

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,
В.Н. Калинина, А.И. Михайличенко**

Константин Геннадиевич Горбовский *, Андрей Михайлович Норов, Денис Александрович Пагалешкин
АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени профессора Я.В. Самойлова», Северное шоссе, 75, Череповец, Российская Федерация, 162622
E-mail: sulfur32@bk.ru *

Алёна Сергеевна Рыжова, Валентина Николаевна Калинина
АО «ФосАгро-Череповец», Северное шоссе, 75, Череповец, Российская Федерация, 162622

Анатолий Игнатьевич Михайличенко

Кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, Российская Федерация, 125047

Комплексные минеральные удобрения на основе нитрата аммония являются сложными многокомпонентными солевыми системами, обладающими низкой термической устойчивостью и склонными к самоподдерживающемуся разложению. Это приводит к необходимости повышения требований пожаро- и взрывобезопасности при их производстве, хранении и транспортировке, вызванное тем, что нитрат аммония является твердым окислителем, способным поддерживать горение, а его нагревание в замкнутом пространстве может привести к детонации. Компоненты, входящие в состав таких удобрений, могут как снижать (фосфаты и сульфат аммония), так и ускорять (соединения хлора) разложение нитрата аммония. Таким образом, термическая устойчивость удобрений на основе нитрата аммония во многом зависит от соотношения компонентов, входящих в его состав или образованных в результате протекания химических реакции. Наиболее простым способом снижения содержания нитрата аммония и повышения термической устойчивости удобрения без изменения содержания основных питательных веществ является увеличение степени аммонизации фосфорной кислоты. В данной работе методом рентгенофазового анализа на примере азотно-фосфорно-калийного удобрения марки 22:11:11, полученного с различной степенью аммонизации, исследовано изменение фазового состава в процессе термического разложения. Для получения данного удобрения использована экстракционная фосфорная кислота, полученная в результате сернокислотного разложения хибинского апатитового концентрата полугидратным способом. Показано, что увеличение степени аммонизации оказывает значительное влияние на экзотермическое разложение нитрата аммония и на количество вещества, которое выделяется в газовую фазу. Определены фазы, образующиеся на каждой стадии разложения.

Ключевые слова: комплексные удобрения, нитрат аммония, термическое разложение, рентгенофазовый анализ

STUDY OF THERMAL DECOMPOSITION PRODUCTS OF NITROGEN-PHOSPHORUS-POTASSIUM FERTILIZERS BASED ON AMMONIUM NITRATE BY X-RAY DIFFRACTUON

K.G. Gorbovskiy, A.S. Ryzhova, A.M. Norov, D.A. Pagaleshkin, V.N. Kalinina, A.I. Mikhaylichenko

Konstantin G. Gorbovskiy *, Andrey M. Norov, Denis A. Pagaleshkin

The Research Institute for Fertilizers and Insecto-Fungicides Named after Professor Y. Samoilov, Severnoye shosse, 75, Cherepovets, 162622, Russia

E-mail: sulfur32@bk.ru *

Alena S. Ryzhova, Valentina N. Kalinina

JSC PhosAgro-Cherepovets, Severnoye shosse, 75, Cherepovets, 162622, Russia

Anatoliy I. Mikhaylichenko

Department of Inorganic Materials Technology and Electrochemical Processes, D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sq., 9, Moscow, 125047, Russia

Complex mineral ammonium nitrate-based fertilizers are complex multicomponent salt systems possessing low thermal stability and prone to self-sustaining decomposition. This leads to the need to increase the requirements for fire and explosion safety in their manufacture, storage and transportation, caused by the fact that ammonium nitrate is a solid oxidant able to support a combustion, and its heating in confined space can lead to detonation. Components that make up such fertilizers can both reduce (phosphates and ammonium sulfate) and accelerate (chlorine compounds) decomposition of ammonium nitrate. Thus, the thermal stability of fertilizers based on ammonium nitrate largely depends on the ratio of the components that make up its composition or formed as a result of the chemical reaction. The simplest way to reduce the content of ammonium nitrate and increase the thermal stability of fertilizer without changing the content of essential nutrients is to increase the degree of phosphoric acid ammoniation. In this paper, the phase composition change of grade 22:11:11 nitrogen-phosphorus-potassium fertilizer obtained with different ammoniation degree in the process of thermal decomposition was studied by X-ray phase analysis. To obtain this fertilizer, wet-process phosphoric acid obtained sulfuric acid attack of the Khibin apatite concentrate by a hemihydrate method is used. It is shown that an increase in the ammoniation degree has a significant effect on the exothermic decomposition of ammonium nitrate and the amount of material that is released into the gas phase. The phases formed at each stage of the decomposition are determined.

Key words: complex fertilizers, ammonium nitrate, thermal decomposition, X-ray diffraction

Для цитирования:

Горбовский К.Г., Рыжова А.С., Норов А.М., Пагалешкин Д.А., Калинина В.Н., Михайличенко А.И. Исследование продуктов термического разложения азотно-фосфорно-калийных удобрений на основе нитрата аммония методом рентгенофазового анализа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 1. С. 72–77

For citation:

Gorbovskiy K.G., Ryzhova A.S., Norov A.M., Pagaleshkin D.A., Kalinina V.N., Mikhaylichenko A.I. Study of thermal decomposition products of nitrogen-phosphorus-potassium fertilizers based on ammonium nitrate by X-ray diffractuon. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 1. P. 72–77

Нитрат аммония (НА) и комплексные удобрения на его основе являются одними из наиболее востребованных видов минеральных удобрений на мировом рынке. Главным достоинством таких видов удобрений является возможность одновременного внесения азота в почву в нитратной и аммиачной формах. Другое достоинство таких удобрений –

возможность выпуска широкого ассортимента марок с различным содержанием основных питательных элементов, что связано с высоким содержанием азота в НА (35% мас.).

Основным недостатком данных видов удобрений является их низкая термическая устойчивость и повышенные требования к пожаро- и

взрывобезопасности при производстве, хранении, транспортировке и использовании, вызванные тем, что НА является твердым окислителем, способным поддерживать горение, а его нагревание в замкнутом пространстве может привести к детонации [1].

Соединения, входящие в состав минеральных удобрений, могут оказывать различное влияние на разложение НА. Так моно- и диаммоний-фосфат [2], а также сульфат аммония [3] способствуют повышению термической устойчивости НА. В то же время, в присутствии хлорсодержащих соединений разложение НА значительно ускоряется [4]. Таким образом, термическая устойчивость комплексных удобрений на основе НА во многом определяется соотношением исходных компонентов в готовом продукте, основным способом регулирования которого является степень аммонизации фосфорной кислоты.

Таким образом, целью данной работы является изучение состава твердых продуктов термического разложения комплексного удобрения марки 22:11:11, полученного с различной степенью аммонизации фосфорной кислоты, методом рентгенофазового анализа.

Для получения NPK-удобрения марки 22:11:11 использовали упаренную экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК), полученную сернокислотным разложением апатитового концентрата полугидратным способом, производства АО «ФосАгро-Череповец», газообразный аммиак, азотную кислоту (квалификация «х.ч.»), сульфат аммония (квалификация «х.ч.») и хлористый калий (концентрат минеральный «Сильвин»).

Исходную ЭФК смешивали с азотной кислотой в термостатированном реакторе и аммонизировали газообразным аммиаком до заданного значения М. Степень аммонизации определяли по значению рН 10%-го водного раствора пульпы. В полученную нитратно-фосфатно-аммиачную пульпу вводили сульфат аммония и хлористый калий в количестве, необходимом для получения заданной марки, тщательно перемешивали при 65 °С. Далее шихту измельчали до размера частиц менее 2 мм и гранулировали на тарельчатом грануляторе. Гранулы размером 3-4 мм досушивали при 65 °С до влажности около 0,5 % мас.

Таким образом, была получена марка 22:11:11 при М = 1,02 (образец 1) и М = 1,70 (образец 2). Состав образца 1, % мас.: P₂O₅ (общ.) 11,04, P₂O₅ (вод.) 10,55, N (амм.) 13,74, N (нитр.) 8,14, K₂O 10,59, S 3,99, F 0,076, Cl 8,29. Состав образца 2, % мас.: P₂O₅ (общ.) 11,04, P₂O₅ (вод.) 10,63, N (амм.) 15,68, N (нитр.) 6,77, K₂O 10,86, S 5,59, F 0,077, Cl 8,57.

Исследование термического разложения проводили путем выдерживания гранулированных образцов массой 20,05±0,05 г в электрическом шкафу без принудительной конвекции при температуре 180 °С в течение определенного времени. Массу навески до и после разложения определяли с помощью аналитических весов Ohaus Analytical Plus с точностью измерения 0,0001 г.

Фазовый анализ образцов осуществляли на порошковом дифрактометре «XRD 7000 Maxima» (Shimadzu, Япония) в монохроматизированном CuKα1-излучении (длина волны 1,54056 Å) в режиме непрерывного сканирования при вращении образца. Диапазон углов сканирования 2θ 3-60°, скорость съемки 1 °/мин, величина шага 0,02°, время экспозиции в точке 1,2 с. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных International Center for Diffraction Data PDF-2, 2014.

На рис. 1 представлены зависимости степени разложения полученных образцов от продолжительности эксперимента.

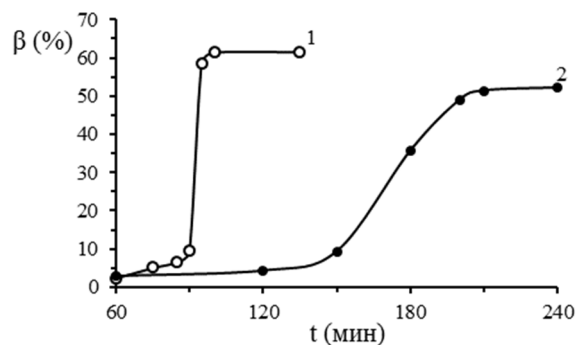


Рис. 1. Зависимость степени разложения β от времени t при 180 °С: 1 – образец 1, 2 – образец 2
Fig. 1. The dependence of decomposition degree β on the time t at 180 °С: 1 – sample 1, 2 – sample 2

По истечении 90 мин образец 1 начинает интенсивно разлагаться, в результате чего происходит значительная потеря массы, которая через 95 мин достигает 61,4% мас. и в дальнейшем изменяется мало. Образец 2 обладает значительно большей термической устойчивостью и начинает интенсивно разлагаться только через 150 мин. Потеря массы через 200 мин составляет 51,4 % мас. и в дальнейшем также практически не изменяется. Конечными продуктами разложения обоих образцов являются пористые массы белого цвета.

На рис. 2 и 3 представлены рентгенограммы образцов 1 и 2 и продуктов их термического разложения.

На рентгенограммах исходного образца 1 показано присутствие твердых растворов изоморфно-замещенного типа (NH₄,K)H₂PO₄, (NH₄,K)NO₃ и

$(\text{NH}_4, \text{K})_2\text{SO}_4$, тройной соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{KNO}_3$, а также NH_4Cl и KCl . Такой состав остается вплоть до начала интенсивного разложения, в результате которого часть твердого раствора $(\text{NH}_4, \text{K})\text{NO}_3$ полиморфно превращается в $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{KNO}_3$, тройная соль $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{KNO}_3$ распадается на составляющие ее соли, а интенсивности дифракционных максимумов для NH_4Cl и KCl на рентгенограммах значительно снижаются.

На рентгенограмме исходного образца 2 помимо соединений, указанных для исходного образца 1, показано также присутствие $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Однако, после 60 мин на полученных рентгенограммах пики $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ отсутствует, а интенсивность дифракционных максимумов, характерных для $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$, возрастает. К началу интенсивного разложения происходит образование $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{KNO}_3$. В процессе разложения интенсивности дифракционных максимумов NH_4Cl и KCl снижаются, однако менее значительно, чем для образца 1. Тройная соль $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{KNO}_3$ также распадается.

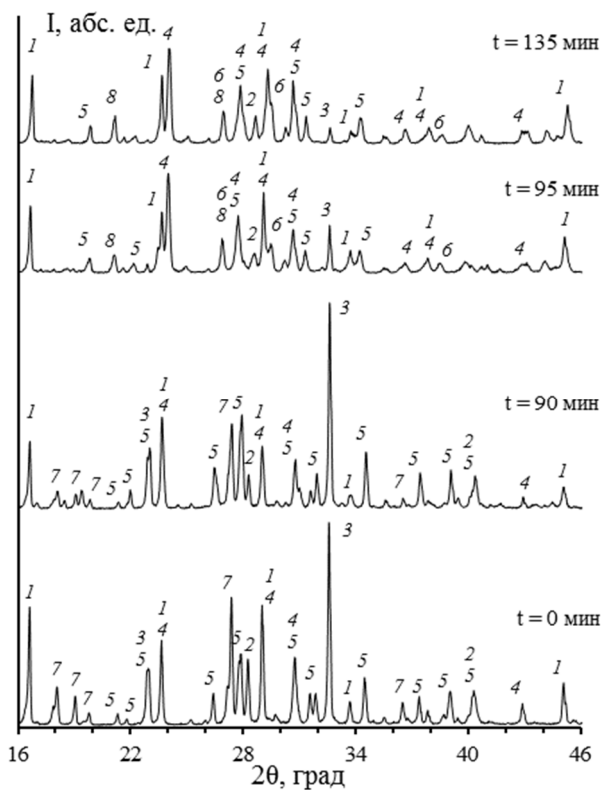


Рис. 2. Рентгенограмма образца 1: I – интенсивность, 2θ – угол Брэгга; 1 – $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$, 2 – KCl , 3 – NH_4Cl , 4 – $(\text{NH}_4, \text{K})_2\text{SO}_4$, 5 – $(\text{NH}_4, \text{K})\text{NO}_3$, 6 – $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{KNO}_3$, 7 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{KNO}_3$, 8 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of sample 1: I – intensity, 2θ – Bragg angle; 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 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$

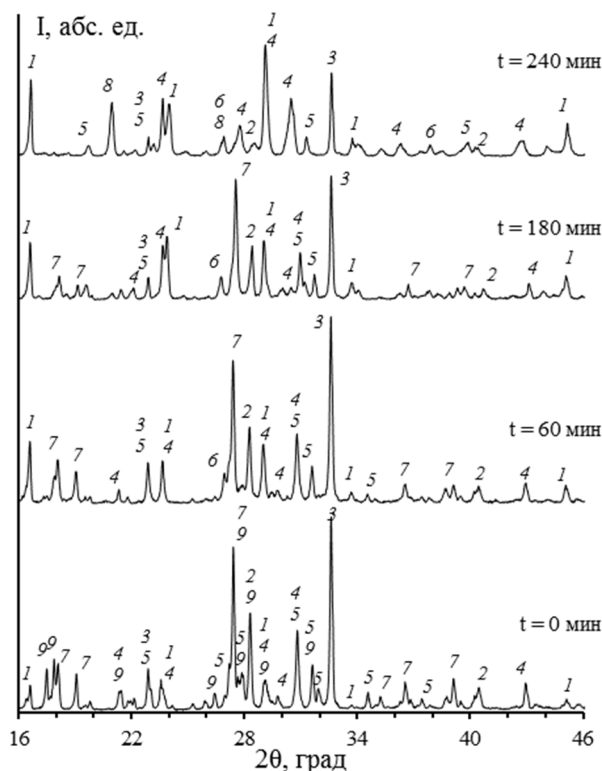


Рис. 3. Рентгенограмма образца 2: I – интенсивность, 2θ – угол Брэгга; 1 – $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$, 2 – KCl , 3 – NH_4Cl , 4 – $(\text{NH}_4, \text{K})_2\text{SO}_4$, 5 – $(\text{NH}_4, \text{K})\text{NO}_3$, 6 – $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{KNO}_3$, 7 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{KNO}_3$, 8 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$, 9 – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of sample 2: I – intensity, 2θ – Bragg angle; 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 – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Интенсивная потеря массы в исследуемых образцах является результатом самоподдерживающегося разложения (СПР), характерного для многих минеральных удобрений на основе нитрата аммония. СПР – это процесс, при котором локально инициируемая реакция разложения распространяется по всему объему материала при отсутствии внешнего источника воздействия. Инициирование может происходить как внешним источником тепла, так и самонагревом, при котором температура в массе материала повышается за счет тепла, вырабатываемого некоторыми процессами внутри самого материала. Если скорость отвода тепла в окружающее пространство меньше, чем скорость его образования, то может произойти неуправляемый тепловой нагрев.

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 2 разлагается значительно быстрее 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 СПР. Для образца 2 этот участок, как и предыдущий, является более продолжительным по сравнению с образцом 1. К моменту начала второй стадии фазовый состав образца 1 остается без изменений, тогда как на рентгенограмме образца 2 появляются дифракционные максимумы $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{KNO}_3$ вследствие частичного полиморфного превращения из $(\text{NH}_4, \text{K})\text{NO}_3$.

На следующем участке количество тепла, выделяемого в результате разложения, оказывается уже достаточным для инициирования СПР. 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 1 разлагается значительно интенсивнее образца 2 и с намного большей потерей массы и более интенсивным выделением в газовую фазу указанных соединений. В процессе СПР 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 разложения обоих образцов имеются дифракционные максимумы, характерные для двойной соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$. В работе [5] отмечалось, что в присутствии хлорида калия соединение $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ вначале переходит в $(\text{NH}_4, \text{K})_2\text{SO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4, \text{K})\text{NO}_3$, а затем распадается с образованием твердых растворов. Помимо этого, в работе [6] отмечалось, что при температуре 180°C $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ распадается с образованием $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$, которая на полученных рентгенограммах отсутствует. В то же время, в работе [7] указывалось, что $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ распадается на $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NH_4NO_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, обладающая 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.

Основной причиной СПР исследуемых образцов является присутствие в их составе хлорид-ионов, которые приводят к значительному ускорению разложения NH_4NO_3 . Концентрация хлорид-ионов в составе обоих образцов практически одинакова, однако содержание НА без учета протекания частичной конверсии с KCl в образце 1 значительно выше, что и является основной причиной более интенсивного разложения образца 1 по сравнению с образцом 2.

Снижение содержания хлора в составе образцов в процессе разложения связано с высокой летучестью образующихся хлорсодержащих соединений (HCl , Cl_2 , NOCl), частично в результате испарения NH_4Cl . На представленных рентгенограммах отчетливо видно, что интенсивности дифракционных максимумов KCl и NH_4Cl постепенно снижаются в процессе разложения, причем для образца 1 снижение интенсивности NH_4Cl в процессе СПР происходит быстрее, чем для KCl . Для образца 2, разложение которого протекает значительно медленнее, происходит постепенное снижение дифракционных максимумов KCl и NH_4Cl .

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ остаются в составе образцов на протяжении всего процесса разложения. Так как к моменту экзотермического разложения $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ полностью превращается в $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, то еще одной причиной менее интенсивного разложения образца 2 по сравнению с образцом 1, помимо более низкого содержания НА, может служить более высокое содержание $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, так как содержание $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в обоих образцах к моменту начала экзотермического разложения приблизительно равно.

Таким образом, по итогам проведенной работы установлено:

- 1) Образцы НПК-удобрений марки 22:11:11,

полученные с различной степенью аммонизации фосфорной кислоты, склонны к интенсивному самоподдерживающемуся разложению в результате их нагревания при 180 °С. При этом увеличение степени аммонизации позволяет значительно снизить скорость и степень разложения за счет снижения содержания НА и увеличения содержания $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в составе удобрения.

2) Исследование фазового состава в процессе разложения показало, что на начальной ста-

дии происходит разложение $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. В процессе экзотермического разложения образцов наблюдается полиморфное превращение твердого раствора $(\text{NH}_4, \text{K})\text{NO}_3$ в $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{KNO}_3$, распад тройной соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{KNO}_3$ на составляющие ее соли и снижение содержания KCl и NH_4Cl в составе образцов. Твердые растворы $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ остаются в составе образцов на протяжении всего процесса разложения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Манелиз Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука. 1996. 223 с.
2. Рубцов Ю.И., Стрижевский И.И., Казаков А.И., Андриенко Л.П., Мошкочев Е.Б. Возможности снижения скорости термического разложения аммиачной селитры. *Журн. приклад. химии*. 1989. № 10. С. 2169-2174.
3. Казаков А.И., Иванова О.Г., Курочкина Л.С., Плишкин Н.А. Кинетика и механизм термического разложения смесей нитрата и сульфата аммония. *Журн. приклад. химии*. 2011. № 9. С. 1465-1472.
4. Рубцов Ю.И., Стрижевский И.И., Казаков А.И., Мошкочев Е.Б., Андриенко Л.П. Кинетические закономерности влияния Cl^- на термическое разложение аммиачной селитры. *Журн. приклад. химии*. 1989. № 11. С. 2417-2422.
5. Шмутьян Е.К., Портнова Н.Л., Дорошина Т.В., Абашкина Т.Ф., Винник М.М. Определение состава нитроаммофоски и промежуточных продуктов в процессе азотно-сернокислотного разложения фосфоритов Каратау. Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты. *Реферативная информация НИИТЭХИМ*. Вып. 8. 1975. С. 18-23.
6. Бабкина Т.С., Головина Н.Б., Богачева А.Г., Оленев А.В., Шевельков А.В., Успенская И.А. Кристаллическая структура и физико-химические свойства смешанных солей нитрата и сульфата аммония. *Изв. Академии наук. Сер. химическая*. 2012. № 1. С. 33-38.
7. Зайцев П.М., Тавровская А.Я., Подлесская А.В., Портнова Н.Л. Термическая стабильность компонентов минеральных удобрений. Сообщение 2. Сульфаты аммония, калия, кальция, железа и алюминия. Соединения магния. *Труды НИИУИФ*. Вып. 240. 1982. С. 168-185.

REFERENCES

1. Manelis G.B., Nazin G.M., Rubtsov Yu.I., Strunin V.A. Thermal Decomposition and Combustion of Explosives and Propellants. London and New York: Published by Taylor and Francis. 364 p.
2. Rubtsov Yu.I., Strizhevskiy I.I., Kazakov A.I., Andrienko L.P., Moshkovich E.B. The possibility of reducing the rate of the thermal decomposition of ammonium nitrate. *Zhurn. Priklad. Khim.* 1989. N 10. P. 2169-2174 (in Russian).
3. Kazakov A.I., Ivanova O.G., Kurochkina L.S., Plishkin N.A. Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition of Ammonium Nitrate and Sulfate Mixtures. *Russ. J. Applied Chem.* 2011. N 9. P. 1516-1523.
4. Rubtsov Yu.I., Strizhevskiy I.I., Kazakov A.I., Moshkovich E.B., Andrienko L.P. Kinetic regularities of Cl^- influence on the thermal decomposition of ammonium nitrate. *Zhurn. Priklad. Khim.* 1989. N 11. P. 2417-2422 (in Russian).
5. Shmulyan E.K., Portnova N.L., Doroshina T.V., Abashkina T.F., Vinnik M.M. Determination of nitroamphoska and intermediates in the process of nitrogen and sulfuric acid decomposition of Karatau phosphorite. *Promyshlennost' mineral'nyh udobrenij i sernoj kisloty. Referativnaya informaciya NIITEKHM*. N 8. 1975. P. 18-23 (in Russian).
6. Babkina T.S., Golovina N.B., Bogachev A.G., Olenev A.V., Shevel'kov A.V., Uspenskaya I.A. Crystal Structures and Physicochemical Properties of Mixed Salts of Ammonium Nitrate and Sulfate. *Izv. RAS. Ser. Khim.* 2012. N 1. P. 33-38 (in Russian). DOI: 10.1007/s11172-012-0005-x.
7. Zaiytsev P.M., Tavrovskaya A.Ya., Podlesskaya A.V., Portnova N.L. The thermal stability of fertilizer components. Message 2. Ammonium sulfates, potassium, calcium, iron and aluminum. magnesium compounds. *Trudy NIUIF*. N 240. 1982. P. 168-185 (in Russian).

Поступила в редакцию 23.03.2017

Принята к опубликованию 19.09.2017

Received 23.03.2017

Accepted 19.09.2017