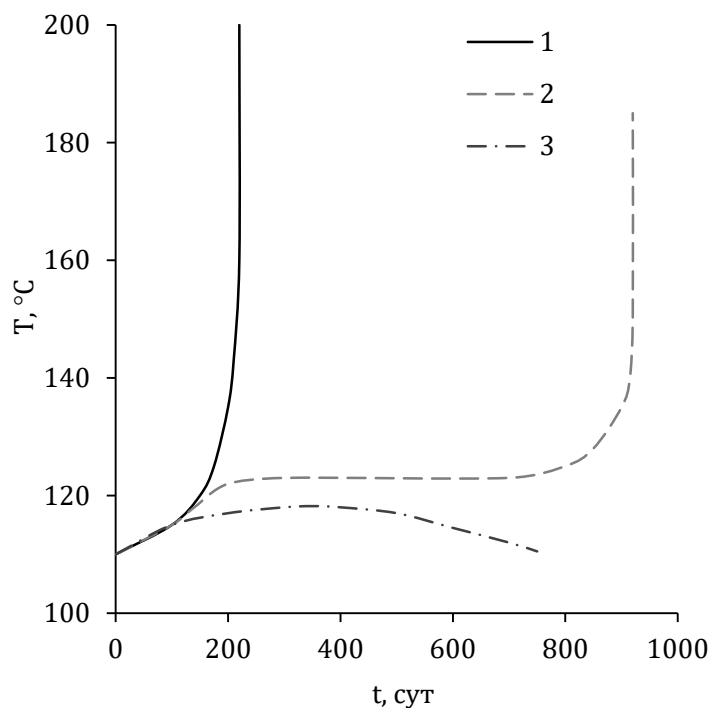


Рис. 5.4.1

Изменение температуры раствора НА во времени при 115°C :
 1 — адиабатические условия; 2 — $\delta = 40 \text{ Вт}\cdot\text{К}^{-1}$; 3 — $\delta = 200 \text{ Вт}\cdot\text{К}^{-1}$,

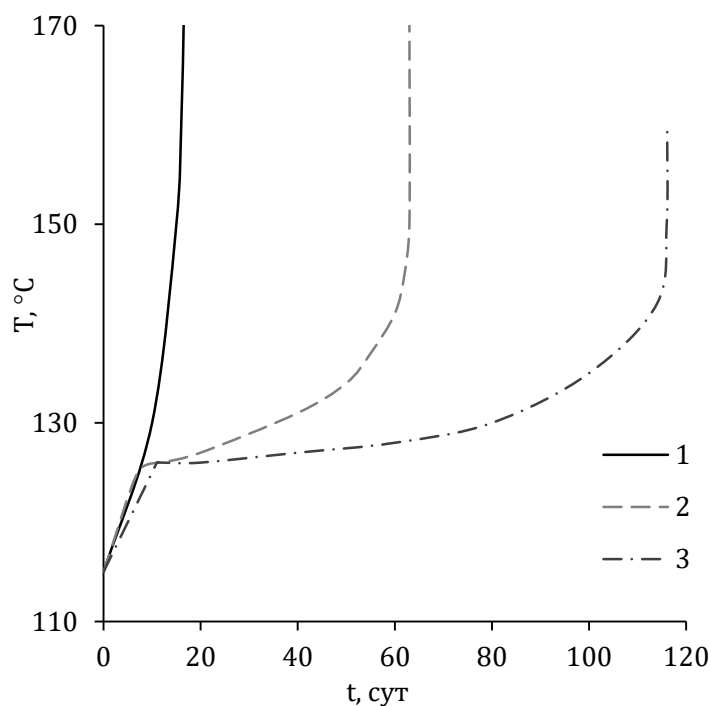


Рис. 5.4.2

Изменение температуры раствора НА во времени при 115°C при условии, что скорость выделения тепла в емкости равна скорости выделения тепла при разложении НА:
 1 — адиабатические условия; 2 — $\delta = 0 \text{ Вт}\cdot\text{К}^{-1}$ (имеет место испарение);
 3 — $\delta = 5500 \text{ Вт}\cdot\text{К}^{-1}$ (имеет место испарение).

6. АВАРИИ, АНАЛИЗ ИХ ПРИЧИН И ВЫВОДЫ

Аварии с участием НА и удобрений на основе НА происходят с достаточно высокой регулярностью, приводя к сильным разрушениям инфраструктуры и человеческим жертвам и в некоторых случаях не уступают масштабам других крупных техногенных катастроф [152]. К сожалению, в подавляющем большинстве случаев причиной аварии является пренебрежение требованиями техники безопасности при обращении с материалами в процессе их производства, хранения и транспортировки. Рассматривая аварии с участием удобрений на основе НА, нельзя обособлять случаи с участием фосфорных удобрений, так как это может дать неполное представление о причинах произошедших событий. Особенно это касается технологических операций, в которых получение НА может осуществляться отдельным процессом.

6.1. АВАРИИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСТАНОВКАХ

Большинство сообщаемых взрывных аварий на технологических установках происходят при длительных временных остановках в недренируемых сосудах. Взрывы обусловлены рядом факторов, включая ограничение реакционного пространства, локальное увеличение концентрации, локально высокие температуры, кислотные условия и присутствие промоторов [153].

Локальное повышение концентрации увеличивает вероятность взрыва в ограниченном пространстве и может происходить в результате испарения воды при продолжительном нагревании или кристаллизации при охлаждении из-за тепловых потерь в плохо изолированных областях в необогреваемом оборудовании.

Основными источниками повышения температуры за необходимые безопасные пределы являются длительное нагревание паром и экзотермические реакции разложения НА, которым благоприятствуют условия, в которых жидкость и любые образовавшиеся кристаллы застаиваются.

Так как кислотность повышает вероятность взрыва НА, хранение растворов НА должно предполагать введение аммиака для поддержания pH выше 4. Однако, когда аммиак не вводится, растворы НА с величиной pH 4,5–5,5 постепенно повышают свою кислотность из-за диссоциации НА. Следы хлора и хлоридов также приводят к повышенной взрывоопасности и могут значительно снизить температуру взрыва. Особый интерес представляют продукты коррозии нержавеющей стали, содержащие соединения хлора.

В работе [153] описываются два случая, произошедшие при работе с раствором НА. Авторы не указывают дату и место взрыва, но приводят подробное описание и анализ произошедших событий.

Первый случай произошел в выпарном аппарате с естественной циркуляцией, состоящем из трех вертикальных паровых нагревательных теплообменников (рис. 6.1.1). Входной поток подается в нижнюю часть аппарата. В верхней части теплообменники соединены с испарительным сосудом. В нормальных рабочих условиях в

выпарной аппарат подается 75%-ный раствор НА и упаривается до 95% и через переливную трубу направляется в отдельную емкость. Выпарной аппарат работает под вакуумом (около 34 кПа). Регулирование температуры раствора в испарительном сосуде осуществляется путем изменения расхода пара, подаваемого в теплообменники. Максимальная температура раствора составляет 140°C.

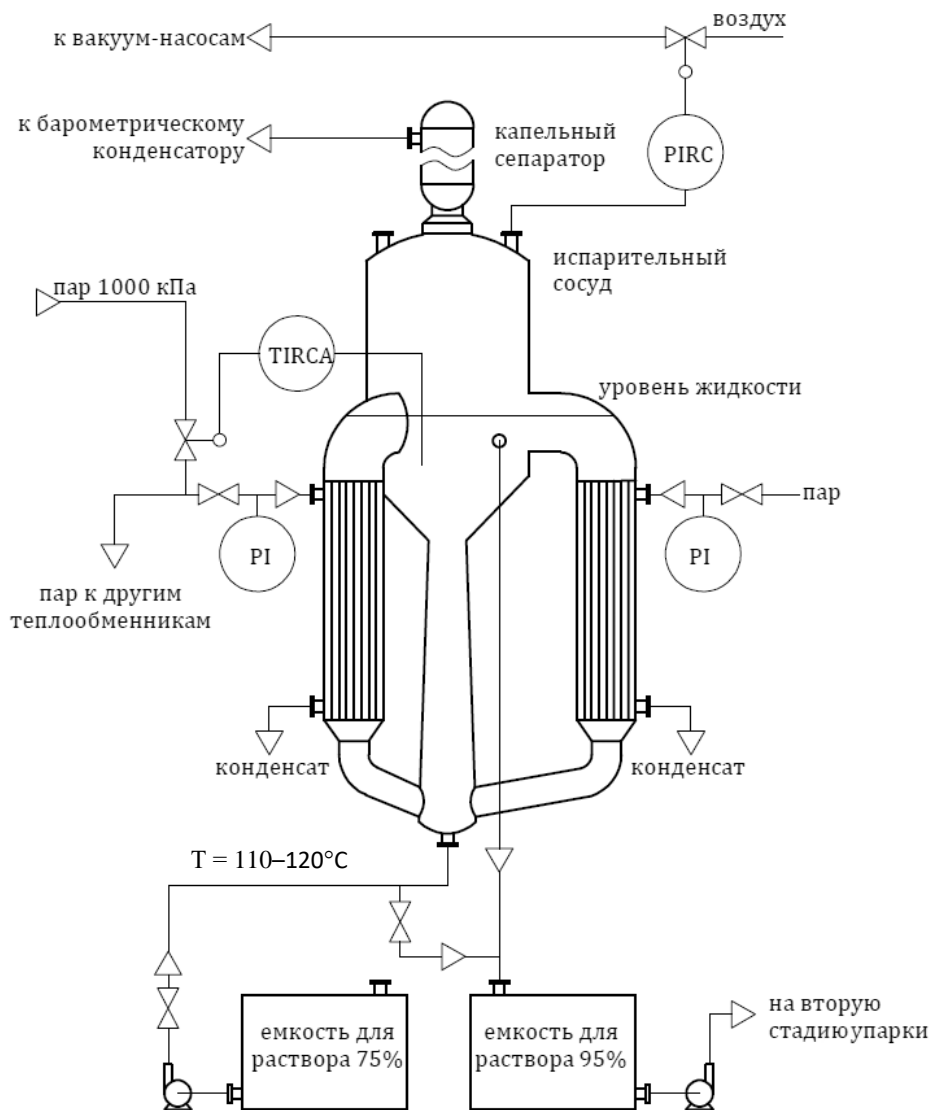


Рис. 6.1.1

Схема выпарного аппарата с естественной циркуляцией

Взрыв произошел после 13-часовой незапланированной остановки выпарного аппарата и привел к двум смертям, еще двое человек получили травмы. Фотографии обломков показаны на рисунке 6.1.2. Разрушение получили диспетчерская, все технологические и вспомогательные трубопроводы, а также все электрические и измерительные кабели, подключенные к аппарату. При таких длительных остановках выпарного аппарата раствор должен быть дренирован в отдельную емкость, в которой поддерживается температура немного выше температуры кристаллизации, а также предусматривается введение аммиака для предотвращения снижения pH до кислых значений.



Рис. 6.1.2
Обломки после взрыва выпарного аппарата

В случае временной остановки в соответствии с инструкцией по эксплуатации выпарного аппарата происходит закрытие клапана подачи раствора, остановка вакуумных насосов, ручное закрытие выпускного клапана и продувка линии перелива паром. Поток воды в барометрический конденсатор остается бесперебойным. Подача пара в межтрубное пространство теплообменника регулируется системой контроля температуры, а дренажный клапан остается закрытым.

Основными причинами взрыва стали высокая кислотность раствора и высокое содержание в растворе продуктов коррозии (материал теплообменников содержал хром и никель). Это было вызвано в результате того, что выпускной клапан не был закрыт и вакуум-насосы продолжали работать.

Так как выпускной клапан оставался открытым, уровень жидкости внутри испарительного сосуда снизился до уровня переливной трубы. Это привело к тому, что жидкость над теплообменниками потеряла контакт с жидкостью в испарительном сосуде. В результате прекратилась циркуляция в растворе и испарение стало происходить только в теплообменниках. Датчик контроля температуры располагался на одном уровне с переливной трубой и после снижения уровня жидкости в испарителе показывал неверные значения, а клапан пара не реагировал на повышение температуры раствора выше заданного значения.

Раствор внутри трубок теплообменников концентрировался под воздействием пара, что привело к осаждению кристаллов на поверхностях трубок из-за их шероховатости. Осажденные кристаллы могут дополнительно нагреться. Постепенное возрастание кислотности привело к коррозии и накоплению в растворе промоторов.

Обследование обломков аварии показало, что разрыв испарительного сосуда привел к разрыву сливной трубы, в то время как теплообменники, подъемные трубы и сепаратор были «раздуты», но не взорвались. Расчет давления показал, что первым взорвался испарительный сосуд, что предотвратило повышение давления в других частях установки до разрывного значения.

Другая авария, описанная в работе [153], произошла в нейтрализаторе и также была связана с продолжительной остановкой после сбоя электропитания. Схема узла нейтрализации представлена на рисунке 6.1.3. В нормальных рабочих условиях газообразный аммиак и азотная кислота (50% HNO_3) после смешения поступают в нейтрализатор, работающий при около 350 кПа и 170°C. Образующаяся парогазовая смесь направляется в сепаратор.

На рисунке 6.1.3 показаны позиции автоматических клапанов V1 и V2, отключающихся при сбое электропитания. В этом случае происходит открытие клапана V2 и продувка нейтрализатора до атмосферного давления. Клапан V1 закрыт во время работы и открывается при предварительном запуске для нагрева нейтрализатора и сепаратора. Раствор из сепаратора должен быть дренирован.

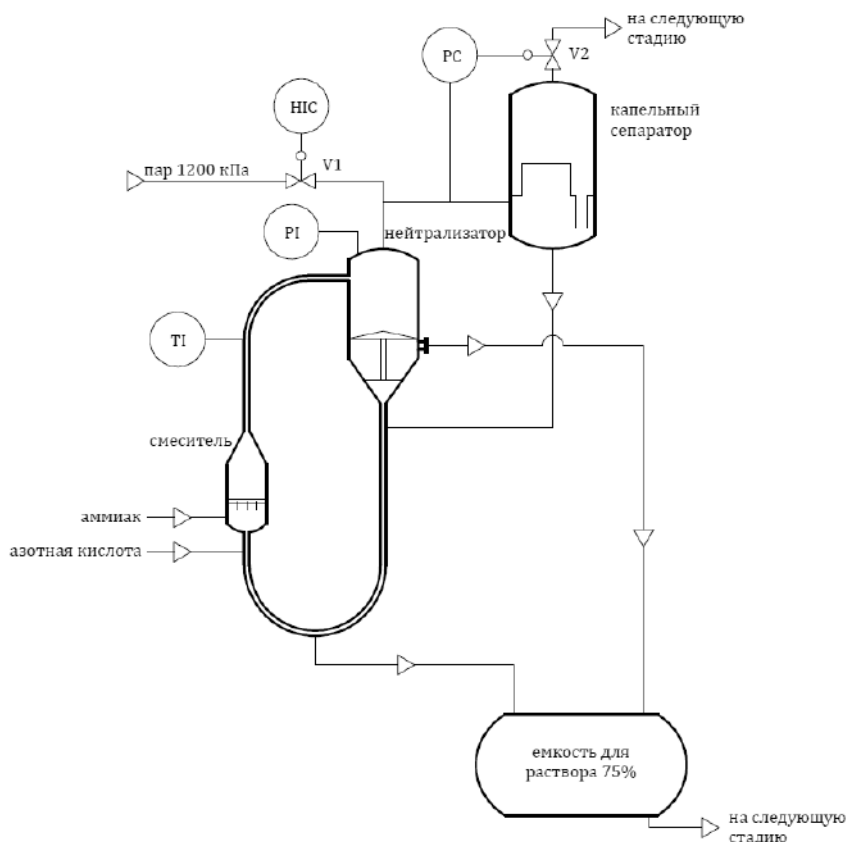


Рис. 6.1.3
Схема узла нейтрализации

Авария произошла через 16 ч после остановки оборудования из-за сбоя электропитания. В течение первых 11 ч уровень раствора НА в нейтрализаторе находился на уровне слива в переливную трубу. В последующие 5 ч через клапан V1 осуществлялась продувка и предварительный нагрев нейтрализатора. Возникшая взрывная волна повредила стены здания цеха, а обломки от взорвавшихся сосудов нанесли повреждения соседнему нейтрализатору и повредили бетонные балки и перекладины в том же строении. Визуальное наблюдение показало, что нейтрализатор и сепаратор подверглись волне сильного внутреннего давления, возникшей в конической части нейтрализатора. Эта часть аппарата механически усилена лопатками вихревого прерывателя и укреплена внешними опорами, поэтому она более устойчива к деформации, чем цилиндрическая часть. Возникшая волна разрушения двигалась снизу вверх. Анализ обломков показал присутствие продуктов коррозии (оксиды хрома, никеля, железа). Особенно сильному коррозионному воздействию подверглись сварные соединения.

Последующее расследование аварии показало, что при отключении электропитания давление в нейтрализаторе упало с 350 до 100 кПа, температура раствора

снизилась со 170 до 120°C, а концентрация НА увеличилась с 70 до 75%. В течение 11 ч перед подачей пара температура окружающей среды в среднем составляла 15°C. Потери тепла через плохо изолированные области привели к тому, что температура у стенок конической части опустилась ниже 43°C, что является температурой начала кристаллизации НА. Такие области расположены вблизи фланцевых соединений, соединения конической части с трубой и вблизи опор. При дальнейшем охлаждении на участке между поверхностью конической части и вихревым прерывателем происходило образование кристаллов и их рост, чему способствовала неравномерная поверхность стенок аппарата и ее шероховатость. Предварительное вентилирование позволило снизить температуру пара со 192 до 152°C, что тем не менее близко к температуре взрыва. Последующее повышение температуры в растворе происходило как в результате экзотермических реакций, так и в результате нагревания паром. Наиболее высокая температура находилась в области вихревого прерывателя.

В начале взрыва давление в конической части возросло, в то время как газы уходили через верхнюю цилиндрическую часть и далее в сепаратор. Газы воздействовали на стенку сепаратора с околосвуковой скоростью. Этот аппарат взорвался первым, так как он имел самое низкое разрывное давление. Цилиндрическая часть нейтрализатора имела более высокое разрывное давление, поэтому она не разорвалась. Разрушению также подвергся трубопровод, соединенный с конической частью.

Как и в ранее описанном случае, причинами аварии стали наличие застойного раствора в течение длительного времени, повышение кислотности раствора, контакт с продуктами коррозии из нержавеющей стали и воздействие высоких температур. Наиболее безопасно осуществлять дренирование раствора в отдельную обогреваемую емкость. Основными причинами двух описанных выше аварий стали ошибки обслуживающего персонала, связанные с ненадлежащей проверкой оборудования, теплоизоляции и контрольно-измерительных приборов.

Еще одной аварией с участием нейтрализатора НА стала трагедия 13 декабря 1994 г. в Порт-Ниле (штат Айова, США), где на территории завода Terra International произошел крупный взрыв, в результате которого погибли 4 человека и еще 18 получили ранения. Все строения и оборудование в радиусе 60 м были разрушены (рис. 6.1.4) [154, 155].



Рис. 6.1.4

Последствия взрыва нейтрализатора на заводе Terra International в Порт-Ниле

На рисунке 6.1.5 представлена схема нейтрализатора, разработанного компанией Mississippi Chemical. Подача азотной кислоты осуществляется через титановые барботеры, газообразного аммиака — через перфорированную пластину, располо-

женную на дне нейтрализатора. Аппарат оборудован вертикальным цилиндрическим стаканом для обеспечения циркуляции раствора. Тепло, выделяемое в результате реакции нейтрализации, позволяет поддерживать необходимую температуру. Концентрация полученного раствора составляет около 83% НА. Образующаяся парогазовая смесь, обогащенная аммиаком, направляется в скруббер. Горячий раствор НА через переливную трубу далее направляется в отдельную емкость.

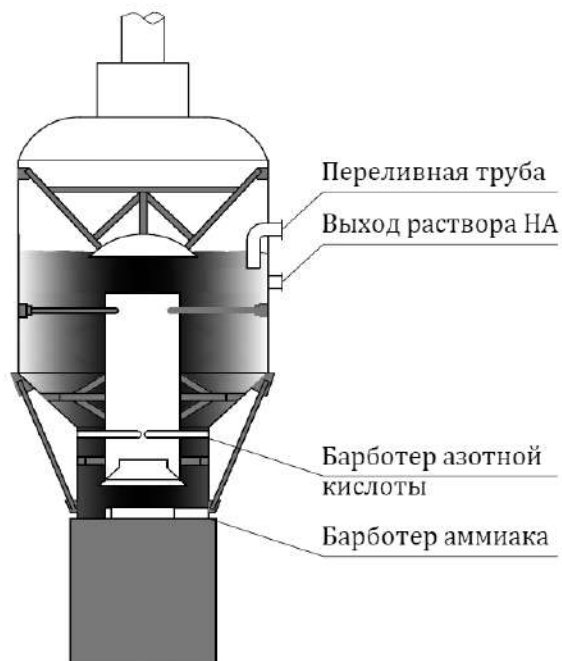


Рис. 6.1.5

Схема нейтрализатора Mississippi Chemical

За 12 ч до взрыва нейтрализатор был переведен в режим «горячей остановки», и теплота реакции больше не поддерживала температуру раствора. Температура окружающей среды составляла -12°C . Для предотвращения кристаллизации НА и поддержания необходимой температуры обслуживающий персонал стал подавать пар давлением 1380 кПа и температурой около 200°C . Расход подачи пара не контролировался, однако предположительно за 30 мин до взрыва температура пара резко возросла.

Было предложено несколько версий взрывов, однако ключевыми оставались две. Компания Terra International и ее эксперты утверждали, что первоначальный взрыв произошел в барботере азотной кислоты из-за высокого ограничения раствора стенками барботера, сильного загрязнения ионами металлов и интенсивного окисления титановых трубок азотной кислотой, что привело к выделению достаточного количества тепла для возникновения взрыва. Исходя из этого, Terra International подала в суд на Mississippi Chemical за дефектную конструкцию трубы барботера. В свою очередь, Mississippi Chemical и ее эксперты указывали на несоответствующие условия эксплуатации: сильное закисление раствора НА, загрязнение хлоридами и нагрев паром в течение длительного периода времени.

Две независимые экспертизы установили, что первоначальный взрыв произошел в нейтрализаторе. Это показало Агентство США по охране окружающей среды, которое определило, что уровень раствора в емкости, поступающего из нейтрализатора, резко возрос за несколько секунд до взрыва. Это могло произойти только в том

случае, если первый взрыв произошел в нейтрализаторе. Вторая экспертиза была назначена судом. Независимый эксперт проанализировал фрагменты разрушенного барботера (рис. 6.1.6) и с помощью компьютерного моделирования (рис. 6.1.7) пришел к выводу, что первый взрыв произошел за пределами барботера, за которым последовал второй взрыв уже в самом барботере [156].

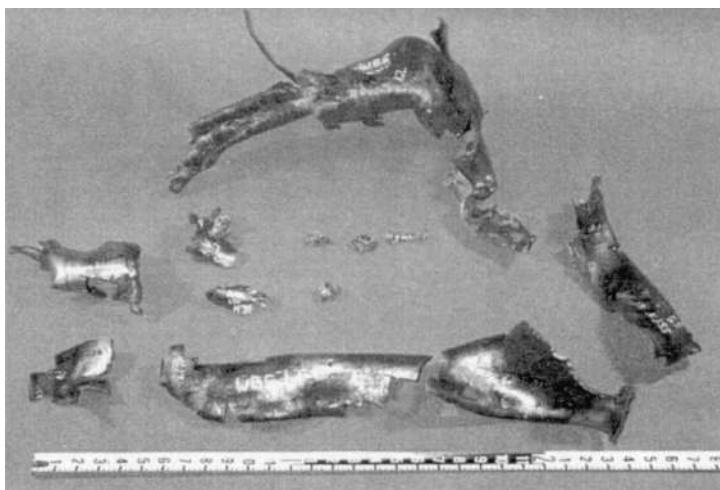


Рис. 6.1.6

Фрагменты барботера азотной кислоты после взрыва

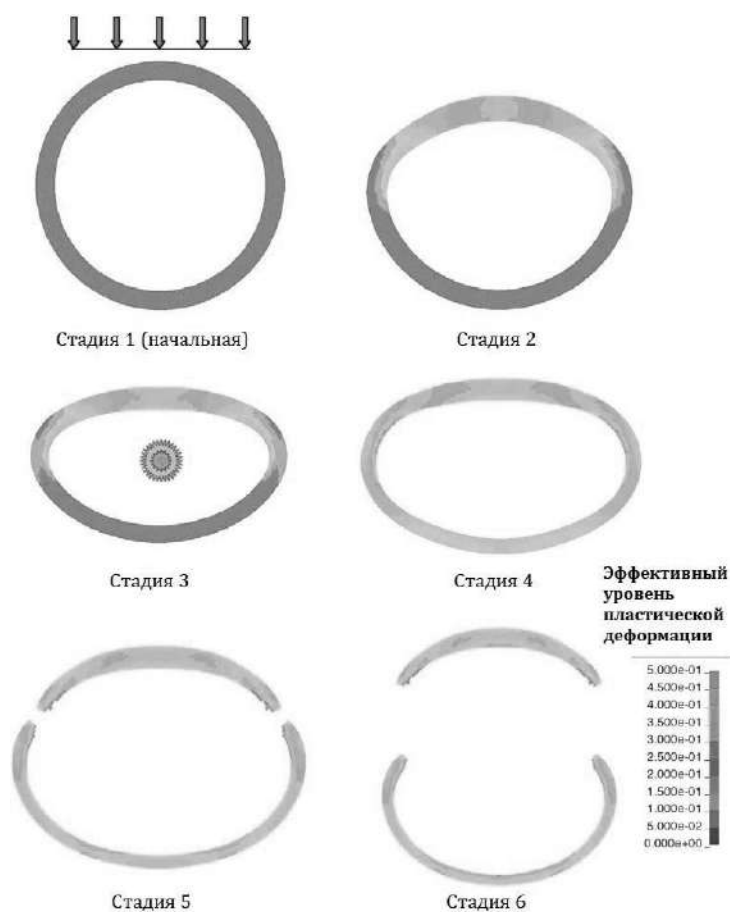


Рис. 6.1.7

Результаты компьютерного моделирования взрыва барботера

Расследование причин аварии установило, что взрыву способствовал целый ряд факторов. Во-первых, pH раствора в нейтрализаторе составлял от 0 до -1, т. е. раствор был очень кислым. Это значение было получено на основании расчета расходов аммиака и азотной кислоты, поступающих в нейтрализатор. Измерение pH с помощью контрольно-измерительного прибора показывало значение 6, которое было неверно из-за того, что сам прибор располагался не в нейтрализаторе, а в кармане сливной трубы.

Самой спорной частью расследования является загрязнение хлоридами. Однозначно установить содержание хлоридов в растворе не удалось, однако предполагается, что в поступающей азотной кислоте содержание хлоридов составляло 557 ppm. Концентрацию хлоридов в азотной кислоте на заводе не измеряли с 1980 г.

Третьим фактором, приведшим к взрыву, является накопление избыточного тепла. Распределение тепла в нейтрализаторе до взрыва точно не известно, однако было установлено, что пузырьки пара разрушались в пределах нескольких сантиметров от выхода из барботера, что не обеспечивало необходимого перемешивания и привело к локальному перегреву.

По своей сути, взрыв на заводе в Порт-Ниле произошел из-за недостаточного контроля во время ненормальных условий эксплуатации нейтрализатора и недостаточной осведомленности обслуживающего персонала об опасности процесса.

Сообщалось также о еще двух взрывах в аппаратах-нейтрализаторах [13].

16 февраля 1978 г. на Чирчикском ПО «Электрохимпром» произошел взрыв 20 т концентрированного раствора НА. Из-за отсутствия кондиционной азотной кислоты работа агрегата НА осуществлялась по временной схеме, по которой в нейтрализатор подавался 90%-ный раствор НА с добавлением серной кислоты и аммиака для ее нейтрализации. В результате в аппарате произошел взрыв, который полностью разрушил блоки нейтрализации и выпарки, а также здание производственно-вспомогательного корпуса с центральным пультом управления. Погибло 11 человек. О причинах взрыва не сообщалось.

20 марта 1981 г. произошел взрыв в нейтрализаторе на Череповецком ПО «Аммофос». Взрыв вызвал большие разрушения оборудования, коммуникаций и зданий. Погибло 4 человека. Сообщалось, что причиной, приведшей к взрыву, стала неконтролируемая подача в нейтрализатор серной кислоты, работа с неорошаемой промывной частью нейтрализатора и повышение температуры в реакционной зоне до 220–240°C.

При производстве комплексных удобрений грануляционное и сушильное оборудование барабанного типа, в которых материал испытывает воздействие горячих газов, также является источником повышенной опасности. В зависимости от размера барабана в нем может содержаться до нескольких сотен тонн материала. Разложение может начаться в передней части барабана, где температура газов наиболее высокая. Скорость разложения может составлять несколько тонн в час и более. В этом случае важно обеспечить надежную работу вентиляционного оборудования, особенно на ранних стадиях разложения. В противном случае газы могут заполнить рабочее помещение.

При протекании СПР скорость выделения газов достаточно низкая и вентиляционное оборудование может справиться с такими объемами. Если же одновременно разложению подвергается значительная масса материала, то скорость выделения газов может быть настолько высокой, что они могут заполнить рабочее помещение за несколько минут, значительно усложнив эвакуацию рабочего персонала из-за плохой видимости. В этой связи разложение материала на конвейере или любом другом участке, где отсутствует вентиляция образующихся газов, может привести к еще более тяжелым последствиям.

В работе [140] сообщается о двух случаях разложения в грануляторе типа сферодайзер.

26 августа 1996 г. во Фредерисии (Дания) на заводе по производству NPK-удобрений из-за перегрева топочными газами произошло термическое разложение материала в сферодайзере (рис. 6.1.8), однако благодаря работе вентиляторов образующиеся токсичные газы направились в скруббер, и никто из обслуживающего персонала не пострадал.



Рис. 6.1.8

Авария во Фредерисии (Дания) 26 августа 1996 г.
на заводе по производству NPK-удобрений

Другой случай произошел в декабре 1966 г. в Австрии, где в сферодайзере из-за перегрева термическому разложению подверглось 15 т NPK-удобрения. Внезапное выделение газов не позволило сотрудникам вовремя эвакуироваться, в результате чего погибло 7 человек и еще 22 получили отравление.

6.2. АВАРИИ ПРИ ХРАНЕНИИ И ТРАНСПОРТИРОВКЕ

Хотя в производственном процессе получения удобрений на различных технологических стадиях готовый продукт и его полупродукты подвергаются воздействию высоких температур, контакту с кислотами, а также могут быть загрязнены примесями, каталитически ускоряющими разложение НА, основное количество крупных аварий, связанных с участием удобрений на основе НА, происходят именно в процессе хранения и транспортировки, где количество удобрений, вовлеченных в аварию, может составлять несколько десятков тысяч тонн. Обычно это связано с нарушениями и пренебрежениями правилами пожарной безопасности и недостаточной осведомленностью рабочего персонала об опасных свойствах удобрений на основе НА.

Основными видами аварий, происходящих при хранении и транспортировке, являются взрыв и СПР. Взрыву в подавляющем большинстве случаев предшествует пожар.

6.2.1. АВАРИИ, СВЯЗАННЫЕ С САМОПОДДЕРЖИВАЮЩИМСЯ РАЗЛОЖЕНИЕМ

Аварии, связанные с протеканием СПР, происходят достаточно редко, однако их последствия могут быть серьезными и приводить к человеческим жертвам и образованию токсичных газовых шлейфов. Газовые шлейфы содержат аммиак, азотную кислоту, нитрозные газы и хлорсодержащие соединения. Их воздействие на организм человека может привести к тяжелым последствиям для здоровья. Такие происшествия могут быть инициированы относительно небольшими источниками тепла, например, электрической лампой, искрой при проведении сварочных работ, в результате неисправностей электрооборудования и непотушенным окурком сигареты.

В таблице 6.2.1 представлены основные аварии, связанные с СПР и произошедшие, начиная со второй половины двадцатого века [157].

Таблица 6.2.1

Аварии, связанные с СПР NPK-удобрений основе НА, при хранении и транспортировке

Время и место аварии	Описание
Ноябрь 1963 г., Нидерланды	СПР NPK-удобрения марки 12:12:12 в количестве 4000 т на складе с образованием токсичных газов и небольшим пожаром. Причина не установлена. Жертв нет. Пострадал склад
Февраль 1965 г., ЮАР	СПР NPK-удобрения марки 5:13:5 в количестве 450 т на складе. Причина не установлена. Пострадал склад
Февраль 1965 г., судно M. V. Sophocles в Атлантическом океане около Азорских островов	СПР NPK-удобрения на борту судна. Причина — контакт удобрения с электрической лампой. В результате аварии корабль затонул, три человека погибло
Апрель 1965 г., Норвегия	СПР NPK-удобрения марки 15:4:12 + 3,3S + 2,5Mg + 0,3Cu в количестве 100 т на складе с образованием токсичных газов. Причина — нарушение при проведении сварочных работ. В результате аварии нанесен ущерб складу и двое человек пострадали от дыма
Декабрь 1966 г., Германия	СПР NPK-удобрения марки 16:11:14 в количестве 7200 т с образованием токсичных газов. Причина не установлена. Жертв нет
Июль 1968 г., Норвегия	СПР NPK-удобрения с образованием токсичных газов. Причина — пожар в деревянном складе. В результате аварии пострадал склад
Октябрь 1968 г., Родезия	СПР NPK-удобрения марки 9:12:15 с образованием токсичных газов. Причина — самонагрев удобрения из-за низкого pH. В результате аварии один человек пострадал из-за вдыхания газов
Январь 1970 г., Франция	СПР NPK-удобрения с образованием токсичных газов. Причина не установлена. В результате аварии пострадали дети и взрослые, находившиеся в соседней школе, из-за воздействия газов
Январь 1975 г., США	СПР NPK-удобрения марки 12:12:12 с образованием токсичных газов. Причина — неисправность техники. Было эвакуировано 1000 человек, 28 человек госпитализированы с раздражением глаз

Время и место аварии	Описание
Июль 1975 г., Германия	СПР NPK-удобрения на складе с образованием токсичных газов. Причина — нарушение при проведении сварочных работ на складе. Было эвакуировано 1000 человек, 67 человек оставались под наблюдением в больнице
Февраль 1982 г., Зальцбург, Австрия	СПР удобрения на складе, где также находились пестициды общей массой 450 т с образованием токсичных газов. Причина — нарушение при проведении сварочных работ, приведшие к пожару. Из-за благоприятных погодных условий жертв удалось избежать
Октябрь 1982 г., Ипсвич, Великобритания	СПР удобрений в количестве 1380 т на складе, где также находилось 150 т угля с образованием токсичных газов. Причина — нарушение при проведении сварочных работ. Было эвакуировано 1000 человек
Октябрь 1987 г., Нант, Франция	СПР на складе, где находилось 1450 т NPK-удобрения марки 15:8:22, 750 т НА и 150 т карбамида, с образованием токсичных газов. Возможная причина — электрическая неисправность. Были эвакуированы 20 000 человек
Сентябрь 1988 г., Югославия	СПР NPK-удобрения в количестве 17 000 т на складе с образованием токсичных газов. Причина — контакт удобрения с электрической лампой. Было эвакуировано 12 000 человек
Май 1989 г., Литва	СПР NPK-удобрения в количестве 20 000 т на складе. Причина — авария в емкости с 7000 т аммиака, которая привела к пожару. В результате аварии погибло 7 человек
Октябрь 1993 г., побережье Хамберсайд, Великобритания	Небольшое СПР NPK-удобрения в количестве 3000 т. Горение быстро потушено. Причина — возгорание галогеновой лампы. Жертв нет
Январь 2002 г., Валье-де-Эскомбрерас, Испания	СПР NPK-удобрения марки 15:15:15 в количестве 15 000 т на складе с образованием токсичных газов. Предполагаемая причина — взаимодействие удобрения с биоорганическим материалом животного происхождения. В результате аварии произошла остановка завода и эвакуация персонала, около 170 000 человек было предписано оставаться дома
Март 2002 г., Нидерланды	СПР NPK-удобрения марки 12:12:17 в количестве 2500 т в трюме корабля с образованием токсичных газов. Причина — нарушение при проведении сварочных работ. Около 1000 человек в радиусе 1 км было предписано оставаться дома
Сентябрь 2002 г., Сен-Назер, Франция	СПР NPK-удобрения марки 15:12:24 в количестве 2500 т в трюме корабля с образованием токсичных газов. Причина — пожар в трюме неизвестного происхождения. Около 1000 человек было предписано оставаться дома
Февраль 2007 г., судно Ostedijk у северо-западного побережья Испании	СПР NPK-удобрения марки 15:15:15 в количестве 2627 т в трюме корабля с образованием токсичных газов. Причина не установлена. Жертв нет

Ниже рассмотрены два наиболее крупных случая с протеканием СПР, произошедших за последние годы и наиболее широко описанных в научной литературе.

В 2002 г. в Испании в период с 26 по 30 января (в течение 5 дней) произошла авария на складе завода Fertiberia [157, 158], расположенном в промышленной зоне Валье-де-Эскомбрерас (провинция Мурсия) в нескольких километрах к востоку от Картахены с населением около 100 тыс. человек. Инцидент стал результатом разложения 15 000 т NPK-удобрения марки 15:15:15, полученного на основе НА, МАФ, хлорида калия и инертного компонента (расходные коэффициенты, кг/т: НА 299,7, МАФ 276,1, хлорид калия 252,5, инертный компонент 165,6). На момент аварии удобрение не классифицировалось как опасный материал.

Склад имел длину 128 м, ширину 33,5 м и высоту 19,7 м. Максимальная вместимость склада составляла 25 000 т. Удобрение, подвергшееся разложению, занимало участок 70 м в длину, 20 м в ширину, высоту 10 м.

Авария началась рано утром 26 января (рис. 6.2.1 и 6.2.2). Примерно в 9:30 о происшествии было сообщено в пожарную службу Картахены. Работа по тушению сосредоточилась вокруг обильного полива водой горящего материала (до $30 \text{ м}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$) и уменьшению количества дыма внутри склада, в том числе с использованием электрических вентиляторов. Тем не менее сильная задымленность мешала организации подачи воды внутрь слоя удобрения. Тепловизионные измерения показали, что вся масса удобрения находилась при высокой температуре, т. е. горение было не зональным, а распространилось на всю массу. Одновременно с тушением был организован дренаж для сбора образующегося раствора для предотвращения его попадания в море.

Утром 27 января (2-й день аварии) отсутствие ветра привело к расширению облака шлейфа, полностью накрыв Валье-де-Эскомбрерас и достигнув центра Картахены. Работники завода были эвакуированы, а жителям близлежащих городов было приказано оставаться дома.

29 января (4-й день аварии) интенсивность образования шлейфа значительно снизилась. В это время была организована подача воды внутрь кучи удобрения, а часть непрореагировавшего удобрения была удалена со склада с помощью механизированной техники.



Рис. 6.2.1
Авария на складе завода Fertiberia в Валье-де-Эскомбрерас



Рис. 6.2.2

Авария на складе завода Fertiberia в Валье-де-Эскомбрерас

30 января в 17:30 пожар был ликвидирован. В результате аварии высота кучи удобрения снизилась с 10 до 2,5 м. Состояние склада после аварии показано на рисунке 6.2.3.



Рис. 6.2.3

Состояние склада после аварии на заводе Fertiberia в Валье-де-Эскомбрерас

Последовавшее расследование установило, что авария произошла из-за внешнего теплового источника, однако какого именно, выяснить не удалось. Существует предположение, что возгорание могло начаться из-за окисления НА биоорганического материала животного происхождения, находящегося под слоем удобрения. Из-за большого объема удобрения экзотермическая реакция протекала в адиабатических условиях, что привело к повышению температуры. Предполагается также, что продукт находился на складе в течение нескольких месяцев неподвижно без перемешивания, что могло только способствовать росту температуры и распределению тепла в объеме удобрения.

Очевидной ошибкой со стороны руководства производителя была недооценка опасных свойств хранящегося на складе удобрения. Используя диаграмму, представленную на рисунке 4.2.2 для НА, МАФ и хлорида калия (36,2% НА, 33,3% МАФ и 30,5% хлорида калия), и принимая, что величина M не оказывает значительного влияния на СПР, видим, что указанный состав находится в области способности гореть при 85°C.

С учетом того, что в составе удобрения присутствовал инертный компонент (глина), способный усиливать СПР, удобрение явно представляло собой опасный материал, для которого требовалось соблюдение всех необходимых мер безопасности.

Другая достаточно известная авария, широко освещавшаяся в средствах массовой информации, произошла в феврале 2007 г. на борту судна *Ostedijk*, которое следовало из Порсгрунна (Норвегия) в Валенсию (Испания) [159]. На борту судна находилось 6012 т NPK-удобрения марки 15:15:15, производства компании Yara International. Испытания, проведенные в соответствии с транспортным кодексом Организации Объединенных Наций, показали, что оно не склонно к СПР. Авария произошла у побережья Галисии на северо-западе Испании и продолжалась в течение семи дней.

Ostedijk являлся обычным грузовым судном с грузоподъемностью около 7600 т, длиной 120 м, шириной 16,8 м и крейсерской скоростью 11 узлов (5,6 м/с). Судно имело два грузовых отсека. В первом отсеке находилось 3385 т удобрения, во втором — 2627 т. Экипаж судна включал в себя 12 человек.

17 февраля, когда судно находилось примерно в 90 км к северо-западу от Ла-Коруньи, капитан остановил двигатели и сделал первый аварийный вызов, сообщив об испарениях во втором грузовом отсеке. Далее вспомогательная команда буксировала судно в безопасное место. После осмотра специальная инспекция разрешила судну дальнейшее движение, однако из грузового отсека продолжал выходить тонкий белый дым, быстро рассеивающийся ветром.

На следующий день капитан вновь сообщил о проблеме со вторым грузовым отсеком. Судно вновь было отбуксировано на безопасное расстояние, экипаж эвакуирован, а четвертым морякам потребовалась медицинская помощь из-за отравления дымом. На рисунке 6.2.4 показана фотография судна на второй день аварии.



Рис. 6.2.4

Судно *Ostendijk* 18 февраля 2007 г. у северо-западного побережья Испании (второй день аварии)

На третий день газовый шлейф увеличился в размере, стал плотнее и приобрел оранжевый цвет. Дым все еще легко рассеивался ветром, однако работе аварийных служб мешал сильный шторм.

Работы по борьбе с пожаром начались на четвертый день, когда внешнюю сторону второго грузового отсека стали обливать водой из водной пушки. Это не оказало никакого эффекта, так как размер шлейфа и его плотность возросли.

На пятый день аварийная служба открыла грузовой отсек, что привело к увеличению размера шлейфа (рис. 6.2.5). Измерение поверхности груза при помощи тепловых камер показало температуру 175°C. Это говорит о том, что внутри груза она была значительно выше. Для тушения пожара были определены наиболее горячие зоны в грузе, в которые вставили инъекционные трубы для подачи воды. В течение следующего дня пожар был взят под контроль, а 23 февраля (седьмой день) был объявлен потушенным. Через трубы было закачено около 240 м³ воды. После ликвидации пожара судну разрешили отправиться в ближайший порт, расположенный в Бильбао. Вскрытие грузового отсека показало, что разложению подверглась примерно треть груза (рис. 6.2.6).



Рис. 6.2.5

Судно Ostendijk 21 февраля 2007 г. у северо-западного побережья Испании после открытия второго грузового отсека (пятый день аварии)

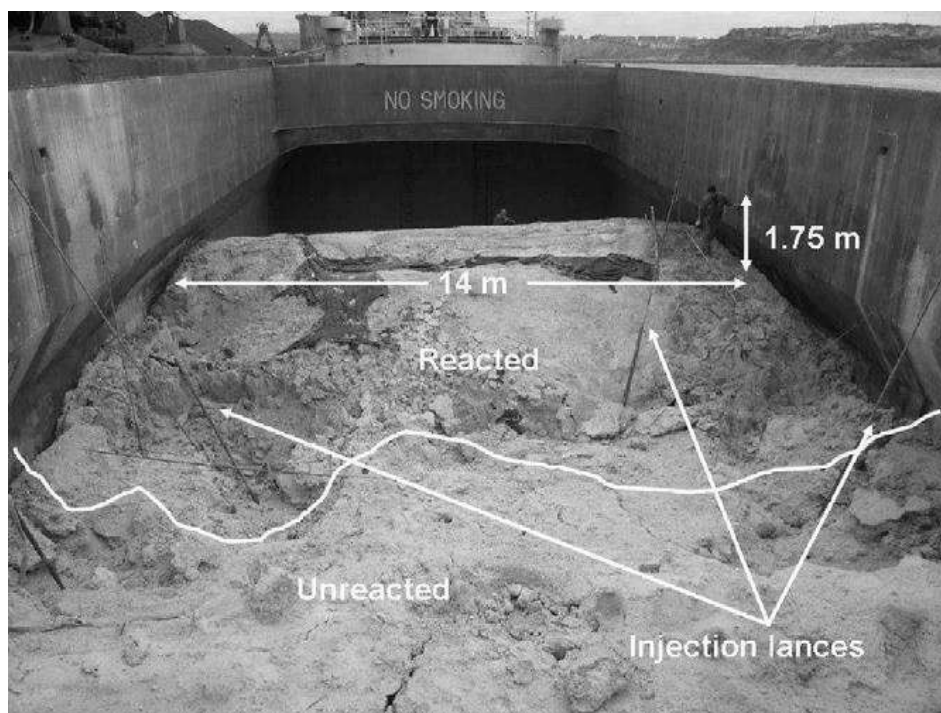


Рис. 6.2.6

Второй грузовой отсек судна Ostendijk после вскрытия (показаны прореагировавшая (reacted) и непрореагировавшая (unreacted) части груза и инъекционные трубы (injection lances))

Анализ газового шлейфа на основании фотографических данных и проведенные экспериментальные исследования, представленные в работах [128, 130, 159], позволяют получить дополнительные сведения об аварии. Наблюдаемый оранжевый цвет шлейфа на третий день указывает на то, что горение распространилось на другие участки груза (предположительно появление новой горячей точки). Белый цвет шлейфа, наблюдаемый в течение большинства дней, указывает на то, что СПР в объеме материала протекал при 250–275°C.

Расчеты [159] показывают, что фронт реакции в первый день составлял 0,85 м³, а мощность теплового потока 5 МВт, тогда как на пятый день фронт реакции увеличился до 20,4 м³, а тепловой поток — до 73 МВт. Проведенные вычисления позволяют сделать вывод, что пожар на судне мог начаться вскоре после отплытия из порта отправления из Норвегии в течение трех дней.

6.2.2. ВЗРЫВЫ ПРИ ХРАНЕНИИ И ТРАНСПОРТИРОВКЕ

Наиболее распространенным видом аварий с участием НА является взрыв. Хотя современные удобрения на основе НА, соответствующие международным стандартам, сами по себе не считаются взрывчатыми веществами, скрытый риск случайной детонации в конкретных условиях остается реальной проблемой и с научной точки зрения не может быть полностью исключен.

Хранение больших объемов удобрений осуществляется в крупных складах, где может содержаться до несколько десятков тысяч тонн продукта. Количество таких складов невелико, и они хорошо идентифицированы, поскольку зарегистрированы государственными надзорными органами, ответственными за контроль промышленных опасностей и рисков. Эти объекты чаще всего располагаются в пределах границ промышленного предприятия или являются отдельными крупными складскими помещениями. При этом существует довольно много небольших складов, размеры которых между собой сильно различаются. Общей проблемой таких складов является их ограниченный контроль. Примерами рисков для таких объектов являются поджоги (преднамеренные пожары) и террористические акты.

Удобрения на основе НА с высоким содержанием НА в соответствии с рекомендациями Организации Объединенных Наций классифицируются как окислители. Удобрения сами по себе не являются горючими веществами, но способны поддерживать потенциальный пожар в качестве окислителя. Следовательно, при тепловом воздействии пожара с участием легковоспламеняющихся веществ удобрения на основе НА будут по меньшей мере способствовать интенсификации процесса горения.

Для любого крупного взрыва НА требуется высокая энергия активации. Пожар, как и другие возможные источники энергии, предоставляет такой энергетический потенциал, необходимый для возможной последующей взрывной активации НА в зависимости от других параметров окружающей среды. Ограничение реакционного пространства, а также загрязнение, например, органическими веществами или соединениями-проторами, являются усугубляющими, а в большинстве случаев необходимыми факторами. Фракционный состав гранул и частиц удобрений также играет важную роль.

В таблице 6.2.2 приведен перечень наиболее крупных и известных аварий с начала прошлого века, произошедших с участием НА в процессе его хранения и транспортировки [13, 160–168].

**Аварии, связанные со взрывом удобрений на основе НА,
при хранении и транспортировке**

Время и место аварии	Описание
21 сентября 1921 г., Оппау, Германия	Взрыв с участием 450 т NS-удобрения на основе НА и сульфата аммония (мольное отношение 2:1), который произошел, когда работники попытались раздробить слежавшуюся массу удобрения с помощью промышленного взрывчатого вещества. Взрыв привел к образованию кратера размером 90×125 м и глубиной 20 м (по данным BASF — 75×115×10 м). По словам свидетелей, произошло два последовательных взрыва, первый из которых был слабый, а второй разрушительный. В результате аварии 561 человек погибли, 1952 получили ранения и около 7500 человек остались без крова. Все здания в радиусе 250–300 м от места взрыва были либо полностью разрушены, либо нуждались в сносе. По разным данным, были разрушены 1000–2000 зданий. Последующее расследование установило, что детонации подверглось около 10% от всей массы удобрения, и около 90% от общего количества, частично в виде больших кусков, было найдено в разрушенном состоянии
1942 г., Тессендерлоо, Бельгия	Для разрушения слежавшейся массы НА использовалось взрывчатое вещество. В результате аварии погибло более 100 человек
16–17 апреля 1947 г., Техас-Сити, США	Авария произошла в порту на судне Grandcamp, на борту которого находилось около 2300 т НА. Для погрузки НА трюмы были предварительно очищены и мешки с НА укладывались на подстилку из деревянных досок, покрытых бумагой. Высота загрузки мешков составляла 7–8 м. Пожар возник в 8:00 в грузовом отсеке с НА, который был упакован в бумажные мешки. Команда пыталась ликвидировать пожар самостоятельно с помощью водяных струй. Капитан принял решение тушить пожар при помощи пара, задрав палубные люки. В 9:12 произошел взрыв, в результате которого погибли капитан и члены экипажа, прохожие, наблюдавшие за пожаром, и члены пожарной бригады, прибывшие на место аварии. В результате взрыва был сильно разрушен порт, а пожар распространился на резервуарный парк близлежащих нефтяных компаний. Обломки от взрыва разлетелись на тысячи метров. На следующий день в 1:30 на судне High Flyer, перевозившем серу и НА, произошло возгорание серы. Из-за отсутствия команды корабля, которая на берегу проводила спасательные работы, пожар развивался беспрепятственно, в результате чего через несколько часов произошел второй мощный взрыв. По разным данным, погибли от 522 до 576 человек, пострадало 3000 и пропали без вести 200 человек. Причина пожара на судне Grandcamp не установлена. Предполагается, что это могло быть связано с непотушенной папиросой. Другой версией могло быть использование на гранулах НА парафино-петролатумного покрытия
1947 г., Брест, Франция	Авария, аналогичная аварии в Техас-Сити. В результате аварии погиб 21 человек
17 декабря 1960 г., Трасквуд, США	23 вагона сошли с рельсов, в том числе вагоны, содержащие НА в мешках и навалом, азотную кислоту и бумажные изделия. Крушение привело к смешению НА с горючими веществами и органическими загрязнителями и возникновению пожара. Вагоны, содержащие НА, взорвались во время пожара. О количестве пострадавших не сообщается
Февраль 1963 г., Трасквуд, США	Второй сход поезда в том же районе, что и в инциденте за два года до этого. Причины крушения неизвестны. Пролитое горючее топливо с сошедшего поезда соприкоснулось с железнодорожным вагоном, загруженным НА, который сгорел, но не взорвался. О количестве пострадавших не сообщается
1972 г., Тарут, Австралия	Грузовик, перевозивший 2 т НА, загорелся и взорвался. Погибло 3 человека

Время и место аварии	Описание
1972 г., Чероки, США	Сильный пожар на складе, содержащем 14 000 т удобрений на основе НА. Склад представлял собой деревянную конструкцию. Приблизительно через 50 мин после возникновения пожара произошел взрыв. Взрыву подверглось менее 10 т удобрения. В результате аварии никто не пострадал
1997 г., Бразилия	В результате дорожно-транспортного происшествия с участием грузовика, загруженного НА, и автоцистерны возник пожар. Через некоторое время произошел взрыв, возможно, вызванный взрывом баллона с пропаном в грузовике. В результате аварии погибло несколько человек в проезжавшем мимо автобусе
2000 г., Флорида, США	В результате дорожно-транспортного происшествия произошло столкновение грузовика, перевозившего НА, и автоцистерны с бензином. Авария привела к возникновению пожара без взрыва. В результате аварии никто не пострадал
21 сентября 2001 г., Тулуза, Франция	Взрыв произошел на заводе удобрений AZote Fertilisant (AZF) с участием 20–120 т НА. Расследование пришло к выводу, что основной причиной аварии является загрязнение НА дихлорциануратом натрия. Взрыв произошел на складе некондиционного гранулированного НА, располагающегося между технологическими отделениями. Возникшая взрывная волна разбила окна на расстоянии до 3 км от завода. В результате аварии погибло 30 человек и 2442 получили ранения
2003 г., Сен-Ромен-ан-Жарес, Франция	В результате пожара на складе, где хранилось 3–5 т НА, примерно через 60 мин после появления огня произошел взрыв. В результате аварии 23 человека получили ранения
24 мая 2004 г., Михайлести (50 км от Бухареста), Румыния	Грузовик, перевозивший приблизительно 20 т НА в мешках, съехал с дороги и перевернулся. Это привело к пожару в кабине грузовика. Через час грузовик взорвался. Пожарная служба не успела приступить к тушению пожара. Не было никакого перекрытия дороги и эвакуации до взрыва. В результате аварии погибло 24 человека
2004 г., Барракас, Испания	В результате дорожно-транспортного происшествия произошел пожар с участием 25 т НА, который примерно через 30 мин привел к взрыву. В результате аварии 2 человека погибли и 3 получили ранения
30 июля 2009 г., Брайан, США	На заводе El Dorado Chemical Company произошел пожар. НА не сдетонировал, но руководство предприятия подготовилось к детонации и эвакуировало персонал завода на 1,5 км, а затем эвакуировалось большинство жителей города, когда газовое облако начало распространяться по городу. Всего было эвакуировано более 80 000 человек. Жертв удалось избежать
17 апреля 2013 г., Вест, США	Взрыв НА на заводе West Fertilizer Company. Взрыву предшествовал пожар, который длился 20 мин, между вызовом спасательной службы и детонацией. В результате аварии погибло 15 человек, 200 получили ранения. Большое количество строений получили серьезные повреждения
2014 г., Шарлевилль, Австралия	В результате дорожно-транспортного происшествия произошло опрокидывание грузовика, перевозившего около 50 т НА. Это привело к пожару. Примерно через 75 мин произошло два последовательных взрыва с интервалом 1–2 мин. В результате аварии никто не пострадал
12 августа 2015 г., Тяньцзинь, Китай	Взрыв в порту Тяньцзиня на севере Китая. Взрыву предшествовал пожар на складах фирмы Ruihai International Logistics Co., Ltd., занимавшейся транспортировкой опасных химических веществ, начавшийся в 22:51. Причиной пожара стало самовоспламенение перегревшегося на солнце контейнера с сухой нитроцеллюлозой, после чего взорвались соседние контейнеры с нитратом аммония и другими химическими веществами (нафталин, сульфид натрия, фурфурол, цианид натрия и др.). Прибывшие на место аварии пожарные не смогли предотвратить распространение огня. Около 23:34 по местному времени произошли два взрыва

Время и место аварии	Описание
	<p>мощностью соответственно 15 и 430 т в тротиловом эквиваленте. Тушение пожара продолжалось до 16:40 14 августа. Число погибших от взрыва составило 165 человек, ранены 798 человек и 8 человек пропали без вести. В окружающем воздухе был обнаружен цианид натрия, что привело к эвакуации местных жителей. Общий экономический ущерб был оценен в 6,9 млрд юаней. Последующее расследование установило, что хранение нитроцеллюлозы осуществлялось с нарушением. В частности, контейнеры, в которых она хранилась, были повреждены, что привело к испарению этанола, используемого для снижения ее пожароопасных свойств. В день аварии стояла жаркая погода, что способствовало испарению этанола. Были выявлены множественные организационные нарушения. Хранение НА в порту было запрещено, однако в момент аварии его количество составляло 800 т. Количество других опасных веществ также значительно превышало разрешенные нормы. Помимо этого, количество контейнеров и порядок их расположения также не соответствовали действующим нормативам. Контейнеры располагались хаотически с большим количеством ярусов и небольшим расстоянием друг от друга, что не позволило пожарным машинам, прибывшим на вызов, добраться до места пожара и ликвидировать его</p>
4 августа 2020 г., Бейрут, Ливан	<p>Авария произошла в порту. Всего прогремело два взрыва. Во время второго, более мощного, взорвалось 2750 т НА, конфискованного с судна Rhosus и с 2013 г. хранившегося в портовой зоне. Погибли около 200 и получили ранения около 6000 человек. В городе произошли серьезные повреждения зданий. Без жилья остались примерно 300 тыс. жителей. В 2014 г. опасный груз был конфискован, в дальнейшем по решению суда помещен в склад на причале бейрутского порта, где хранился в последующем до момента взрыва. Незадолго до взрывов инспекция потребовала устранить свободный доступ на склад. Предположительно, взрывы произошли из-за сварочных работ при ликвидации неконтролируемых проходов. От искр загорелись петарды, также хранившиеся на складе, а следом детонировал НА. Первый, меньший взрыв породил облако серого дыма над пламенем и мерцающие огни, похожие на фейерверк. Второй взрыв сотряс центральный Бейрут и поднял грибовидное облако пыли и рыжего дыма в воздух и произошел примерно в 18:08 по местному времени и породил сейсмическую волну магнитудой 3,3 балла. Второй взрыв был зафиксирован на видеозаписях множеством очевидцев, так как первый взрыв привлек внимание к этому месту. Его сопровождала мощная ударная волна с образованием за фронтом, в области пониженного давления белой куполообразной зоны конденсации (облака Вильсона), и нанеся основные повреждения вне порта. Свидетели говорят, что дома на расстоянии 10 км получили повреждения от взрыва. Мощность второго взрыва оценивается в 2,2 кт в тротиловом эквиваленте (в работе [169] на основании анализа видеозаписей, выложенных в социальных сетях, показано, что мощность взрыва составляла 1,12 кт в тротиловом эквиваленте, по другим данным — 0,7–1,1 кт в тротиловом эквиваленте [168]). По сообщениям, взрывы были слышны на расстоянии 240 км — на Кипре. От взрыва на месте хранилища на причале образовался кратер диаметром около 70 м, заполненный водой (рис. 6.2.7). В настоящее время рассматриваются три возможные версии произошедшего: халатность, несчастный случай и внешнее вмешательство. К расследованию подключены специалисты Интерпола</p>

Отдельно стоит остановиться на авариях в Тулузе в 2001 г. и Весте в 2013 г. Эти события активно обсуждались в средствах массовой информации и в научной литературе. Эти инциденты произошли относительно недавно, и анализ этих событий может быть полезен для понимания опасности удобрений на основе НА в современном мире.



Рис. 6.2.7

Кратер, заполненный водой, на месте взрыва
в порту Бейрута 4 августа 2020 г.

21 сентября 2001 г. в Тулузе на заводе AZote Fertilisant (AZF) произошел сильный взрыв [8, 170]. На заводе осуществлялось производство НА, удобрений на его основе и органических веществ, включая хлорсодержащие. Завод располагался в промышленной зоне к югу от Тулузы примерно в 3 км от центра города на берегу реки Гаронны. Штат завода составлял 469 человек, а годовой оборот — около 100 млн евро. На территории завода располагалось несколько крупных хранилищ с аммиаком, хлором, раствором НА и метанолом.

Взрыв произошел в 10:17 по местному времени на складе (рис. 6.2.8), расположенном между технологическими корпусами и корпусом фасовки готовой продукции. Склад использовался для временного хранения некондиционного НА (продукция, не соответствующая фракционному или химическому составу, полученная при пуске или остановке производства, вернувшаяся от клиентов, полученная в испытаниях с новыми добавками). В дальнейшем этот НА перерабатывался в комплексные удобрения. Склад не был газифицирован и к нему не были подведены трубы с паром. Работа на складе осуществлялась тремя подрядными организациями, но на момент взрыва никого из сотрудников на складе не было.

По экспертным оценкам, взорвалось 20–120 т НА, что привело к образованию овального кратера размером 65×45 м и глубиной 7 м и сильному разрушению северной части завода (рис. 6.2.9 и 6.2.10). Мощность взрыва составила 20–40 т в тротиловом эквиваленте. Взрыв вызвал сейсмическую волну в 3,4 балла по шкале Рихтера, которая разбила окна во всех домах в радиусе около 3 км. В момент взрыва на территории предприятия находилось 266 сотрудников AZF и 100 работников подрядных организаций. В результате аварии погибло 30 человек, из которых 21 — на территории завода. Было госпитализировано 2442 человека. В общей сложности повреждения получили около 25 000 домов, из которых около 1000 были разрушены полностью. Взрыв также нанес значительный ущерб другим химическим компаниям, расположенным на другой стороне реки Гаронны. Отмечается, что последствия аварии могли быть еще тяжелее из-за «эффекта домино». Как предполагается, этого сценария удалось избежать из-за того, что хранилища и вагоны с аммиаком и хлором располагались за крупными строениями, которые приняли основной удар на себя. По оценкам различных страховых компаний, ущерб от аварии оценивается в 1,5–2,3 млрд евро.



Рис. 6.2.8
Склад на заводе AZF, в котором произошел взрыв



Рис. 6.2.9
Вид на завод AZF после взрыва



Рис. 6.2.10
Кратер, образовавшийся на месте взрыва на заводе AZF

В результате взрыва образовалось большое облако пыли и бурого дыма, которое направилось на северо-запад. Появление бурого дыма было связано с аварийной остановкой цеха азотной кислоты. Основными компонентами образовавшегося облака были HNO_3 , HN_3 , NO_2 и N_2O , что привело к появлению у людей, попавших под его воздействие, тошноты и раздражения глаз и горла. Местная администрация потребовала, чтобы жители оставались дома. Помимо этого, взрыв привел к утечке раствора НА и азотной кислоты в реку Гаронну, однако ее быстро удалось взять под контроль.

Последующие многочисленные расследования и судебные разбирательства пришли к выводу, что основной причиной взрыва является взаимодействие НА с соединениями, ускоряющими разложение НА. Предполагается, что накануне взрыва НА мог быть загрязнен оксидами железа, серой, битумом, из которого был изготовлен пол склада, а также дихлорциануратом натрия, который производился на AZF. Последняя версия является наиболее обсуждаемой, хотя среди экспертного сообщества отсутствует единое мнение. При наличии небольшого содержания влаги реакция между НА и дихлорциануратом натрия протекает бурно при температурах, близких к окружающей среде. Помимо каталитического влияния хлорид-анионов, происходит образование очень неустойчивого трихлорамина NCl_3 , склонного к детонации.

В апреле 2002 г., примерно через 6 мес. после аварии, группа TotalFinaElf, владеющая заводом AZF, приняла решение о закрытии предприятия. В дальнейшем на месте разрушенного завода был построен исследовательский онкологический центр.

Расследование аварии осуществлялось несколькими государственными органами Франции независимо друг от друга. Основной вывод заключался в недооценке опасности НА и возможности его контакта с дихлорциануратом натрия. Сценарий такого взрыва не рассматривался ни самим предприятием, ни государственными надзорными органами, ни другими независимыми экспертами. Исследования взаимодействия НА с хлорорганическими соединениями до этого события не проводились. Риск взрыва считался маловероятным при условии соблюдения всех производственных стандартов и нормативных положений. Другой важный вывод касается организации городского планирования. С момента строительства завода до аварии город постепенно рос и различные строения, в том числе и жилые, приближались к территории завода, что поставило вопрос перед властями Франции о решении данного вопроса.

Другая крупная авария произошла 17 апреля 2013 г. на заводе West Fertilizer Company в городе Вест (США) [9, 10, 171], расположенном в центральной части штата Техас в 120 км от Далласа. Население Веста на момент аварии составляло 2800 человек. Завод West Fertilizer Company занимался хранением минеральных удобрений, аммиака и другой сельскохозяйственной продукции (гербициды, инсектициды, семена) и их дистрибуцией. В начале своей деятельности в 1962 г. завод находился среди полей на открытом пространстве. В дальнейшем на участках земли около завода были воздвигнуты жилые строения и школы.

Склад, в котором хранилась продукция, включая НА, представлял собой сооружение, выполненное из дерева, фанеры и битумной кровли. Бункер, в котором хранился НА, также был изготовлен из деревянного каркаса со стенками из фанеры и имел следующие размеры: ширина 2,4 м, длина 6 м, высота 9 м. В момент аварии на складе находилось 36–55 т НА. Еще 91 т НА располагалась в железнодорожном вагоне рядом со складом.

Авария началась с пожара внутри склада (рис. 6.2.11). В 19:29 по местному времени жители города сообщили о появлении дыма. Сразу после этого полиция начала эвакуацию людей. Первая пожарная машина прибыла к месту аварии в 19:37. В 19:51 (через 14 мин после появления первых признаков дыма) произошел взрыв мощностью 11,4 т в тротиловом эквиваленте (рис. 6.2.12). Близлежащие сейсмические

станции зафиксировали колебания в размере 2,1 балла по шкале Рихтера. В результате взрыва погибло 15 человек, 10 из которых — пожарные. 228 человек получили ранения различной степени тяжести, среди которых 46 были госпитализированы. Обломки взрыва были обнаружены на расстоянии 3,2 км от места аварии. Завод был почти полностью разрушен (рис. 6.2.13). Разрушенными оказались также 350 домов, из которых 142 не подлежали восстановлению. На месте склада образовался кратер диаметром 23 м и глубиной 3 м.



Рис. 6.2.11

Пожар на складе завода West Fertilizer Company перед взрывом



Рис. 6.2.12

Взрыв на заводе West Fertilizer Company



Рис. 6.2.13

Завод West Fertilizer Company до (сверху) и после (снизу) аварии

По итогам проведенного расследования был сделан вывод, что пожар, предшествовавший взрыву, был преднамеренным, и предложены три наиболее вероятных сценария развития событий.

1. Произошло накопление сажи, образованной в результате пожара, в верхней части бункера с НА. Одновременно с этим в той же зоне происходило плавление НА и его разложение с образованием газообразных соединений. Смесь этих газов с сажей создала облако, которое воспламенилось. Это вызвало волну избыточного давления, которая затем подверглась дефлаграционно-детонационному переходу в ограниченном пространстве бункера, что в дальнейшем привело к взрыву НА.

2. Нагревание НА через стенку бункера привело к его плавлению и диссоциации с образованием азотной кислоты. Деревянная поверхность была полностью охвачена пламенем за 3 мин до взрыва. Далее, как предполагается, азотная кислота прореагировала с деревянными стенками бункера с образованием взрывоопасной нитроцеллюлозы.

3. Инициирование детонации произошло в шахте элеватора — самой низкой точке на складе. Предполагается, что расплавленный НА скапливался в этом месте, загрязняясь сажой и резиной с конвейерных лент. Шахта состояла из цементных стен и создавала замкнутое пространство, в котором, в случае возгорания, мог возникнуть дефлограционно-детонационный переход.

Следствие рассматривало первый сценарий как наиболее вероятный. Остальные сценарии никогда ранее не наблюдались и считались маловероятными.

Как в последующем было установлено, склад не был оборудован системами оповещения о возникновении пожара и пожаротушения. Помимо этого, прибывшая на место аварии пожарная бригада состояла полностью из волонтеров, которые не знали об опасности НА и первым делом начали охлаждать водой емкости с аммиаком.

Крупные аварии, произошедшие в Оппау (1921), Тессендерлоо (1942), Техас-Сити (1947) и Бресте (1947), привели к тому, что большое внимание общественных, промышленных и научных сообществ стало уделяться вопросам надежности производственного процесса и безопасности при хранении и транспортировке. В частности, было прекращено использование воска в качестве антислеживающего агента. В результате, начиная с 1950-х гг., уменьшилась как частота аварий, так и их масштаб.

Трагедия в Тулузе в 2001 г. вновь заставила пересмотреть отношение к НА, в том числе к некондиционным продуктам при хранении навалом. В результате на национальном и международном уровнях стали ужесточаться нормативно-правовые базы и стандарты, которые обеспечивают контроль за крупными складами с потенциально крупными последствиями в случае возникновения аварии. Крупные склады, как правило, располагаются на или рядом с производственными площадками или у производителей тукосмесей и у наиболее крупных дистрибьюторов. Однако риск возникновения аварии существует и на небольших складах непосредственно в местах применения удобрений в сельском хозяйстве и садоводствах.

В подавляющем большинстве случаев взрыву НА предшествует пожар. Сценарий «взрыв после пожара» достаточно сложен, что, в частности, подтверждает авария в Весте. Как правило, при таком сценарии источник с высокой тепловой энергией воздействует на материал, содержащий НА, с возможностью загрязнения органическими материалами или веществами, содержащими катализаторы разложения НА, или в результате присутствия горючих материалов (топливо, смазочные масла, шины). В этих условиях загрязнению способствует низкая температура плавления НА. Взрыву также способствует создание условий ограничения и отсутствия условий быстрого отвода газообразных продуктов разложения.

Примером случая такого сценария служит сильный пожар на складе в Чероке (США) в 1973 г. На складе находилось 14 000 т НА, однако во взрыве участвовало 5–10 т. Взрыв произошел через 30–40 мин после возникновения пожара. Предполагается, что авария стала следствием загрязнения НА древесиной или маслом.

Другой известный случай взрыва произошел в 2003 г. во французском Сен-Ромен-ан-Жарес, где хранилось 3–5 т НА в биг-бэгах (рис. 6.2.14). Сообщается, что условия хранения не соответствовали современным требованиям для предотвращения риска. В частности, рядом с удобрением располагалась куча пластиковых коробов. Через 60 мин после возникновения пожара произошел взрыв, в результате которого, к счастью, никто не погиб. Сообщается также, что никто из членов прибывшей пожарной бригады не знал о содержимом склада.

Пожар, возникающий при автомобильной транспортировке НА и удобрений на его основе, также несет серьезную опасность, о чем свидетельствуют аварии в Таруне (Австралия) в 1972 г., в которой погибли 3 человек, и в Бразилии в 1997 г. также с человеческими жертвами. Из относительно недавних случаев две аварии с участием 20–25 т НА, которые произошли по сценарию «взрыв после пожара».

Авария в Барракасе (Испания) в 2004 г. возникла в результате столкновения грузовика, перевозившего удобрение, с другим транспортным средством, что привело к возникновению пожара. Далее грузовик выехал в кювет, где, вероятно, произошло загрязнение удобрения топливом. Через 30 мин после дорожно-транспортного происшествия раздался взрыв, в результате которого два человека погибли и еще трое получили ранения.

Другая авария произошла в 2004 г. в 50 км от Бухареста (Румыния) и также стала следствием дорожно-транспортного происшествия. Грузовик перевозил 25 т НА в мешках. Через 55 мин после возникновения пожара произошел взрыв (рис. 6.2.15). В результате взрыва погибло 18 человек, включая водителя, полицейских и пожарных.



Рис. 6.2.14

Разрушенный взрывом склад в Сен-Ромен-ан-Жарес



Рис. 6.2.15

Кратер, образованный в результате взрыва НА в 50 км от Бухареста

Большое количество людей, в том числе журналистов, получили ранения из-за того, что дорога, где произошла авария, не была перекрыта и по ней продолжало осуществляться движение.

Сценарию «взрыв после пожара» необходимо уделять большое внимание. Для возникновения детонации, как правило, необходимо сочетание крайне необычных условий, таких как сильный тепловой источник, загрязнение горючими материалами или промоторами разложения НА, наличие ограничения реакционного пространства и повышенное давление. Исходя из описанных выше случаев, стоит отметить, что период от инициирования пожара до детонации составляет, как правило, 15–60 мин.

6.3. УРОКИ, ИЗВЛЕЧЕННЫЕ ИЗ АВАРИЙ

В подавляющем большинстве случаев аварии с участием удобрений на основе НА при хранении и транспортировке происходят в результате воздействия единственного фактора — неконтролируемого пожара или непреднамеренного воздействия другого источника тепла [7, 160–162]. Исключением может являться взрыв в Тулузе в 2001 г. Хотя расследование не смогло однозначно установить причину и остановилось на версии с загрязнением НА дихлорциануратом натрия, возникновение пожара все же нельзя исключать. Таким образом, аварии могут быть исключены или риск их возникновения может быть сведен к минимуму при отсутствии возможности возникновения пожара и устранения возможного контакта удобрения с другими тепловыми источниками. Для этого требуется проведения мероприятий по двум направлениям [7]:

- 1) получение удобрений с такими составами, для которых снижается способность поддерживать горение и снижается вероятность возникновения взрыва;
- 2) организация мер по обеспечению безопасности складов, в которых осуществляется хранение удобрений, с целью устранения риска возникновения неконтролируемого пожара или его минимизации и возможностью быстрой его ликвидации.

Эти меры не новы и известны достаточно давно. Единственная причина, по которой при хранении и транспортировке происходят аварии, заключается в том, что эти меры не выполняются. Данная проблема может быть решена в одностороннем порядке как со стороны производителей удобрений, так и со стороны государственных органов, однако предпочтительно, чтобы необходимые меры были сделаны с обеих сторон.

В соответствии с первым направлением в состав удобрений вводятся компоненты, способствующие значительному снижению их пожаро- и взрывоопасных свойств. Такие компоненты могут либо снизить содержание НА в готовом продукте, либо замедлять скорость его разложения. Для азотных удобрений на основе НА наиболее эффективными добавками являются карбонат кальция и сульфат аммония. В случае фосфорных удобрений снижение содержания НА и ингибирование скорости его разложения без изменения содержания основных питательных веществ может быть достигнуто за счет увеличения M . Однако эффективность такой меры относительна и зависит от величины M , содержания фосфатов аммония и соединений-промооторов в удобрении. При этом увеличение M приводит к увеличению количества аммиака в отходящих газах и увеличивает энергетические затраты на рециркуляцию абсорбционных растворов при их получении. НА также может быть замещен на карбамид, но для гранулированных удобрений выпуск карбамидсодержащих фосфорных удобрений не получил широкого распространения из-за неудовлетворительных потребительских свойств (высокая гигроскопичность и слеживаемость) [172]. Но такое замещение может быть реализовано для жидких удобрений.

Все мероприятия, направленные на изменение фазового состава удобрений на основе НА с целью снижения их пожаро- и взрывоопасных свойств, не всегда легко реализуемы, могут потребовать значительных изменений в технологическом процессе и привести к повышению себестоимости. Со стороны государственных органов легче всего регулировать азотные удобрения, определяя содержание нитратного азота. Однако для комплексных удобрений, в состав которых могут входить как ингибиторы, так и промоотеры, такое регулирование проблематично. В таком случае указанные выше мероприятия могут носить лишь рекомендательный характер. Также необходимо отметить, что низкое содержание НА не гарантирует способности удобрения не поддерживать горение. Например, NPK-удобрения, полученные на основе азотнокислотного разложения без удаления кальциевых соединений, характеризу-

ются относительно низким содержанием питательных элементов, однако за счет способности образовывать прочную матрицу в гораздо большей степени склонны к СПР, чем более концентрированные удобрения на основе нейтрализации аммиаком ЭФК. Вопрос о пожаро- и взрывоопасных свойствах NPK-удобрений может быть решен только в рамках их тестирования. Причем для более объективных результатов необходимо проведение максимально разносторонних тестов в разных экспериментальных условиях и различными количествами.

Другим направлением является обеспечение складов пожаробезопасными условиями. Склад должен быть сконструирован таким образом, чтобы исключить возможность возникновения неконтролируемого пожара. Для этого он должен быть изготовлен из негорючих и нереактивных материалов. Древесина, находящаяся в контакте с НА, может им насыщаться, а затем при воспламенении гореть с гораздо более сильным пламенем. Даже поверхностная обработка древесины для предотвращения впитывания НА недостаточна, так как древесина является горючим материалом. Исключением могут являться только очень мелкие части конструкции склада, для которых не существует альтернативы среди негорючих материалов. Обычная конструкция из древесины может легко воспламениться от небольших источников (например, при электрическом замыкании), способствуя сильному и продолжительному пожару. Весьма маловероятно, что авария в Весте произошла бы, если бы склад и бункер были изготовлены из негорючих материалов.

Склад также должен быть оборудован системой сигнализации о появлении дыма и избыточного тепла от пламени с контролем от центрального пульта и системой пожаротушения. Полы на складе должны быть спроектированы таким образом, чтобы не было шахт, дренажей и других участков, куда бы мог стекать и накапливаться НА. Одна из версий взрыва на складе в Весте предполагала накопление плава НА в шахте элеватора и его контакта с сажей от пожара и резиновой лентой конвейера. Хотя такой сценарий считается маловероятным, подобное развитие событий в случае других аварий вполне вероятно.

Для подавления пожара с участием удобрений на основе НА нельзя использовать водяной пар. Борьба с огнем должна проводиться с помощью больших объемов воды. При использовании небольших объемов воды большая ее часть будет испаряться с образованием пара. С повышением температуры пламени в присутствии пара повышается и риск взрыва за счет того, что в замкнутом пространстве испаряющаяся вода приводит к повышению давления. Однако в ряде случаев наиболее подходящим выходом может стать возможность пожару продолжиться с одновременной предупредительной эвакуацией из близлежащих населенных пунктов. Аварии в Весте и в пригороде Бухареста показали, что именно такие действия спасательных служб позволили бы предотвратить человеческие жертвы как среди самих спасательных служб, так и среди гражданского населения. Авария в 2014 г. в Шарлевилле (Австралия) показывает, что спасательные службы, первые прибывшие к месту аварии, спасая водителя грузовика, неосознанно подвергли свою жизнь риску, так как не знали о характере груза. Детонация произошла через несколько минут после того, как они спустились с холма, который послужил естественным барьером от детонационной волны. Спасательные службы также должны быть осведомлены о характере материала, о его опасных свойствах и способах борьбы с такими пожарами.

Еще одним важным направлением для предотвращения аварий с участием НА является необходимость принятия мер, исключающих загрязнение и слеживаемость удобрений. Взрывы на складе в Тулузе, при дорожно-транспортных происшествиях и на технологической установке в Порт-Ниле одной из причин имели загрязнение нежелательными веществами. Авария в Валье-де-Эскомбрерас, возможно, не имела бы таких последствий, если бы хранимое на складе NPK-удобрение не лежало бы в одной

большой куче в течение длительного времени. Это привело к накоплению большого количества тепла в течение долгого времени. Удобрение необходимо периодически перемешивать и не хранить в больших количествах в одном месте.

Другим источником аварий с участием НА являются технологические установки. Эти аварии происходят намного реже, чем при хранении и транспортировке, однако они также имеют тяжелые последствия. Представленные выше аварии стали следствием непреднамеренного закисления растворов НА и загрязнения их хлоридами и продуктами коррозии, а также нагревом растворов до недопустимых температур. В случае остановки производственного процесса растворы НА должны быть перекачаны в отдельные емкости с обогревом для предотвращения выделения твердой фазы. В емкость также должен непрерывно подаваться аммиак для того, чтобы не произошло закисление раствора и для поддержания pH плава или раствора на необходимом значении. Датчики температуры, pH и уровня раствора должны показывать истинные значения непосредственно в эксплуатируемых аппаратах. Одна из причин взрыва на заводе в Порт-Ниле связана с тем, что датчик pH показывал значение не в аппарате, а в кармане сливной трубы, что привело к неверным выводам о состоянии раствора. Помимо этого, необходимо следить за содержанием хлоридов в исходной азотной кислоте, воде и аммиаке. Именно повышенное содержание хлоридов в исходной азотной кислоте привели к их недопустимому накоплению в реакторе-нейтрализаторе.

При гранулировании удобрений на основе НА с использованием барабанных грануляторов необходимо обеспечить независимое электропитание вентиляционного оборудования, чтобы в случае возникновения СПР образующиеся токсичные газы разложения удалялись через систему абсорбции и не попадали в рабочее помещение. Это позволит рабочему персоналу безопасно эвакуироваться с места аварии.

Взрывы в Тулузе и Весте показали важность городского планирования вокруг опасных объектов. В обоих случаях при строительстве заводов городская черта находилась далеко от промышленной зоны, однако со временем города значительно разрослись и приблизились к промышленным объектам. В результате последовавших взрывов городская инфраструктура получила сильные повреждения, приведя к жертвам и серьезным экономическим последствиям.

Однако все же главным уроком, который необходимо сделать из произошедших аварий для предотвращения последующих трагедий, является понимание опасности и скрытого риска материалов на основе НА. Во всех случаях аварии были следствием недооценки опасности НА. Понимание людьми, работающими с такими удобрениями, их опасных свойств и возможных последствий позволит избежать подобных происшествий в будущем. Но и этого недостаточно. Необходимо проведение систематических научных исследований, направленных на понимание свойств НА и способов снижения риска. Именно отсутствие понимания опасности смеси НА и дихлорцианурата натрия могло стать причиной крупной аварии в Тулузе.

В заключение стоит также сказать о важности открытости со стороны промышленных компаний и государственных органов. Нередко по репутационным, финансовым и политическим причинам информацию об авариях скрывают. В долгосрочной перспективе это может иметь очень серьезные последствия, так как именно широкое освещение в средствах массовой информации, анализ этих аварий, возможность обсуждения в научном и экспертном сообществе позволит учесть совершенные ошибки и предотвратить их в будущем.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Oommen, C.* Ammonium nitrate: a promising rocket propellant oxidizer / *C. Oommen, S. R. Jain* // *J. of Hazardous Materials*. — 1999. — Vol. A67. — P. 253–281. — [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894\(99\)00039-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894(99)00039-4).
2. *Chaturvedi, S.* Review on thermal decomposition of ammonium nitrate / *S. Chaturvedi, P. N. Dave* // *J. of Energetic Materials*. — 2013. — Vol. 31. — P. 1–26. — <http://dx.doi.org/10.1080/07370652.2011.573523>.
3. *Волкова, А. В.* Рынок минеральных удобрений. I квартал 2017 г. — Центр развития. Национальный исследовательский университет Высшей школы экономики. — 59 с.
4. *Левин, Б. В.* Состояние производства комплексных удобрений в мире и особенности их производства в России / *Труды НИУИФ*. — М., 2009. — С. 36–47.
5. *Jasinski, S. M.* Phosphate Rock [Advanced Release]. — 2015 Minerals Yearbook. — November 2016. — 10 p. — https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/myb1-2015-phosp.pdf.
6. *Jasinski, S. M.* Phosphate Rock. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2017. — https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/mcs-2017-phosp.pdf.
7. *Babrauskas, V.* Explosions of ammonium nitrate fertilizer in storage or transportation are preventable accidents / *J. of Hazardous Materials*. — 2016. — Vol. 304. — P. 134–149. — <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.040>.
8. First lessons of the Toulouse ammonium nitrate disaster, 21st September 2001, AZF plant, France / *N. Dechy, T. Bourdeaux, N. Ayrault, M.-A. Kordek [et al.]* // *J. of Hazardous Materials*. — 2004. — Vol. 111. — P. 131–138. — <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.02.039>.
9. Case study and lessons learned from the ammonium nitrate explosion at the West Fertilizer facility / *D. M. Laboureur, Z. Han, B. Z. Harding, A. Pinera [et al.]* // *J. of Hazardous Materials*. — 2016. — Vol. 308. — P. 164–172. — <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.039>.
10. West Fertilizer Company Fire and Explosion. Investigation Report. US Chemical Safety and Hazard Investigation Board. January 2016. — 267 p. — <http://www.csb.gov/west-fertilizer-explosion-and-fire/>.
11. Справочник азотчика. Производство разбавленной и концентрированной азотной кислоты. Производство азотных удобрений. Материалы, компрессоры и газгольдеры производств азотной кислоты и удобрений. Энергосбережение производств связанного азота и органических продуктов. Техника безопасности производств связанного азота и органических продуктов. — 2-е изд. перераб. — М.: Химия, 1987. — 464 с.
12. Производство аммиачной селитры в агрегатах большой единичной мощности / *М. Е. Иванов, В. М. Олевский, Н. Н. Поляков, В. Ю. Поплавский [и др.]*. — М.: Химия, 1990. — 288 с.
13. Аммиачная селитра: свойства, производство, применение / *А. К. Чернышов, Б. В. Левин, А. В. Туголуков, А. А. Огарков [и др.]*. — М.: ИНФОХИМ, 2009. — 544 с.

14. Технология фосфорных и комплексных удобрений / М. В. Андреев, А. А. Бродский, Ю. А. Забелешинский, Е. А. Зорина [и др.]. — М. : Химия, 1987. — 464 с.
15. Кононов, А. В. Основы технологии комплексных удобрений / А. В. Кононов, В. Н. Стерлин, Л. И. Евдокимова. — М. : Химия, 1988. — 320 с.
16. Metal ions solubility in plant phosphoric acid — degree of ammonia neutralization and temperature effects / Y. K. Leong, M. Sganzerla, C. C. Berndt, G. R. Campbell // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. — 2008. — Vol. 47. — P. 1380–1385. — <http://doi.org/10.1021/ie071099m>.
17. Ammonium phosphate slurry and particle properties — the influence of Fe (III) and Al(III) impurities, solid concentration and degree of neutralization / G. R. Campbell, Y. K. Leong, C. C. Berndt, J. L. Liow // *Chemical Engineering Science*. — 2006. — Vol. 61. — Is. 17. — P. 5856–5866. — <http://doi.org/10.1016/j.ces.2006.05.010>.
18. Precipitated impurities in 18-46-0 fertilizers prepared from wet-process phosphoric acid / E. F. Dillard, A. W. Frazier, T. C. Woodis, Jr. F. P. Achorn // *J. of Agricultural and Food Chemistry*. — 1982. — Vol. 30. — P. 382–388. — <http://doi.org/10.1021/jf00110a043>.
19. Определение состава нитроаммофоски и промежуточных продуктов в процессе азотно-серноокислотного разложения фосфоритов Каратау / Е. К. Шмультян, Н. Л. Портнова, Т. В. Дорошина, Т. Ф. Абашкина [и др.] // Сб. НИИТЭХИМ. Сер.: Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты. — 1975. — Вып. 8. — С. 18–23.
20. Определение химического и фазового состава конечных и промежуточных продуктов в процессе азотно-серноокислотного разложения апатитового концентрата / Е. К. Шмультян, Н. Л. Портнова, Т. В. Дорошина, Т. Ф. Абашкина [и др.] // Сб. НИИТЭХИМ. Сер.: Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты. — 1973. — Вып. 11. — С. 3–10.
21. Лобачева, М. П. Совершенствование технологии комплексных удобрений на основании результатов изучения ряда физико-химических свойств системы $\text{NH}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-KCl-H}_2\text{O}$ // Диссертация канд. тех. наук. — М., 1990. — 229 с.
22. Properties of complex ammonium nitrate-based fertilizers depending on the degree of phosphoric acid ammoniation / K. Gorbovskiy, A. Kazakov, A. Norov, A. Malyavin [et all.] // *International Journal of Industrial Chemistry*. — 2017. — Vol. 8. — Is. 3. — P. 315–327. — <http://doi.org/10.1007/S40090-017-0121-4>.
23. Исследование свойств и фазового состава нитратсодержащих удобрений, полученных с различной степенью аммонизации фосфорной кислоты / К. Г. Горбовский, В. М. Колпаков, А. М. Норов, А. С. Малявин [и др.] // Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология. — 2015. — № 2. — С. 31–34.
24. Федюшкин, Б. Ф. Минеральные удобрения с микроэлементами: Технология и применение. — М. : Химия, 1989. — 272 с.
25. Mortvedt, J. J. Needs for controlled-availability micronutrient fertilizers. *Fertilizer Research*. — 1994. — V. 38. — P. 213–221. — <http://doi.org/10.1007/BF00749694>.
26. A theoretical study of the kinetics of the boric acid — borate equilibrium in seawater / R. E. Zeebe, A. Sanyal, J. D. Ortiz, D. A. Wolf-Gladrow // *Marine Chemistry*. — 2001. — V. 73. — P. 113–124. — [http://doi.org/10.1016/S0304-4203\(00\)00100-6](http://doi.org/10.1016/S0304-4203(00)00100-6).
27. Power, P. P. The chemistry of boron and its speciation in plants. *Plant and Soil* / P. P. Power, W. G. Woods. — 1997. — Vol. 193. — P. 1–13. — <http://doi.org/10.1023/A:1004231922434>.
28. Neiner, D. Solid-state synthesis and structure of the enigmatic ammonium octaborate: $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_7\text{O}_9(\text{OH})_5]^{3/4}\text{B}(\text{OH})_3^{5/4}\text{H}_2\text{O}$ / D. Neiner, Y. V. Sevryugina, D. M. Schuber // *Inorganic Chemistry*. — 2016. — Vol. 55. — Is. 17. — P. 8706–8711. — <http://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01243>.

29. Slow-release boron fertilisers: co-granulation of boron sources with mono-ammonium phosphate (MAP). *Soil Research* / M. Abat, F. Degryse, R. Baird, M. J. McLaughlin. — 2015. — V. 53. — Is. 5. — P. 505–511. — <http://doi.org/10.1071/SR14128>.
30. Synthesis and characterization of ammonium phosphate fertilizers with boron / A. Magda, R. Pode, C. Muntean, M. Medeleanu [et al.] // *J. of the Serbian Chemical Society*. — 2010. — Vol. 75. — Is. 7. — P. 951–963. — <http://doi.org/10.2298/JSC090228064M>.
31. Dissolution kinetics of macronutrient fertilizers coated with manufactured zinc oxide nanoparticles / N. Milani, M. J. McLaughlin, S. P. Stacey, J. K. Kirbi [et al.] // *J. of Agricultural and Food Chemistry*. — 2012. — Vol. 60. — P. 3991–3998. — <http://doi.org/10.1021/jf205191y>.
32. *Bridger, G. L.* Metal ammonium phosphate as fertilizers / G. L. Bridger, M. L. Salutsky, R. W. Starostka // *J. of Agricultural and Food Chemistry*. — 1962. — №. 3. — V. 10. — P. 181–188. — <http://doi.org/10.1021/jf60121a006>.
33. *Frazier, A. W.* The system $\text{NH}_3 - \text{ZnO} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ at 25° / A. W. Frazier, E. F. Dillard, J. R. Lehr // *J. of Agricultural and Food Chemistry*. — 1975. — Vol. 23. — № 2. — P. 330–334. — <http://doi.org/10.1021/jf60198a038>.
34. *Walter, K. H.* Manganese in Soil and Plants. Developments in Plant and Soil Sciences. Chapter 15. Manganese Fertilizers. — 1988. — P. 225–241. — http://doi.org/10.1007/978-94-009-2817-6_16.
35. *Gilkes, R. J.* An insoluble copper phosphate in copper superphosphate // *J. of Agricultural and Food Chemistry*. — 1977. — Vol. 25. — № 3. — P. 667–670. — <http://dx.doi.org/10.1021/jf60211a053>.
36. *Кашин, В. К.* Биогеохимия, физиология и агрохимия йода. — Л.: Наука, 1987. — 261 с.
37. *Choi, C. S.* The structure of ND_4NO_3 phase V by neutron powder diffraction / C. S. Choi, H. J. Prask // *Acta Crystallographica Section B*. — 1983. — Vol. B39. — P. 414–420. — <http://dx.doi.org/10.1107/S0108768183002669>.
38. The structure of the low-temperature phase V of ammonium nitrate, ND_4NO_3 / M. Ahtee, K. J. Smolander, B. W. Lucas, A. W. Hewat // *Acta Crystallographica Section C*. — 1983. — Vol. C39. — P. 651–655. — <http://dx.doi.org/10.1107/S0108270183005806>.
39. *Herrmann, M. J.* Phase transition and lattice dynamics of ammonium nitrate. Propellants, Explosives, Pyrotechnics / M. J. Herrmann, W. Engel. — 1997. — Vol. 22. — P. 143–147. — <http://dx.doi.org/10.1002/prep.19970220308>.
40. *Holden, J. R.* Crystal structures of three solid solution phases of ammonium nitrate and potassium nitrate / J. R. Holden, C. W. Dickinson // *J. of Physical Chemistry*. — 1975. — Vol. 79. — P. 249–256. — <http://dx.doi.org/10.1021/j100570a011>.
41. *Choi, C. S.* The structure of ammonium nitrate (IV) / C. S. Choi, J. E. Mapes, E. Princes // *Acta Crystallographica Section B*. — 1972. — Vol. B39. — P. 1357–1361. — <http://dx.doi.org/10.1107/S0567740872004303>.
42. *Lucas, B. W.* The structure of phase III ammonium nitrate / B. W. Lucas, M. Ahtee, A. W. Hewat // *Acta Crystallographica Section B*. — 1980. — Vol. B36. — P. 2005–2008. — <http://dx.doi.org/10.1107/S0567740880007819>.
43. *Choi, C. S.* Phase transition in ammonium nitrate / C. S. Choi, H. J. Prask, E. Prince // *J. of Applied Crystallography*. — 1980. — Vol. 13. — P. 403–409. — <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889880012459>.
44. *Lucas, B. W.* The crystal structure of phase II ammonium nitrate / B. W. Lucas, M. Ahtee, A. W. Hewat // *Acta Crystallographica Section B*. — 1979. — Vol. B35. — P. 1038–1041. — <http://dx.doi.org/10.1107/S0567740879005525>.
45. Determination of molecular orientations in cubic ND_4NO_3 by multipole analysis // M. Ahtee, K. Kurki-Suonio, B. W. Lucas, A. W. Hewat // *Acta Crystallographica Section A*. — 1979. — Vol. A35. — P. 591–597. — <http://dx.doi.org/10.1107/S056773947900139X>.

46. Sorescu, D. C. Classical and quantum mechanical studies of crystalline ammonium nitrate / D. C. Sorescu, D. L. Thompson // J. of Physical Chemistry A. — 2001. — Vol. 105. — P. 720–733. — <http://dx.doi.org/10.1021/jp0031449>.

47. Kestilä, E. Differential scanning calorimetric and Raman studies of phase transition $V \leftrightarrow IV$ of ammonium nitrate / E. Kestilä, M. E. E. Harju, J. Valkonen // Thermochemica Acta. — 1993. — Vol. 214. — P. 67–70. — [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)80039-D](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(93)80039-D).

48. Wu, H. B. FTIR characterization of polymorphic transformation of ammonium nitrate / H. B. Wu, M. N. Chan, C. K. Chan // Aerosol Science and Technology. — 41 (2007). — 581–588. — <http://dx.doi.org/10.1080/02786820701272038>.

49. M. Dunuwille, C.-S. Yoo. Phase diagram of ammonium nitrate // J. of Chemical Physics. — 2013. — Vol. 139. — P. 214–503 (1–11). — <http://dx.doi.org/10.1063/1.4837715>.

50. The phase diagram of ammonium nitrate / R. S. Chellappa, D. M. Dattelbaum, N. Velisavljevic, S. Sheffield // J. of Chemical Physics. — 2012. — 137. — P. 64–504. — <http://dx.doi.org/10.1063/1.4733330>.

51. Thermal decomposition features of ammonium nitrate and its boron mixture under high pressures / V. A. Koroban, Yu. N. Burtsev, F. R. Alimov, A. D. Haustov [et al.] // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 19 (1994). — 307–310. — <http://dx.doi.org/10.1002/prep.19940190608>.

52. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов / Г. Б. Манелис, Г. М. Назин, Ю. И. Рубцов, В. А. Струнин. — М. : Наука, 1996. — 223 с.

53. Izato, Y. Thermal decomposition of molten ammonium nitrate (AN). Chemical equilibrium in molten AN / Y. Izato, A. Miyake // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2015. — Vol. 122. — Is. 2. — P. 595–600. — <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-015-4762-2>.

54. Hildenbrand, D. L. Thermochemistry of gaseous ammonium nitrate, $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{g})$ / D. L. Hildenbrand, K. H. Lau, D. Chandra // J. of Physical Chemistry B. — 2010. — Vol. 114. — P. 330–332. — <http://dx.doi.org/10.1021/jp908062d>.

55. Hildenbrand, D. L. Revised thermochemistry of gaseous ammonium nitrate, $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{g})$ / D. L. Hildenbrand, K. H. Lau, D. Chandra // J. of Physical Chemistry A. — 2010. — Vol. 114. — P. 11654–11655. — <http://dx.doi.org/10.1021/jp105773q>.

56. Irikura, K. K. Thermochemistry of ammonium nitrate, NH_4NO_3 , in the gas phase / J. of Physical Chemistry A. — 2010. — Vol. 114. — P. 11651–11653. — <http://dx.doi.org/10.1021/jp105770d>.

57. Kazakov, A. I. Kinetics and mechanism of oxidation of the ammonium ion by nitric acid solution / A. I. Kazakov, L. P. Andrienko, Yu. I. Rubtsov // Russian Chemical Bulletin. — 1980. — Is. 5. — Vol. 29. — P. 681–685.

58. Кинетика тепловыделения при термическом распаде технической аммиачной селитры / Ю. И. Рубцов, А. И. Казаков, С. Ю. Морозкин, Л. П. Андриенко // Журнал прикладной химии. — 1984. — Т. 57. — С. 1926–1929.

59. Brower, K. R. Evidence for hemolytic decomposition of ammonium nitrate at high temperature / K. R. Brower, J. C. Oxley, M. Tewari // J. of Physical Chemistry. — 1989. — Vol. 93. — Is. 10. — P. 4029–4033. — <http://dx.doi.org/10.1021/j100347a033>.

60. Izato, Y. Kinetic analysis of the thermal decomposition of liquid ammonium nitrate based on thermal analysis and detailed reaction simulations / Y. Izato, A. Miyake // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2018. — Vol. 134. — Is. 1. — P. 813–823. — <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-018-7322-8>.

61. The ammonium nitrate and its mechanism of decomposition on the gas phase: a theoretical study and a DFT benchmark / S. Cagnina, P. Rotureau, G. Fayet, C. Adamo // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2013. — Vol. 15. — Is. 26. — P. 10849–10858. — <http://dx.doi.org/10.1039/c3cp50368b>.

62. *Park, J.* Thermal decomposition of gaseous ammonium nitrate at low pressure: kinetic modeling of product formation and heterogeneous decomposition of nitric acid / J. Park, M. C. Lin // *J. of Physical Chemistry A*. — 2009. — Vol. 113. — P. 13556–13561. — <http://dx.doi.org/10.1021/jp9058005>.

63. Combined experimental and kinetic modeling approaches of ammonium nitrate thermal decomposition / S. A. Skarlis, A. Nicolle, D. Berthout, C. Dujardin [et al.] // *Thermochemical Acta*. — 2014. — Vol. 584. — P. 58–66. — <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.04.004>.

64. *Brill, T. B.* Thermal decomposition of energetic materials 58. Chemistry of ammonium nitrate and ammonium dinitramide near the burning surface temperature. Combustion and Flame / T. B. Brill, P. J. Brush, D. G. Patil. — 1993. — Vol. 92. — Is. 1-2. — P. 178–186. — [http://dx.doi.org/10.1016/0010-2180\(93\)90206-I](http://dx.doi.org/10.1016/0010-2180(93)90206-I).

65. Catalytic effect of inorganic acids on the decomposition of ammonium nitrate / J. Sun, Z. Sun, Q. Wang, H. Ding [et al.] // *J. of Hazardous Materials*. — 2005. — Vol. 127. — P. 204–210. — <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.028>.

66. Возможности снижения скорости термического разложения аммиачной селитры / Ю. И. Рубцов, И. И. Стрижевский, А. И. Казаков, Л. П. Андриенко [и др.] // *Журнал прикладной химии*. — 1989. — Т. 62. — № 10. — С. 2169–2173.

67. *Li, X.-R.* Study of the contamination of chlorides in ammonium nitrate. Process Safety and Environmental Protection / X.-R. Li, H. Koseki. — 2005. — Vol. 83. — Is. 13. — P. 31–37. — <http://doi.org/10.1205/psep.04060>.

68. Ammonium nitrate thermal decomposition with additives / Z. Han, S. Sachdeva, M. I. Papadaki, M. S. Mannon // *J. of Loss Prevention in the Process Industries*. — 2015. — Vol. 35. — P. 307–315. — <http://doi.org/10.1016/j.jlp.2014.10.011>.

69. *Izato, Y.* Thermal decomposition mechanism of ammonium nitrate and potassium chloride mixtures / Y. Izato, A. Miyake // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*. — 2015. — Vol. 121. — Is. 1. — P. 287–294. — <http://doi.org/10.1007/S10973-015-4739-1>.

70. *Рубцов, Ю. И.* Исследование кинетических закономерностей и механизма разложения бинарных смесей на основе нитрата аммония с экзо- и эндотермическими превращениями компонентов / Ю. И. Рубцов, А. И. Казаков, К. К. Шведов // *Химическая физика*. — 2006. — Т. 26. — № 5. — С. 70–77.

71. Mechanism study of ammonium nitrate decomposition with chloride impurity using experimental and molecular simulation approach / R. Xia, J. Wang, Z. Han, Z. Li [et al.] // *J. of Hazardous Materials*. — 2019. — Vol. 378. — P. 120–585. — <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.068>.

72. *Keenan, A. G.* Mechanism for the chloride-catalyzed thermal decomposition of ammonium nitrate / A. G. Keenan, B. Dimitriadis // *J. of Chemical Physics*. — 1962. — Vol. 37. — Is. 8. — P. 1583–1586. — <http://doi.org/10.1063/1.1733343>.

73. Catalytic decomposition of ammonium nitrate in superheated aqueous solution / J. H. MacNeil, H. T. Zhang, P. Berseth, W. C. Trogler // *J. of the American Chemical Society*. — 1997. — Vol. 119. — Is. 41. — P. 9738–9744. — <http://doi.org/10.1021/ja971618k>.

74. Кинетические закономерности влияния Cl^- на термическое разложение аммиачной селитры / Ю. И. Рубцов, И. И. Стрижевский, А. И. Казаков, Е. Б. Мошкович [et al.] // *Журнал прикладной химии*. — 1989. — Т. 78. — № 11. — С. 2417–2422.

75. Самопроизвольный взрыв аммиачной селитры в контакте с органическим соединением, выделяющим активный хлор / Б. С. Ермолаев, А. А. Сулимов, А. А. Борисов, Б. Л. Корсунский [и др.] // *Химическая физика*. — 2007. — № 7. — С. 50–57.

76. Hazard characterization of mixture of ammonium nitrate with the sodium salt of dichloroisocyanuric acid / C. M. Badeen, Q. S. M. Kwok, M. C. R. Vachon, R. Turcotte [et al.] // *J. of Thermal Analysis and Colorimetry*. — 2005. — Vol. 81. — P. 225–233. — <http://doi.org/10.1007/s10973-005-0771-x>.

77. Thermolysis of ammonium nitrate-potential donor of active chlorine compositions / Y. I. Rubtsov, A. I. Kazakov, V. V. Nedelko, A. V. Shastin [et all.] // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2008. — Vol. 93. — Is. 1. — P. 301–309. — <http://doi.org/10.1007/S10973-007-8868-z>.

78. Oxley, J. C. Thermal stability and compatibility of ammonium nitrate explosives on a small and large scale / J. C. Oxley, S. M. Kaushik, N. S. Gilson // *Thermochimica Acta*. — 1992. — Vol. 212. — Is. 21. — P. 77–85. — [http://doi.org/10.1016/0040-6031\(92\)80222-I](http://doi.org/10.1016/0040-6031(92)80222-I).

79. Kust, R. N. Autocatalysis in the copper (II) nitrate decomposition in alkali nitrate solvents / R. N. Kust, J. D. Burke // *Inorganic Chemistry*. — 1969. — Vol. 8. — Is. 8. — P. 1748–1751. — <http://doi.org/10.1021/ic50078a037>.

80. Vargeese, A. A. Kinetics and mechanism of hydrothermally prepared copper oxide nanorod catalyzed decomposition of ammonium nitrate. *Applied Catalysis A: General* / A. A. Vargeese, K. Muralidharan. — 2012. — Vol. 447–448. — P. 171–177. — <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.027>.

81. Ильченко, Н. И. Каталитическое окисление аммиака. *Успехи химии*. — 1976. — Т. 45. — № 12. — С. 2168–2195 (Il'chenko, N. I. Catalytic oxidation of ammonia. *Russian Chemical Reviews*. — 1976. — Vol. 45. — Is. 12. — P. 1119–1134. — <http://doi.org/10.1070/RC1976v045n12ABEH002765>).

82. Kajiyama, K. Thermal characteristics of ammonium nitrate, carbon, and copper (II) oxide mixtures / K. Kajiyama, Y. Uzato, A. Miyake // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*. — 2013. — Vol. 113. — Is. 3. — P. 1475–1480. — <http://doi.org/10.1007/s10973-013-3201-5>.

83. Skaribas, S. Threshold limits and kinetics of the non-isothermal decomposition of ammonium nitrate catalyzed by chromium ions / S. Skaribas, T. C. Vaimakis, P. J. Pomonis // *Thermochimica Acta*. — 1990. — Vol. 158. — Is. 2. — P. 235–246. — [http://doi.org/10.1016/0040-6031\(90\)80071-6](http://doi.org/10.1016/0040-6031(90)80071-6).

84. Effect of potassium chloride on thermal stability of ammonium nitrate under acidic conditions / L. Tan, D. Liu, Q. Wu, S. Xu // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*. — 2018. — Vol. 131. — P. 2719–2728. — <http://doi.org/10.1007/S10973-017-6748-8>.

85. Frouzanfar, H. Molten lithium nitrate-potassium nitrate eutectic: some reactions of copper (II) and of metallic silver / H. Frouzanfar, D. H. Kerridge. // *J. of Inorganic and Nuclear Chemistry*. — 1979. — Vol. 41. — Is. 2. — P. 181–184. — [http://doi.org/10.1016/0022-1902\(79\)80509-6](http://doi.org/10.1016/0022-1902(79)80509-6)

86. Мыхалычко, Б. М. Полиядерные комплексы галогенидов меди (I): координационная химия и каталитические превращения алкинов / Б. М. Мыхалычко, О. Н. Тёмкин, М. Г. Мыськив // *Успехи химии*. — 2000. — Т. 69. — № 11. — С. 1042–1070. (Mykhalichko, B. M. Polynuclear complexes of copper(I) halides: coordination chemistry and catalytic transformations of alkynes / B. M. Mykhalichko, O. N. Temkin, M. G. Mys'kiv // *Russian Chemical Reviews*. — 2000. — Vol. 69. — Is. 11. — P. 957–984. — <http://doi.org/10.1070/RC2000v069n11ABEH000609>.)

87. Keenan, A. G. Synergistic catalysis of ammonium nitrate decomposition / A. G. Keenan, K. Notz, N. B. Franco // *J. of the American Chemical Society*. — 1969. — Vol. 12. — Is. 91. — P. 3168–3171. — <http://doi.org/10.1021/ja01040a011>.

88. Возможности снижения скорости термического разложения аммиачной селитры / Ю. И. Рубцов, И. И. Стрижевский, А. И. Казаков, Л. П. Андриенко [и др.] // *Журнал прикладной химии*. — 1989. — Т. 62. — № 10. — С. 2169–2173.

89. Ammonium nitrate: thermal stability and explosivity modifiers / J. C. Oxley, J. L. Smith, E. Rogers, M. Yu // *Thermochimica Acta*. — 2002. — Vol. 384. — Is. 1–2. — P. 23–45. — [http://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00775-4](http://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00775-4).

90. Inhibition effect of ammonium dihydrogen phosphate on the thermal decomposition characteristics and thermal sensitivity of ammonium nitrate / M. Yang, X. Chen, B. Yuan,

Y. Wang [et all.] // J. of Analytical and Applied Pyrolysis. — 2018. — Vol. 134. — P. 195–201. — <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.06.008>.

91. Кинетика и механизм термического разложения смесей нитрата аммония и сульфата аммония / А. И. Казаков, О. Г. Иванова, Л. С. Курочкина, Н. А. Плишкин // Журнал прикладной химии. — 2011. — Т. 84. — № 9. — С. 1465–1472. (Kinetics and mechanism of thermal decomposition of ammonium nitrate and sulfate mixtures / A. I. Kazakov, O. G. Ivanova, L. S. Kurochkina, N. A. Plishkin // Russian Journal of Applied Chemistry. — 2011. — Vol. 84. — No. 9. — P. 1516–1523. — <http://doi.org/10.1134/S1070427211090102>.)

92. Calorimetry studies of ammonium nitrate — Effect of inhibitors, confinement, and heating rate / Z. Han, S. Sachdeva, M. Papadaki, M. S. Mannan // J. of Loss Prevention in the Process Industries. — 2015. — Vol. 38. — P. 234–242. — <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlp.2015.10.005>.

93. Кинетические закономерности и теплоты взаимодействия компонентов при термическом разложении известково-аммиачной селитры / Ю. И. Рубцов, А. И. Казаков, М. К. Рустамбеков, М. С. Старшинов // Журнал прикладной химии. — 2005. — Т. 78. — № 11. — С. 1827–1832. (Kinetic aspect and heats of reaction between components in thermal decomposition of ammonium nitrate-calcium (magnesium) carbonate mixtures / Yu. I. Rubtsov, A. I. Kazakov, M. K. Rustambekov, M. S. Starshinov // Russian Journal of Applied Chemistry. — 2005. — Vol. 78. — Is. 11. — P. 1795–1800. — <http://doi.org/10.1007/S11167-005-0609-0>.)

94. Effect of urea on detonation characteristics and thermal stability of ammonium nitrate / L. Tan, L. Xia, Q. Wu, S. Xu [et all.] // J. of Loss Prevention in the Process Industries. — 2015. — Vol. 38. — P. 169–175. — <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlp.2015.09.012>.

95. Вопросы безопасности при работе с растворами карбамид-аммиачная селитра / Ю. И. Рубцов, И. И. Стрижевский, Е. Б. Мошкович, А. И. Казаков [и др.] // Химическая промышленность. — 1988. — № 2. — С. 29–31.

96. The mechanism of the spontaneous detonation of ammonium nitrate in reactive grounds / A. M. Djerjiev, P. Priyananda, J. Gore, J. K. Beattie [et all.] // J. of Environmental Chemical Engineering. — 2018. — Vol. 6. — Is. 1. — P. 281–288. — <http://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.003>.

97. Degradation mechanism and thermal stability of urea nitrate below the melting point / S. Desilets, P. Brousseau, D. Chamberland, S. Singh [et all.] // Thermochimica Acta. — 2011. — Vol. 521. — Is. 1–2. — P. 176–183. — <http://doi.org/10.1016/j.tca.2011.04.021>.

98. Analyses of the thermal decomposition of urea nitrate at high temperature / S. Desilets, P. Brousseau, D. Chamberland, S. Singh [et all.] // Thermochimica Acta. — 2011. — Vol. 521. — Is. 1–2. — P. 59–65. — <http://doi.org/10.1016/j.tca.2011.04.004>.

99. Ammonium nitrate: combustion mechanism and the role of additives / V. P. Sinditskii, V. Yu. Egorshiev, A. I. Levshenkov, V. V. Serushkin // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2005. — Vol. 30. — № 4. — P. 269–279. — <http://doi.org/10.1002/prep.200500017>.

100. Effects of inhibitor and promoter mixtures on ammonium nitrate fertilizer explosion hazards / Z. Han, S. Sachdeva, M. I. Papadaki, S. Mannan // Thermochimica Acta. — 2016. — Vol. 624. — P. 69–75. — <http://doi.org/10.1016/j.tca.2015.12.005>.

101. Pardo, A. High-temperature behavior of ammonium dihydrogen phosphate / A. Pardo, J. Romero, E. Orbiz // J. of Physics: Conference Series. — 2017. — Vol. 935. 012050. — P. 1–5. — <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/935/1/012050>.

102. High temperature phase transition of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ / E. Torijano, R. A. Vargas, J. E. Diosa, B.-E. Mellander // Physica Status Solidi B. — 2000. — Vol. 220. — P. 659–662. — [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3951\(200007\)220:1<659::AID-PSSB659>3.0.CO;2-Y](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3951(200007)220:1<659::AID-PSSB659>3.0.CO;2-Y).

103. *Lim, A. R.* High-temperature behavior of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ studied by single-crystal and MAS NMR. *Solid State Sciences* / A. R. Lim, K.-S. Lee. — 2013. — Vol. 21. — P. 54–58. — <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.04.011>.

104. *Lim, A. R.* Phase-transition-like phenomenon of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ observing using MAS NMR and static NMR near characteristic temperature / A. R. Lim, S. A. Chae // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*. — 2017. — Vol. 130. — Is. 2. — P. 885–889. — <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-017-6457-3>.

105. *Abdel-Kader, A.* Thermal behavior of ammonium dihydrogen phosphate crystals in the temperature range 25–600°C / A. Abdel-Kader, A. A. Ammar, S. I. Saleh // *Thermochimica Acta*. — 1991. — Vol. 176. — P. 293–304. — [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031\(91\)80285-Q](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(91)80285-Q).

106. *Abdelrazig, B. E. I.* Phase changes on heating ammonium magnesium phosphate hydrates / B. E. I. Abdelrazig, J. H. Sharp // *Thermochimica Acta*. — 1988. — Vol. 129. — P. 197–215. — [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031\(88\)87336-2](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(88)87336-2).

107. *Березкина, Л. Г.* Исследование термического разложения фосфатов аммония хроматографическими методами / Л. Г. Березкина, С. И. Борисова // *Журнал прикладной химии*. — 1984. — Т. 57. — № 6. — С. 1372–1375.

108. *Жданов, Ю. Ф.* Химия и технология полифосфатов. — М.: Химия, 1979. — 240 с.

109. *Maciejewski, M.* Correlation between isothermal and rising temperature experiments. Thermal decomposition of diammonium hydrophosphate / M. Maciejewski, R. Rudnicki // *Thermochimica Acta*. — 1987. — Vol. 113. — P. 305–320. — [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031\(87\)88333-8](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(87)88333-8).

110. *Coats, R. V.* Crystal transition in diammonium hydrogen orthophosphate / R. V. Coats, P. S. Smith // *Acta Crystallographica*. — 1967. — Vol. 23. — P. 504–505. — <http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X6700307X>.

111. *Vargas, R. A.* Phase transition and isotope effects in $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and $(\text{ND}_4)_2\text{DPO}_4$. *Solid State Ionics* / R. A. Vargas, J. F. Jurado, M. A. Vargas. — 1999. — Vol. 124. — P. 193–196. — [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00141-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00141-1).

112. *Hadrich, A.* Vibrational study of structural phase transitions in $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and $(\text{ND}_4)_2\text{DPO}_4$ / A. Hadrich, A. Lautie, T. Mhiri // *J. of Raman Spectroscopy*. — 2000. — Vol. 31. — P. 587–593. — [http://dx.doi.org/10.1002/1097-4555\(200007\)31:7<587::AID-JRS581>3.0.CO;2-7](http://dx.doi.org/10.1002/1097-4555(200007)31:7<587::AID-JRS581>3.0.CO;2-7).

113. *Statheropoulos, M.* Quantitative thermogravimetric-mass spectrometric analysis for monitoring the effect of fire retardants on cellulose pyrolysis / M. Statheropoulos, S. A. Kyriakou // *Analytica Chimica Acta*. — 2000. — Vol. 409. — P. 203–214. — [http://dx.doi.org/10.1016/S003-2670\(99\)00859-4](http://dx.doi.org/10.1016/S003-2670(99)00859-4).

114. TGA/FTIR study of the pyrolysis of diammonium hydrogen phosphate — tobacco mixture / A. Marcilla, M. I. Beltran, A. Gomez-Siurana, I. Martinez-Castellanos [et al.] // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*. — 2015. — V. 112. — P. 48–55. — <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2015.02.023>.

115. Analysis of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ mixture by thermogravimetry and X-ray diffraction / J. Perez, E. Perez, B. del Vaz, L. Garsia [et al.] // *Thermochimica Acta*. — 2006. — Vol. 443. — P. 231–234. — <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2006.02.003>.

116. *Kosova, D. A.* Phase transitions of some sulfur-containing ammonium salt / D. A. Kosova, A. L. Emelina, M. A. Bykov // *Thermochimica Acta*. — 2014. — Vol. 595. — P. 61–66. — <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.08.035>.

117. Кристаллическая структура и физико-химические свойства смешанных солей нитрата и сульфата аммония / Т. С. Бабкина, Н. Б. Головина, А. Г. Богачев, А. В. Оленев [и др.] // *Известия Академии наук. Сер.: химическая*. — 2012. — Т. 61. — № 1. — С. 33–38. (Crystal structures and physicochemical properties of mixed salts of ammonium

nitrate and sulfate / T. S. Babkina, N. B. Golovina, A. G. Bogachev, A. V. Olenov [et al.] // Russian Chemical Bulletin. — 2012. — Vol. 61. — Is. 1. — P. 33–39. <http://dx.doi.org/10.1007/s11172-012-0005-x>.

118. Comparative evaluation of thermal decomposition behavior and thermal stability of powdered ammonium nitrate under different atmosphere conditions / M. Yang, X. Chen, Y. Wang, B. Yuan [et al.] // J. of Hazardous Materials. — 2017. — Vol. 337. — P. 10–19. — <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.063>.

119. An experimental and theoretical study of optimized selection and model reconstruction for ammonium nitrate pyrolysis / H.-Q. Cao, L. Jiang, Q.-L. Duan, D. Zhang [et al.] // J. of Hazardous Materials. — 2019. — Vol. 364. — P. 539–547. — <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.048>.

120. Gunawan, R. Thermal stability and kinetics of decomposition of ammonium nitrate in the presence of pyrite / R. Gunawan, D. Zhang // J. of Hazardous Materials. — 2010. — Vol. 165. — P. 751–758. — <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.054>.

121. Vyazovkin, S. Thermal dissociation kinetics of solid and liquid ammonium nitrate / S. Vyazovkin, J. S. Clawson, C. A. Wight // Chemistry of Materials. — 2001. — Vol. 13. — Is. 3. — P. 960–966. — <http://dx.doi.org/10.1021/cm000708c>.

122. Studies on the thermal behavior of a complex mineral fertilizer of nitrophosphate type / C. Muntean, W. Brandl, A. Iovi, P. Negrea // Thermochimica Acta. — 2005. — Vol. 439. — Is. 1–2. — P. 21–26. — <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2005.09.008>.

123. Термографическое исследование нитроаммофоса. Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты / А. Я. Тавровская, Н. Л. Портнова, Т. Ф. Абашкина, А. В. Кононов [и др.] // Реферативная информация НИИТЭХИМ. — Вып. 9. — 1976. — С. 10–13.

124. Исследование термического разложения хлоридсодержащих комплексных удобрений на основе нитрата аммония методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии / К. Г. Горбовский, А. И. Казаков, А. М. Норов, Д. А. Пагалешкин [и др.] // Журнал прикладной химии. — 2016. — Т. 89. — № 9. — С. 1089–1098. (Thermal decomposition study of chloride-containing complex ammonium nitrate-based fertilizers by thermogravimetry and differential scanning calorimetry / K. G. Gorbovskiy, A. I. Kazakov, A. M. Norov, D. A. Pagaleshkin [et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry. — 2016. — Vol. 89. — № 9. — P. 1383–1392. — <http://doi.org/10.1134/S1070427216090019>).

125. Исследование продуктов термического разложения азотно-фосфорно-калийных удобрений на основе нитрата аммония методом рентгенофазового анализа / К. Г. Горбовский, А. С. Рыжова, А. М. Норов, Д. А. Пагалешкин [и др.] // Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология. — 2018. — Т. 61. — № 1. — С. 72–77. — <http://doi.org/10.6060/tcct.20186101.5578>.

126. Тавровская, А. Я. Термографические исследования нитроаммофоски / А. Я. Тавровская, Н. Л. Портнова, Т. Ф. Абашкина // Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты. Реферативная информация НИИТЭХИМ. — 1976. — Вып. 7. — С. 10–14.

127. Oszak-Humienik, M. On the thermal stability of some ammonium salts // Thermochimica Acta. — 2001. — Vol. 378. — Is. 1–2. — P. 107–112. — [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00585-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00585-8).

128. Hadden, R. M. Small-scale experiments of self-sustaining decomposition of NPK fertilizer and application to events aboard the Ostedijk in 2007 / R. M. Hadden, G. Rein // J. of Hazardous Materials. — 2011. — Vol. 186. — Is. 1. — P. 731–737. — <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.047>.

129. Влияние pH пульпы и влажности нитрофоски на термическую стабильность продукта / Т. К. Маркова, Л. К. Мешалкина, Т. Ф. Абашкина, С. И. Леонтьева [и др.] // Химическая промышленность. — 1982. — № 1. — С. 28–29.

130. *Hadden, R. M.* Smouldering and self-sustaining reactions in solids: an experimental approach. A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy. The University of Edinburgh, 2011.

131. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations / S. Vyazovkin, K. Chrissafis, M. L. Di Lorenzo, N. Koga [et al.] // *Thermochimica Acta*. — 2014. — Vol. 590. — P. 1–23. — <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.036>.

132. Влияние газообразных продуктов на кинетику термического разложения хлоридсодержащих комплексных удобрений на основе нитрата аммония / К. Г. Горбовский, А. И. Казаков, А. М. Норов, А. И. Михайличенко // Журнал прикладной химии. — 2020. — Т. 93. — № 3. — С. 347–357 (Effect of gaseous products on the kinetics of thermal decomposition of chloride-containing complex ammonium nitrate-based fertilizers / K. G. Gorbovskiy, A. I. Kazakov, A. M. Norov, A. I. Mikhaylichenko // *Russian Journal of Applied Chemistry*. — 2020. — Vol. 93. — Is. 3. — P. 352–361. — <http://doi.org/10.1134/s1070427220030064>).

133. Влияние нитрата аммония на термическое разложение комплексных азотно-фосфорно-калийных удобрений / К. Г. Горбовский, М. П. Лобачёва, И. М. Кочетова, А. М. Норов [и др.] // Химическая технология. — 2015. — № 12. — С. 705–713. (Influence of ammonium nitrate on the thermal decomposition of complex nitrogen-phosphorus-potassium fertilizers / K. G. Gorbovskiy, M. P. Lobacheva, I. M. Kochetova, A. M. Norov [et al.] // *Theoretical Foundation of Chemical Engineering*. — 2016. — Vol. 50. — № 5. — P. 798–805. — <http://doi.org/10.1134/S0040579516050079>).

134. Исследование продуктов термического разложения азотно-фосфорно-калийных удобрений на основе нитрата аммония методом рентгенофазового анализа / К. Г. Горбовский, А. С. Рыжова, А. М. Норов, Д. А. Пагалешкин [и др.] // Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология. — 2018. — Т. 61. — № 1. — С. 72–77 (Study of thermal decomposition products of nitrogen-phosphorus potassium fertilizers based on ammonium nitrate by X-ray diffraction / K. G. Gorbovskiy, A. S. Ryzhova, A. M. Norov, D. A. Pagaleshkin [et al.] // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*. — 2018. — Vol. 61. — № 1. — P. 72–77 (in Russian). — <http://doi.org/10.6060/tcct.20186101.5578>).

135. Термографические исследования кремнефтористых соединений, содержащихся в нитроаммофоске / А. Я. Тавровская, Н. Л. Портнова, Т. Ф. Абашкина, П. М. Зайцев // Труды НИУИФ. — Вып. 231. — М.: НИУИФ, 1977. — С. 184–194.

136. Исследование термического разложения комплексных нитратсодержащих удобрений, полученных с различной степенью нейтрализации фосфорной кислоты / К. Г. Горбовский, А. И. Казаков, Д. А. Пагалешкин, А. М. Норов [и др.] // Химическая промышленность. — 2014. — № 3. — С. 155–162.

137. *Франк-Каменецкий, Д. А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1987. — 502 с.

138. *Борисов, В. М.* Физико-химические основы получения фосфорсодержащих удобрений: справочное пособие / В. М. Борисов, Ю. В. Ажикина, А. В. Гальцов. — М.: Химия, 1983. — 144 с.

139. *Мешалкина, Л. К.* Сигарообразное горение фосфорных удобрений / Химическая промышленность. — 1988. — № 4. — С. 26–28.

140. *Kiiski, H.* Properties of ammonium nitrate based fertilizers. Dissertation for the degree of Doctor Philosophie. — Helsinki, 2009. — 238 p.

141. *Parker, A. B.* Self-propagating decomposition in inorganic fertilizers containing ammonium nitrate / A. B. Parker, N. Watchorn // *J. of the Science of Food and Agriculture*. — 1965. — Vol. 16. — P. 355–368. — <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740160609>.
142. *Мешалкина, Л. К.* Способность нитрофоски к самораспространяющемуся разложению / Л. К. Мешалкина, Г. Б. Леонова // *Химическая промышленность*. — 1981. — № 5. — С. 33–34.
143. *Мешалкина, Л. К.* Исследование способности нитрофоски к самораспространяющемуся разложению / Л. К. Мешалкина, Т. Ф. Абашкина, Г. В. Леонова // *Химическая промышленность*. — 1980. — № 10. — С. 34–36.
144. *Ангелов, А. И.* Фосфатное сырье : справочник / А. И. Ангелов, Б. В. Левин, Ю. Д. Черненко. — М. : ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. — 120 с.
145. *Мешалкина, Л. К.* Сравнительная термическая стабильность сложных фосфорных удобрений // *Химическая промышленность*. — 1989. — № 1. — С. 29–30.
146. *Мешалкина, Л. К.* Группы горючести минеральных фосфорных удобрений и меры противопожарной безопасности // *Химическая промышленность*. — 1988. — № 6. — С. 30–32.
147. *Мешалкина, Л. К.* Пожароопасные свойства фосфорсодержащих удобрений. Обзорная информация // Сер.: Минеральные удобрения и серная кислота. — М. : Химия, 1986. — 54 с.
148. Detonation characteristics of ammonium nitrate and activated fertilizer mixtures. Combustion, Explosions and Shock Waves / L. Tan, L.-H. Xia, Q. J. Wu, D.-B. Liu. — 2016. — Vol. 52. — № 3. — P. 335–341. — <http://doi.org/10.1134/S0010508216030138>.
149. *Мержанов, А. Г.* Современное состояние теории теплового взрыва / А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий // *Успехи химии*. — 1966. — Т. 35. — № 4. — С. 656–683. (Present state of the theory of thermal explosions / A. G. Merzhanov, F. I. Dubovitskii // *Russian Chemical Reviews*. — 1966. — Vol. 35. — Is. 4. — P. 278–292. — <http://doi.org/10.1070/RC1966v035n04ABEH001462>).
150. *Мержанов, А. Г.* Теория теплового взрыва: от Н. Н. Семёнова до наших дней / А. Г. Мержанов, В. В. Барзыкин, В. Г. Абрамов // *Химическая физика*. — 1996. — Т. 15. — № 6. — С. 3–44.
151. Научные основы оценки пожаровзрывоопасности технологических процессов, сопровождающихся химическими экзотермическими реакциями / А. В. Уткин, В. В. Лавров, Н. П. Копылов, Н. Г. Самойленко [и др.] // *Пожарная безопасность*. — 2016. — № 2. — С. 79–86.
152. *Zio, E.* Industrial disasters: Extreme events, extremely rare. Some reflection on the treatment of uncertainties in the assessment of the associated risks. *Process Safety and Environment Protection* / E. Zio, T. Aven. — 2013. — Vol. 91. — P. 31–45. — <http://doi.org/10.1016/j.psep.2012.01.004>.
153. *Ettouney, R. S.* Explosion of ammonium nitrate solutions, two case studies. *Process Safety and Environmental Protection* / R. S. Ettouney, M. A. El-Rifai. — 2012. — Vol. 90. — Is. 1. — P. 1–7. — <http://doi.org/10.1016/j.psep.2011.07.007>.
154. *Kirsghner, E.* Fertilizer unit explosion. Massive blast at Terra plant kills four // *Chemical & Engineering News Archive*. — 1994. — Vol. 72. — Is. 51. — P. 4–5. — <https://doi.org/10.1021/cen-v072n051.p004>.
155. *Huet, R.* Chemistry, Process Design, and Safety for the Nitration Industry. Chapter 12. Lessons learned from an explosion in an ammonium nitrate neutralizer / R. Huet, L. E. Eiselstein. — 2013. — P. 171–184. — <https://doi.org/10.1021/bk-2013-1155.ch012>.
156. *Shockey, D. A.* Cause of the Port Neal ammonium nitrate plant explosion / D. A. Shockey, J. W. Simons, T. Kobayashi // *Engineering Failure Analysis*. — 2003. — Vol. 10. — Is. 5. — P. 627–637. — [http://doi.org/10.1016/S1350-6307\(03\)00021-9](http://doi.org/10.1016/S1350-6307(03)00021-9).

157. Baraza, X. The self-sustaining decomposition of ammonium nitrate fertilizer: Case study, Escombreras valley, Spain / X. Baraza, A. Pey, J. Gimenez // J. of Hazardous Materials. — 2020. — Vol. 387. — P. 121674. — <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121674>.

158. Accidente de Fertiberia, S. A. en el Valle De Escombreras. Combustión autosostenida de abono complejo NPK 15-15-15. 26 a 30 de enero de 2002. — https://circabc.europa.eu/sd/a/cfa523d0-9be5-44b8-9ac3-bb0461ed3c00/10_Spain_Murcia_Accidente.

159. Hadden, R. Investigation of the fertilizer fire aboard the Ostendijk. 2008 International Association for Fire Safety Science / R. Hadden, F. X. Jervis, G. Rein // Fire Safety Science — Proceedings of the ninth International Symposium. — P. 1091–1102. — <http://doi.org/10.3801/IAFSS.FSS.9-1091>.

160. Lessons to be learned from an analysis of ammonium nitrate disasters in the 100 years / W. Pittman, Z. Han, B. Harding, C. Rosas [et al.] // J. of Hazardous Materials. — 2014. — V. 280. — P. 472–477. — <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.037>.

161. Comments about the paper entitled “Lessons to be learned from an analysis of ammonium nitrate disasters in the last 100 years” by Pittman et al. / G. Marlair, C. Michit, R. Turcotte, S. Singh. (J. Hazard. Mater. — 2014. — 280. — P. 472–477) // J. of Hazardous Materials. — 2016. — Vol. 303. — P. 177–180. — <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.05.040>.

162. Marlair, G. Safety and security issues relating to low capacity storage of AN-based fertilizers / G. Marlair, M.-A. Kordek // J. of Hazardous Materials. — 2005. — Is. 1–3. — Vol. 123. — P. 13–28. — <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.028>.

163. Willey, R. J. The explosion in Tianjin, China, August 12, 2015. Process Safety Progress. 2015 / R. J. Willey, J. Murphy, A. Baulch. — Vol. 34. — Is. 4. — P. 312. — <http://doi.org/10.1002/prs.11790>.

164. Sun, B. Tianjin Port Explosions. Process Safety Progress. — 2015. — Vol. 34. — Is. 4. — P. 315. — <http://doi.org/10.1002/prs.11788>.

165. Huang, P. Facts related to August 12, 2015. Explosion accident in Tianjin, China. Process Safety Progress. 2015 / P. Huang, J. Zhang. — Vol. 34. — Is. 4. — P. 313–314. — <http://doi.org/10.1002/prs.11789>.

166. Fu, G. Anatomy of Tianjin port fire and explosion: process and causes. Process Safety Progress / G. Fu, J. Wang, M. Yan. — 2016. — Vol. 35. — Is. 3. — P. 216–220. — <http://doi.org/10.1002/prs.11837>.

167. Aitao, Z. A new insight into the accident investigation: a case study of Tianjin port fire and explosion in China. Process Safety Progress / Z. Aitao, F. Lingpeng. — 2017. — Vol. 36. — Is. 4. — P. 362–367. — <http://doi.org/10.1002/prs.11891>.

168. Beirut ammonium nitrate explosion: Are not we really learning anything? Process Safety Progress / H. J. Pasman, C. Fouchier, S. Park, N. Quddus [et al.]. — 2020. — <http://doi.org/10.1002/prs.12203>.

169. Preliminary yield estimation of the 2020 Beirut explosion using video footage from social media / S. E. Rigby, T. J. Lodge, S. Alotaibi, A. D. Barr [et al.] // Shock Waves. — 2020. — <http://doi.org/10.1007/S00193-020-00970-z>.

170. Explosion in the AZF fertilizer plant, September 21st, 2001. July 2013. — 13 p. — https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/wp-content/files_mf/FD_21329_TOU-LOUSE_DP_JLC_GB_29072013.pdf.

171. Willey, R. J. West Fertilizer Company fire and explosion: A summary of the U. S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board report / J. of Loss Prevention in the Process Industries. — 2017. — Vol. 49. — Part B. — P. 132–138. — <http://doi.org/10.1016/j.jlp.2017.06.008>.

172. Уравновешенные сложные удобрения на основе фосфатов аммония и карбамида / И. М. Кувшинников, А. В. Кононов, Л. И. Евдокимова, В. А. Фролкина [и др.] // Химическая промышленность. — 1989. — № 10. — С. 747–748.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
СОКРАЩЕНИЯ	5
ОБОЗНАЧЕНИЯ	6
1. ХИМИЗМ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРАТА АММОНИЯ И КОМПЛЕКСНЫХ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ	8
1.1. Получение нитрата аммония	8
1.2. Получение комплексных удобрений при сернокислотном разложении фосфатного сырья	8
1.3. Получение комплексных удобрений при азотнокислотном разложении фосфатного сырья	13
1.4. Конверсия хлорида калия при получении комплексных удобрений	15
1.5. Микроэлементы в составе комплексных удобрений	17
1.5.1. Бор	18
1.5.2. Цинк	19
1.5.3. Марганец	20
1.5.4. Медь	21
1.5.5. Молибден	22
1.5.6. Железо	22
1.5.7. Кобальт	23
1.5.8. Йод	23
2. ПОЛИМОРФИЗМ НИТРАТА АММОНИЯ. ХИМИЗМ И КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НИТРАТА АММОНИЯ И СМЕСЕЙ НА ЕГО ОСНОВЕ	24
2.1. Полиморфизм и плавление нитрата аммония	24
2.2. Термическое разложение нитрата аммония	26
2.3. Влияние промоторов	32
2.3.1. Кислоты	32
2.3.2. Хлориды	34
2.3.3. Катионы металлов	39
2.3.4. Органические соединения	41
2.3.5. Совместное присутствие нескольких промоторов	43
2.4. Влияние ингибиторов	45
2.4.1. Фосфаты	46
2.4.2. Сульфаты	49
2.4.3. Карбонаты	53
2.4.4. Карбамид	54
2.4.5. Фториды	56
2.5. Совместное присутствие промотора и ингибитора	57
3. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ	59
3.1. Дигидрофосфат аммония	59
3.2. Моногидрофосфат аммония	61
3.3. Сульфат аммония и двойные соли с нитратом аммония	64
4. ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ	66

4.1. Микроколичественные эксперименты	66
4.1.1. Термический анализ	66
4.1.2. Гравиметрические измерения	77
4.1.3. Микрокалориметрия	81
4.2. Макроколичественные эксперименты	85
4.2.1. Самоподдерживающееся разложение	85
4.2.2. Самовоспламенение и взрывоопасность аэровзвесей	92
4.2.3. Детонация	93
5. ОЦЕНКА БЕЗОПАСНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ, ГРАНУЛИРОВАНИЯ И ХРАНЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ	96
5.1. Основные положения теории теплового взрыва	96
5.2. Основные закономерности потери тепловой устойчивости	98
5.3. Требования к данным по кинетике выделения тепла	99
5.4. Реальные пути оценки безопасности	100
6. АВАРИИ, АНАЛИЗ ИХ ПРИЧИН И ВЫВОДЫ	105
6.1. Аварии на технологических установках	105
6.2. Аварии при хранении и транспортировке	113
6.2.1. Аварии, связанные с самоподдерживающимся разложением	114
6.2.2. Взрывы при хранении и транспортировке	120
6.3. Уроки, извлеченные из аварий	131
ЛИТЕРАТУРА	134

*Константин Геннадиевич ГОРБОВСКИЙ,
Анатолий Иванович КАЗАКОВ*
**ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ:
МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ И СОЛИ
ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ
УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ**

Учебное пособие

Зав. редакцией
литературы по химии, пищевой биотехнологии
и технологии продуктов питания *Т. В. Карпенко*
Ответственный редактор *В. В. Яески*
Корректор *Р. О. Константинова*
Выпускающий *В. А. Плотникова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.10.07.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

по России и зарубежью
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1, лит. А
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967
www.lanbook.com

пункт меню «Где купить»
раздел «Прайс-листы, каталоги»

в Москве и в Московской области
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109387, Москва, ул. Летняя, д. 6
тел.: (499) 722-72-30, (495) 647-40-77; e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин
Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>
магазин электронных книг
Global F5: <http://globalf5.com/>

Подписано в печать 06.10.21.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 60×90¹/₈.
Печать офсетная/цифровая. Усл. п. л. 18,50. Тираж 30 экз.

Заказ № 1203-21.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.