

**ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ
НА СВОЙСТВА НИТРАТСОДЕРЖАЩИХ АЗОТНО-ФОСФОРНО-КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ****В.М. Колпаков, А.М. Норов, Д.А. Пагалешкин, П.С. Федотов, И.М. Кочетова, И.А. Петропавловский**

Вячеслав Михайлович Колпаков*, Андрей Михайлович Норов, Денис Александрович Пагалешкин, Павел Сергеевич Федотов, Инна Маратовна Кочетова

АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я.В. Самойлова», Северное шоссе, 75, Череповец, Российская Федерация, 162622

E-mail: VKolpakov@phosagro.ru *

Игорь Александрович Петропавловский

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

E-mail: ipetropavlovsky@gmail.com

Основной задачей данной работы является обоснование оптимального технологического режима производства нитроаммофоски с уравновешенным содержанием питательных веществ. В статье на примере азотно-фосфорно-калийного удобрения марки 17:17:17 представлены результаты исследования зависимости химического и фазового состава, а также структуры и физико-механических характеристик гранулированных образцов от степени нейтрализации промышленной экстракционной фосфорной кислоты аммиаком, выраженной значением мольного отношения $[NH_3]:[H_3PO_4]$. Приведены методики синтеза, гранулирования и изучения свойств образцов удобрений. Отмечены особенности процесса гранулирования удобрений, полученных с различной степенью нейтрализации: образцы с мольным отношением от 1,0 до 1,2 налипают на стенки гранулятора, образуя крупные агломераты из отдельных гранул; при увеличении мольного отношения более 1,2 и выше наблюдается стабилизация процесса гранулирования, образуются гранулы близкой к сферичной формы; при значениях мольного отношения более 1,6 полученные гранулы начинают интенсивно истираться между собой в тарелке гранулятора. Определены значения статической прочности и среднего диаметра гранул, слеживаемости и коэффициента гигроскопичности образцов удобрений. Предложено объяснение полиэкстремального характера зависимостей свойств удобрений от степени нейтрализации. Выполнен количественный рентгенофазовый анализ кристаллической фазы при различной степени нейтрализации. Описана зависимость изменения фазового состава кристаллической части удобрений при увеличении степени нейтрализации. Показано влияние примесей, вносимых с экстракционной фосфорной кислотой, на коэффициент гигроскопичности удобрений, измельченных до состояния порошка. Представлены микрофотографии сколов гранул. Предложены оптимальные значения мольного отношения $[NH_3]:[H_3PO_4]$ при получении наиболее востребованных удобрений марки 17:17:17.

Ключевые слова: минеральные удобрения, аммонизация кислот, нитрат аммония, фазовый состав, физико-механические свойства, структура гранул, сканирующая электронная микроскопия

Для цитирования:

Колпаков В.М., Норов А.М., Пагалешкин Д.А., Федотов П.С., Кочетова И.М., Петропавловский И.А. Влияние степени нейтрализации фосфорной кислоты на свойства нитратсодержащих азотно-фосфорно-калийных удобрений. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 3. С. 52–58

For citation:

Kolpakov V.M., Norov A.M., Pagaleshkin D.A., Fedotov P.S., Kochetova I.M., Petropavlovskiy I.A. Effect on degree of phosphoric acid neutralization on properties of nitrate-containing nitrogen-phosphorus-potassium fertilizers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech]. 2021. V. 64. N 3. P. 52–58

EFFECT ON DEGREE OF PHOSPHORIC ACID NEUTRALIZATION ON PROPERTIES OF NITRATE-CONTAINING NITROGEN-PHOSPHORUS-POTASSIUM FERTILIZERS

V.M. Kolpakov, A.M. Norov, D.A. Pagaleshkin, P.S. Fedotov, I.M. Kochetova, I.A. Petropavlovskiy

Viacheslav M. Kolpakov *, Andrey M. Norov, Denis A. Pagaleshkin, Pavel S. Fedotov, Inna M. Kochetova
Joint Stock Company «The Research Institute for Fertilizers and Insecto-Fungicides Named after Professor Y. Samoilov», Severnoye shosse, 75, Cherepovets, 162622, Russia
E-mail: VKolpakov@phosagro.ru *

Igor' A. Petropavlovskiy

Department of Technology of Inorganic Substances and Electrochemical Processes, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sq., 9, Moscow, 125047, Russia
E-mail: ipetropavlovsky@gmail.com

The main task of this work is to substantiate the optimal technological regime for the production of nitroammophoska with a balanced content of nutrients. In the article, using the example of nitrogen-phosphorus-potassium fertilizer grade 17:17:17, the results of a study of the dependence of the chemical and phase composition, as well as the structure and physical and mechanical characteristics of granular samples on the degree of neutralization of industrial extraction phosphoric acid with ammonia, expressed by the value of the molar ratio $[NH_3]:[H_3PO_4]$. Methods for synthesis, granulating and studying the properties of fertilizers samples are described. The features of the granulation of fertilizers obtained with varying degrees of neutralization are noted: samples with a molar ratio of 1.0 to 1.2 stick to the walls of the granulator, forming large agglomerates of individual granules. When the molar ratio increases more than 1.2 and higher, the granulation process stabilizes, granules of a close to spherical shape are formed. At values of the molar ratio of more than 1.6, the obtained granules begin to intensively abrade together in the granulator drum. The values of static strength and average diameter of the granules, caking and hygroscopic coefficient of fertilizer samples are determined. The explanation of polyextremum nature of the fertilizers properties dependence on the neutralization degree is proposed. A quantitative X-ray phase analysis of the crystalline phase was performed. The dependence of the change in the phase composition of fertilizers with an increase in neutralization degree is described. The effect of impurities introduced with wet phosphoric acid on the hygroscopicity coefficient of fertilizers milled to a powder state is shown. Microphotographs of chipped granules are presented. The optimal values of the molar ratio $[NH_3]:[H_3PO_4]$ upon receipt of most demanded fertilizers of the brand 17:17:17 are proposed.

Key words: mineral fertilizers, ammonium nitrate, physical and mechanical properties, granule structure, scanning electron microscopy

ВВЕДЕНИЕ

Обеспечение высокого качества и сохранности потребительских свойств минеральных удобрений при их хранении и транспортировке представляет очень важную задачу, которая решается комплексно за счет использования соответствующих сырьевых компонентов, выбора оптимального технологического режима производства, применения различных модифицирующих и кон-

диционирующих добавок, обработки гранул поверхностными кондиционерами, организации системы эффективного контроля качества, и других мероприятий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе на примере одной из наиболее распространенных и представительных марок NPK-удобрений с содержанием $N:P_2O_5:K_2O = 17:17:17$ изучалась зависимость физико-химиче-

ских и структурно-механических свойств продуктов от степени нейтрализации фосфорной кислоты, выраженной мольным отношением $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ (МО). Для этого в лабораторных условиях исследовательского центра АО «НИУИФ» были получены соответствующие образцы.

В качестве исходных компонентов использовались упаренная экстракционная фосфорная кислота (ЭФК), азотная кислота («х.ч.»), сульфат аммония (СА) технический, хлорид калия (ХК) галургический. ЭФК и азотную кислоту (АК) с заданными концентрациями в расчетных количествах аммонизировали газообразным аммиаком в стеклянном реакторе с мешалкой.

Процесс аммонизации контролировали с помощью иономера «Эксперт-001» с комбинированным рН-электродом путем периодического отбора и анализа проб нейтрализуемой суспензии. МО в пульпе определяли в соответствии с методикой [1]. После нейтрализации для создания в продукте необходимого соотношения питательных элементов в пульпу вносили СА, затем ХК. Полученную пульпу упаривали на водяной бане и досушивали в сушильном шкафу. Сухой материал измельчали до состояния порошка с размером частиц менее 0,5 мм, который гранулировали с использованием лабораторного тарельчатого гранулятора.

Гранулы высушивались в сушильном шкафу при температуре 60-63 °С до остаточной влажности 0,4-0,5%. После сушки определяли гранулометрический состав и МО.

Определение статической прочности осуществлялось в соответствии с [2] с применением прибора ИПГ-1М.

Определение гранулометрического состава осуществлялось в соответствии с методикой [3]. Аналогичные способы определения статической прочности и гранулометрического состава образцов удобрений представлены в работе [4].

Определение слеживаемости образцов осуществлялось с применением разработанной в АО «НИУИФ» методики для гранул диаметром от 2 до 4 мм [5].

Оценка гигроскопичности осуществлялась определением коэффициента гигроскопичности (γ) ($\frac{\text{моль H}_2\text{O}}{\text{кг}\cdot\text{ч}}$) [6]:

$$\gamma = -\frac{W_1^2}{\tau_1(2W_1 - W_2)} \ln\left(\frac{W_2}{W_1} - 1\right)$$

Значение коэффициента гигроскопичности определяли с использованием BINDER KBF 115 при температуре 25 °С и относительной влажности воздуха 80% для гранул размером 3,00-3,15 мм и

для измельченного продукта фракцией 0,25-0,50 мм. Образцы равномерно распределялись на дне чашек Петри диаметром 40 мм и высотой 10 мм в один слой.

Количественный рентгенофазовый анализ образцов выполнен на порошковом дифрактометре «XRD 7000 Maxima» (Shimadzu, Япония) с использованием безэталонового полнопрофильного анализа Ритвельда [7, 8]. Для уточнения данных использовалась программа SiroQuant, версия 4.0 (Sietronics Pty Ltd). В качестве исходных данных для уточнения использованы модели кристаллических структур, взятые из базы данных Crystallography Open Database (COD).

При расчете содержания фаз наличие рентгеноаморфных компонентов не учитывалось, т.е. количественный фазовый анализ представлен только для кристаллической составляющей образцов. Следует также отметить, что в результате пробоподготовки образцов вследствие механоактивации возможно протекание конверсионных твердофазных взаимодействий между соединениями, входящими в состав удобрений [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлены результаты определения статической прочности гранул, среднего диаметра гранул, слеживаемости и коэффициента гигроскопичности лабораторных образцов NPK-удобрений марки 17-17-17, полученных при разном значении МО.

Таблица

Результаты определения физико-механических свойств образцов NPK-удобрений

Table. The results of determining the physical and mechanical properties of NPK fertilizers samples

№	МО	Физико-механические свойства			
		P, МПа	d, мм	$\sigma \cdot 10^{-2}$, кПа	γ , (моль H ₂ O)/(кг·ч)
1	1,02	8,10±0,30	2,71±0,15	5,99±0,30	3,56±0,17
2	1,20	7,09±0,30	2,51±0,15	2,53±0,10	3,53±0,17
3	1,30	8,79±0,30	2,70±0,15	1,83±0,10	3,58±0,17
4	1,45	8,03±0,30	2,70±0,15	3,22±0,16	3,54±0,17
5	1,51	7,50±0,30	2,98±0,15	4,12±0,20	3,68±0,17
6	1,60	7,96±0,30	2,96±0,15	2,09±0,10	3,51±0,17
7	1,65	7,50±0,30	2,80±0,15	2,32±0,10	3,44±0,12
8	1,72	6,78±0,30	2,66±0,15	2,75±0,10	3,39±0,12
9	1,81	7,02±0,30	2,59±0,15	3,23±0,16	3,81±0,17

Примечание: P - статическая прочность гранул, d - средний диаметр гранул, σ - слеживаемость, γ - коэффициент гигроскопичности

Note: MO - molar ratio $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$, P - the static strength of the granules, d - the average diameter of the granules, σ - caking, γ - the hygroscopicity coefficient

Данные, представленные в таблице, косвенным образом подтверждают наблюдения, отмеченные в процессе гранулирования. Особенно следует отметить рост d в интервале значений MO от 1,2 до 1,6, что может быть связано с увеличением совместной растворимости моно- и диаммоний-фосфата (ДАФ) в данных условиях и, соответственно, повышением пластичности материала.

На основании данных, представленных в таблице, можно определить оптимальные (с точки зрения качественных показателей гранулированных удобрений) значения MO для NPK-удобрения марки 17:17:17. Наименьшие значения слеживаемости и наибольшее значение статической прочности гранул наблюдаются у продуктов, полученных при MO близком к 1,3 и 1,6. Наименьшее значение коэффициента гигроскопичности отмечено для образца с MO близким к 1,7.

Другими исследователями отмечался сложный, полиэкстремальный характер зависимостей качественных показателей удобрений от MO [10-13]. В работе [10] установлен подобный тип зависимости прочности брикета на разрыв от MO для безнитратных NPK-удобрений марок 13:13:13 и 12:16:16. Например, для марки 13:13:13 прочность брикета на разрыв снижается до минимума при достижении $MO \approx 1,2$, затем повышается при достижении $MO \approx 1,3$ и снова снижается при дальнейшем увеличении степени нейтрализации. Авторы статьи объясняют данный факт изменениями в кристаллической структуре двойной соли вида $K_{2-x}(NH_4)_xSO_4 \cdot zH_2O$, где значение x зависит от количества присутствующих ионов калия и уровня pH образца удобрения. Повышение слеживаемости, как считают авторы, проявляется преимущественно из-за увеличения количества данного соединения и его структуры. Чем выше значение x в структурной формуле соединения (меньше ионов калия), тем выше склонность к слеживаемости удобрения.

По нашему мнению, для марки 17:17:17 полиэкстремальный характер зависимостей свойств удобрений от MO объясняется влиянием изменения химического состава, а также структуры образующихся гранул.

Известно [6, 14-18], что исходные компоненты сложных минеральных удобрений вступают в конверсионные взаимодействия друг с другом с образованием хлорида аммония (ХА), различных двойных солей и твердых растворов. По результатам рентгенофазового анализа нами был проведен расчет содержания компонентов (С) в составе ис-

следуемых образцов удобрений. На рис. 1 изображена зависимость С от MO в кристаллической составляющей нитратсодержащих NPK-удобрений марки 17-17-17. По данным, представленным на рис. 1, можно сделать следующие выводы:

1. Основными фазами исследуемых образцов удобрений являются ХА, содержание которого практически не изменяется с ростом MO , ДАФ, доля которого непрерывно растет с увеличением MO , и различных двойных солей и твердых растворов: $(K_{0,952}(NH_4)_{0,048})NO_3$, $(K_{0,37}(NH_4)_{0,63})H_2PO_4$, $2KNO_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$, $(K_{0,70}(NH_4)_{0,30})_2SO_4$. Присутствие данных соединений было также представлено в работе [19].

2. Общее содержание двойных солей и твердых растворов снижается при увеличении степени нейтрализации вследствие увеличения содержания ДАФ, практически не вступающего в конверсионные взаимодействия.

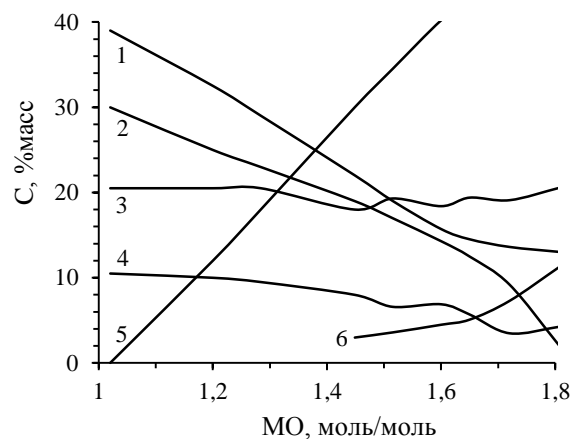


Рис. 1. Зависимость фазового состава кристаллической составляющей лабораторных образцов NPK-удобрений марки 17:17:17 от MO : 1 – $(K_{0,952}(NH_4)_{0,048})NO_3$; 2 – $(K_{0,37}(NH_4)_{0,63})H_2PO_4$; 3 – NH_4Cl ; 4 – $2KNO_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$; 5 – $(NH_4)_2HPO_4$; 6 – $(K_{0,70}(NH_4)_{0,30})_2SO_4$
 Fig. 1. The phase composition dependence of the crystalline component of laboratory samples of NPK fertilizers brand 17:17:17 on molar ratio $[NH_3]:[H_3PO_4]$: 1 – $(K_{0,952}(NH_4)_{0,048})NO_3$; 2 – $(K_{0,37}(NH_4)_{0,63})H_2PO_4$; 3 – NH_4Cl ; 4 – $2KNO_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$; 5 – $(NH_4)_2HPO_4$; 6 – $(K_{0,70}(NH_4)_{0,30})_2SO_4$

Образование двойных солей и твердых растворов приводит к снижению гигроскопичности и слеживаемости удобрений [6]. С другой стороны, по данным рис. 1 видно, что с ростом MO уменьшается содержание более гигроскопичных соединений (в том числе и нитратсодержащих) и, начиная со значения MO близкого к 1,45, в составе удобрений появляется малогигроскопичный сульфат калия-аммония, доля которого увеличивается с ростом степени нейтрализации ЭФК. Надо также учитывать, что зависимость гигроскопичности

фосфатов аммония от кислотности имеет нелинейный характер с достижением минимума при значении $pH \approx 6$ ($MO \approx 1,4$) [6]. Сочетание и взаимное наложение этих факторов во многом определяет полиэкстремальный характер зависимости гигроскопичности и слеживаемости гранулированных NPK-удобрений марки 17:17:17 от MO.

Кроме того, на эти свойства также оказывают влияние не обнаруживаемые методом рентгенофазового анализа примесные соединения фтора, железа, алюминия, кальция и пр., что также отмечалось в [6], которые могут образовывать различные комплексные соли в зависимости от MO. Для подтверждения этого факта нами были определены значения коэффициента гигроскопичности для образцов NPK-удобрений марки 17:17:17, полученных различными способами и измельченных до состояния порошка с размером частиц 0,25-0,50 мм. По первому способу удобрения были получены путем нейтрализации смеси АК и упаренной ЭФК аммиаком, по второму - путем совместной перекристаллизации смеси чистых реактивных солей. На рис. 2 изображены зависимости коэффициента гигроскопичности порошка удобрений от MO.

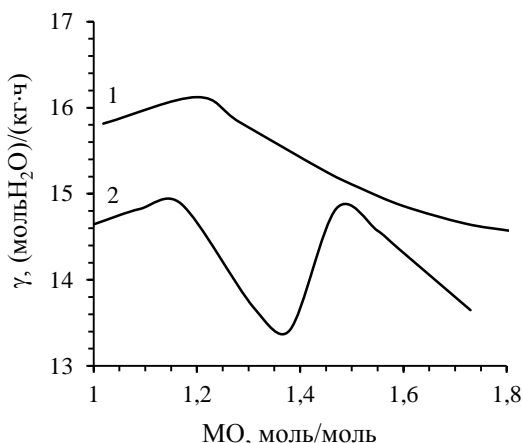


Рис. 2. Зависимость коэффициента гигроскопичности порошка удобрений марки 17:17:17 от MO: 1 – образцы получены путем нейтрализации смеси АК и упаренной ЭФК аммиаком; 2 – образцы получены путем совместной перекристаллизации смеси чистых реактивных солей

Fig. 2. The hygroscopicity coefficient dependence of the fertilizer powder of the brand 17:17:17 on molar ratio $[NH_3]:[H_3PO_4]$: 1 – samples were obtained by neutralizing a mixture of nitric acid and wet phosphoric acid with ammonia; 2 – samples were obtained by joint recrystallization of a mixture of pure reactive salts

Характеры зависимостей коэффициента гигроскопичности от MO для измельченных образцов удобрений, полученных из чистых солей и из ЭФК, сильно различаются между собой (рис. 2), что можно отнести к значительному влиянию при-

месных соединений. Значение коэффициента гигроскопичности измельченных образцов удобрений, полученных из ЭФК, выше, чем у приготовленных на основе чистых солей. Данный факт согласуется с литературными данными о росте гигроскопичности при увеличении количества примесных компонентов смеси [6].

В процессе гранулирования удобрений на лабораторном тарельчатом грануляторе были отмечены следующие особенности:

- удобрения с низким MO (1,0-1,1) налипают на стенки гранулятора, образуя крупные агломераты из отдельных гранул, что предположительно связано с наличием в продукте только моноаммонийфосфата и высоким содержанием в данных образцах гигроскопичного нитрата аммония (НА), который выступает в качестве пластификатора;
- начиная со значения $MO = 1,2$ и выше наблюдается стабилизация процесса гранулирования, образуются гранулы близкой к сферической формы, склонность к агломерированию отдельных гранул практически отсутствует;

- при значениях MO более 1,6 полученные гранулы начинают интенсивно истираться между собой в тарелке гранулятора, увеличивая количество мелкой фракции и пыли в гранулированном продукте, что может быть связано со снижением содержания НА и, соответственно, уменьшением пластичности материала.

При сопоставлении данных, представленных в таблице и на рис. 2, можно сделать вывод, что зависимости гигроскопичности от MO для гранулированного и измельченного продукта имеют различный характер. Значения коэффициента гигроскопичности для измельченного удобрения значительно (в несколько раз) выше, чем для гранулированного, в силу меньшей поверхности контакта гранул с влагой воздуха. Для рассмотрения вопроса о влиянии структуры гранул на свойства удобрений были выполнены микрофотографии сколов гранул лабораторных образцов удобрений, полученных с различным MO (рис. 3). Представленные изображения были получены при помощи сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM3030.

При сравнении микрофотографий, представленных на рис. 3, можно сделать вывод о том, что у образцов удобрений, полученных при MO равном 1,3 и 1,6, наблюдается более однородная, плотная и менее пористая структура по сравнению с образцами, полученными при MO равном 1,0 и 1,5, что, в свою очередь, способствует снижению слеживаемости (таблица).

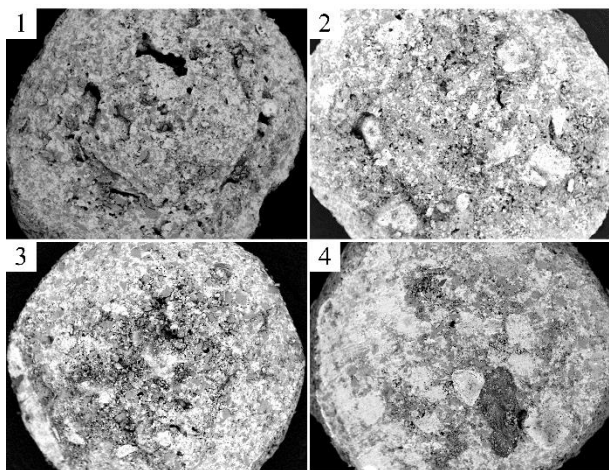


Рис. 3. Микрофотографии скола гранул NPK-удобрений, полученных с различной степенью нейтрализации фосфорной кислоты: 1 – $MO=1,0$; 2 – $MO=1,3$; 3 – $MO=1,5$; 4 – $MO=1,6$
 Fig. 3. Microphotographs of chipped granules of NPK fertilizers obtained with varying phosphoric acid neutralization degrees: 1 – molar ratio $[NH_3]:[H_3PO_4] = 1.0$; 2 – 1.3; 3 – 1.5; 4 – 1.6

ВЫВОДЫ

По результатам представленной работы показано, что свойства сложных гранулированных

нитратсодержащих NPK-удобрений (гигроскопичность, слеживаемость, статическая прочность гранул) значительно зависят от степени нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком и связанных с ней изменений химического и фазового состава, а также образующейся структуры гранул удобрений.

Установлено на примере гранулированных нитратсодержащих NPK-удобрений марки 17:17:17, что зависимости их физико-химических и структурно-механических свойств от степени нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком (МО), носят сложный, полиэкстремальный характер, дана интерпретация этого явления. Оптимальные значения МО для данной марки удобрений составляют 1,3 и 1,6.

Поскольку в ранее выполненных нами работах было показано, что увеличение МО приводит к снижению себестоимости нитратсодержащих NPK-удобрений и повышению их термической устойчивости [20-22], более предпочтительным является вариант производства этой марки удобрений с мольным отношением $NH_3:H_3PO_4$ в продукте, равным 1,6.

ЛИТЕРАТУРА

1. МВИ № 020-00203683-2000. Методика определения соотношения $[NH_3]:[H_3PO_4]$ в пульпе фосфата аммония и готовом продукте.
2. ГОСТ 21560.2-82. Удобрения минеральные. Метод определения статической прочности.
3. Юновидов Д.В., Сидорова Е.Е., Аксенчик К.В., Надежин М.Н., Надежина И.В. Установление допустимой массы пробы минеральных удобрений для сохранения ее представительности с точки зрения гранулометрического состава. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 6. С. 106-111. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.6002.
4. Лановецкий С.В., Федотова О.А., Пойлов В.З., Шенин В.А., Мелкомукова О.Г. Исследование процесса гранулирования ильменитового концентрата методом окатывания. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 10. С. 124-130. DOI: 10.6060/ivkkt.20196210.5948.
5. МВИ № 1104-00209438-146-2016. Определение слеживаемости минеральных удобрений.
6. Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли: свойства и способы их улучшения. М.: Химия. 1987. 256 с.
7. Mccusker L., Von Dreele R., Cox D. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Crystallography*. 1999. V. 32(1). P. 36-50. DOI: 10.1107/S0021889898009856.
8. Клопотов А.А., Абзаев Ю.А., Потеекаев А.И., Волокитин О.Г. Основы рентгеноструктурного анализа в материаловедении: учебное пособие. Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та. 2012. С. 207-248.
9. Кочетова И.М., Соколов В.В., Михайличенко А.И., Бахвалов А.С., Бахвалова Е.В. Особенности определения фазового состава комплексных минеральных удобрений с применением неразрушающих методов анализа - микротомографии и электронной микроскопии. *Хим. пром-ть сегодня*. 2016. № 10. С. 11-17.

REFERENCES

1. MVI N. 020-00203683-2000. Method for determining the ratio $[NH_3]:[H_3PO_4]$ in the ammonium phosphate slurry and finished product. (in Russian).
2. GOST 21560.2-82. Mineral fertilizer. Method for determining static strength (in Russian).
3. Yunovidov D.V., Sidorova E.E., Aksenichik K.V., Nadezhin M.N., Nadezhina I.V. Determination of acceptable sample weight of mineral fertilizers to keep those samples to be representative ones in terms of particle size distribution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech]. 2019. V. 62. N 6. P. 106-111 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.6002.
4. Lanovetskiy S.V., Fedotova O.A., Poilylov V.Z., Shein V.A., Melkomukova O.G. Study of granulation process of ilmenite concentrate by pelleting method. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech]. 2019. V. 62. N10. P. 124-130 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196210.5948.
5. MVI N. 1104-00209438-146-2016. Determination of caking of mineral fertilizers. (in Russian).
6. Kuvshinnikov I.M. Mineral fertilizers and salts: properties and methods for their improvement. M.: Khimiya. 1987. 256 p. (in Russian).
7. Mccusker L., Von Dreele R., Cox D. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Crystallography*. 1999. V. 32(1). P. 36-50. DOI: 10.1107/S0021889898009856.
8. Klopotov A.A., Abzaev Yu.A., Potekaev A.I., Volokitin O.G. Fundamentals of X-ray structural analysis in materials science: a training manual. Tomsk: Izd-vo Tomsk. gos. arkhitekt-stroit. un-ta. 2012. P. 207-248 (in Russian).
9. Kochetova I.M., Sokolov V.V., Mikhaylichenko A.I., Bakhvalov A.S., Bakhvalova E.V. Features of determining the phase composition of complex mineral fertilizers using non-destructive methods of analysis - microtomography and electron microscopy. *Khim. Prom. Segodnya*. 2016. N 10. P. 11-17 (in Russian).

10. **Gerald L. Tucker, Leland Frederic Roy.** Caking in ammonium phosphate fertilizers. *J. Agric. Food Chem.* 1969. V. 17. N 6. P. 1279-1283. DOI: 10.1021/jf60166a054.
11. **Горбовский К.Г., Михайличенко А.И., Норов А.М., Малявин А.С.** Изучение качественных показателей комплексных NPK-удобрений с соотношением N:P₂O₅:K₂O=1:1:1, содержащих карбамид. Усп. в химии и хим. технологии: Сб. науч. тр. РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2012. Т. 26. № 8. С. 14-18.
12. **Горбовский К.Г., Норов А.М., Малявин А.С.** Физико-химические свойства комплексных уравновешенных марок NPK-удобрений с использованием карбамида. *Хим. пром-ть сегодня.* 2013. № 6. С. 12-19.
13. **Горбовский К.Г., Норов А.М., Малявин А.С., Пагалешкин Д.А., Михайличенко А.И.** Получение карбамидсодержащих азотно-фосфорно-калийных удобрений на основе экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау. *Хим. технология.* 2014. Т. 15. № 1. С. 8-13.
14. **Gorbovskiy K., Kazakov A., Norov A., Malyavin A., Mikhaylichenko A.** Properties of complex ammonium nitrate-based fertilizers depending on the degree of phosphoric acid ammoniation. *Int. J. Ind. Chem.* 2017. V. 8. P. 315-327. DOI: 10.1007/s40090-017-0121-4.
15. **Горбовский К.Г., Лобачёва М.П., Кочетова И.М., Норов А.М., Малявин А.С., Михайличенко А.И.** Влияние нитрата аммония на термическое разложение комплексных азотно-фосфорно-калийных удобрений. *Хим. технология.* 2015. Т. 16. № 12. С. 705-713.
16. **Чернышев А.К., Левин Б.В., Туголуков А.В., Огарков А.А., Ильин В.А.** Аммиачная селитра: свойства, производство, применение. М.: ЗАО «Инфохим». 2009. 544 с.
17. **Беглов Б.М., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Маматалиев А.А.** Калийно-аммиачная селитра на основе концентрированных растворов и плава аммиачной селитры и хлорида калия. *Хим. пром-ть.* 2013. № 6. С. 267-278.
18. **Колпаков В.М., Норов А.М., Кочетова И.М., Соколов В.В.** Исследование свойств гранулированных NPK-удобрений с помощью сканирующей электронной микроскопии. *Хим. технология.* 2019. Т. 20. № 5. С. 200-206. DOI: 10.31044/1684-5811-2019-20-5-200-206.
19. **Горбовский К.Г., Колпаков В.М., Малявин А.С., Михайличенко А.И., Норов А.М.** Исследование свойств и фазового состава нитратсодержащих удобрений, полученных с различной степенью аммонизации фосфорной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. Вып. 2. С. 31-34.
20. **Горбовский К.Г., Казаков А.И., Пагалешкин Д.А., Норов А.М., Малявин А.С., Плишкин Н.А., Курочкина Л.С., Колпаков В.М., Михайличенко А.И.** Исследование термического разложения комплексных нитратсодержащих удобрений, полученных с различной степенью аммонизации фосфорной кислоты. *Хим. пром-ть.* 2014. Т. 91. № 3. С. 155-162.
21. **Колпаков В.М., Норов А.М., Малявин А.С., Пагалешкин Д.А., Горбовский К.Г., Михайличенко А.И.** Разработка взрыво- и пожаробезопасного способа получения комплексных нитратсодержащих удобрений. Матер. междунар. науч.-практ. конф. «Современные тенденции в производстве и применении фосфорсодержащих удобрений и неорганических кислот». М.: НИУИФ. 2015. С. 61-66.
22. **Колпаков В.М., Норов А.М., Пагалешкин Д.А., Федотов П.С., Горбовский К.Г., Михайличенко А.И.** Исследование влияния степени аммонизации фосфорной кислоты на термическую устойчивость комплексных нитратсодержащих удобрений. *Хим. технология.* 2018. Т. 19. № 10. С. 434-441. DOI: 10.31044/1684-5811-2018-19-10-434-440.
10. **Gerald L. Tucker, Leland Frederic Roy.** Caking in ammonium phosphate fertilizers. *J. Agric. Food Chem.* 1969. V. 17. N 6. P. 1279-1283. DOI: 10.1021/jf60166a054.
11. **Gorbovskiy K.G., Mikhaylichenko A.I., Norov A.M., Malyavin A.S.** The study of qualitative features of complex NPK fertilizers with a ratio of N: P₂O₅: K₂O = 1: 1: 1 containing urea. *Uspеhi v khim. i khim. tekhnol.:* Collection of scientific papers of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. 2012. V. 26. N 8. P. 14-18 (in Russian).
12. **Gorbovskiy K.G., Norov A.M., Malyavin A.S.** Physicochemical properties of complex balanced grades of NPK fertilizers using urea. *Khim. Prom. Segodnya.* 2013. N 6. P. 12-19 (in Russian).
13. **Gorbovskiy K.G., Norov A.M., Malyavin A.S., Pagaleshkin D.A., Mikhaylichenko A.I.** Obtaining urea-containing nitrogen-phosphorus-potassium fertilizers based on extraction phosphoric acid from Karatau phosphorites. *Khim. Tekhnol.* 2014. V. 15. N 1. P. 8-13 (in Russian).
14. **Gorbovskiy K., Kazakov A., Norov A., Malyavin A., Mikhaylichenko A.** Properties of complex ammonium nitrate-based fertilizers depending on the degree of phosphoric acid ammoniation. *Int. J. Ind. Chem.* 2017. V. 8. P. 315-327. DOI: 10.1007/s40090-017-0121-4.
15. **Gorbovskiy K.G., Lobacheva M.P., Kochetova I.M., Norov A.M., Malyavin A.S., Mikhaylichenko A.I.** The effect of ammonium nitrate on the thermal decomposition of complex nitrogen-phosphorus-potassium fertilizers. *Khim. Tekhnol.* 2015. V. 16. N 12. P. 705-713 (in Russian).
16. **Chernyshev A.K., Levin B.V., Tugolukov A.V., Ogarkov A.A., Ilyin V.A.** Ammonium nitrate: properties, production, application. M.: CJSC " Infokhim". 2009. 544 p. (in Russian).
17. **Beglov B.M., Namazov Sh.S., Seitnazarov A.R., Mamataliev A.A.** Potassium ammonium nitrate based on concentrated solutions and melt of ammonium nitrate and potassium chloride. *Khim. Prom.* 2013. N 6. P. 267-278 (in Russian).
18. **Kolpakov V.M., Norov A.M., Kochetova I.M., Sokolov V.V.** Investigation of the properties of granular NPK fertilizers using scanning electron microscopy. *Khim. Tekhnol.* 2019. V. 20. N 5. P. 200-206 (in Russian). DOI: 10.31044/1684-5811-2019-20-5-200-206.
19. **Gorbovskiy K.G., Kolpakov V.M., Malyavin A.S., Mikhaylichenko A.I., Norov A.M.** Investigation of the properties and phase composition of nitrate-containing fertilizers obtained with different degrees of phosphoric acid ammoniation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [ChemChemTech].* 2015. V. 58. N 2. P. 31-34 (in Russian).
20. **Gorbovskiy K.G., Kazakov A.I., Pagaleshkin D.A., Norov A.M., Malyavin A.S., Plishkin N.A., Kurochkina L.S., Kolpakov V.M., Mikhaylichenko A.I.** Investigation of the thermal decomposition of complex nitrate-containing fertilizers obtained with varying degrees of ammoniation of phosphoric acid. *Khim. Prom.* 2014. V. 91. N 3. P. 155-162 (in Russian).
21. **Kolpakov V.M., Norov A.M., Malyavin A.S., Pagaleshkin D.A., Gorbovskiy K.G., Mikhaylichenko A.I.** Development of an explosion- and fireproof method for producing complex nitrate-containing fertilizers. Materials of the international scientific-practical conference "Modern trends in the production and use of phosphorus-containing fertilizers and inorganic acids". M.: NIUIF. 2015. P. 61-66 (in Russian).
22. **Kolpakov V.M., Norov A.M., Pagaleshkin D.A., Fedotov P.S., Gorbovskiy K.G., Mikhaylichenko A.I.** Investigation of the phosphoric acid ammoniation degree effect on the thermal stability of complex nitrate-containing fertilizers. *Khim. Tekhnol.* 2018. V. 19. N 10. P. 434-441 (in Russian). DOI: 10.31044/1684-5811-2018-19-10-434-440.

Поступила в редакцию (Received) 05.07.2020
 Принята к опубликованию (Accepted) 03.12.2020