

А. А. БРОДСКИЙ, Н. Н. ПОСТНИКОВ, С. Б. КАПИЛЕВИЧ,
Г. А. ЧЕЛЕБИ, И. А. ЛОБОДЮК

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
НА ДИСПЕРСНЫЙ СОСТАВ АЭРОЗОЛЯ
КОНДЕНСИРОВАННОГО ФОСФАТА АММОНИЯ**

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 18 VII 1973)

Полифосфаты аммония — одни из наиболее концентрированных азотно-фосфорных удобрений получают в настоящее время главным образом на основе полифосфорной кислоты. Переработка фосфора на фосфорную кислоту требует больших капитальных затрат, поэтому перспективным направлением является получение удобрений путем непосредственного взаимодействия фосфорного ангидрида и аммиака. Такой процесс позволяет получить (¹⁻³) высококонденсированные N P-удобрения, минуя стадию получения фосфорной кислоты, что приводит к существенному сокращению капитальных и эксплуатационных затрат. Принципиальная схема процесса получения конденсированного фосфата аммония на основе фосфорного ангидрида и аммиака разработана нами (⁴). Наиболее сложным узлом разработанной системы является аппарат для улавливания продукта, который, как известно, получается в аэрозольном состоянии. Конструкция и габариты аппарата определяются в основном размером частиц аэрозоля.

В настоящей работе было изучено влияние физико-химических параметров на дисперсный состав образующегося аэрозоля.

Лабораторная установка состояла из источников газообразных P_2O_5 и NH_3 , которые смешивались в термостатированном реакторе. Газы, содержащие аэрозоль конденсированного фосфата аммония, направлялись в холодильник и далее в аппарат для улавливания продукта. В ряде опытов в зону реакции подавался водяной пар.

Определение дисперсного состава аэрозоля проводилось с помощью электронного микроскопа УЭМВ-100Б. Чтобы избежать испарения вещества съемка производилась в специальной микрогазовой камере (⁵).

Пробы аэрозоля отбирались после холодильника в специальную камеру (диаметром 120 мм, высотой 100 мм), где в течение определенного времени происходила седиментация частиц на подложки из формваровой пленки, покрытой коллодием. Численная концентрация исследуемого аэрозоля по предварительным подсчетам составляла 10^9 см⁻³. Во избежание коагуляции частиц в процессе седиментации проба аэрозоля предварительно разбавлялась инертным газом так, чтобы численная концентрация аэрозоля в камере составляла 10^4 см⁻³. При такой концентрации коагуляция не оказывает заметного влияния на число частиц. Время седиментации, необходимое для полного осаждения частиц всех размеров, подбиралось экспериментально. Было установлено, что экспозиция в 1,5 часа достаточна для практически полного осаждения частиц. После полного оседания частиц подложки помещали в микрогазовую камеру и фотографировали в электронном микроскопе при 42000X. Размер частиц определяли по негативам.

Фотографии частиц исследуемого аэрозоля представлены на рис. 1, из которого видно, что аэрозоль состоит из первичных частиц, имеющих форму, близкую к сферической. Последнее обстоятельство указывает на то, что процесс образования твердого аэрозоля проходит стадию жидкой фа-

зы. Первичные частицы образуют линейные агрегаты из различных цепочек, состоящих из 70–120 первичных частиц. Линейный характер агрегатов указывает на то, что коагуляция первичных частиц в ходе процесса происходит в основном за счет электростатических сил.

В опытах было изучено влияние на дисперсный состав аэрозоля отношения $\text{NH}_3/\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{H}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ и температуры реакции. Результаты исследований выражали в виде кривых распределения частиц аэрозоля в вероятностно-логарифмической сетке, где по оси ординат были отложены зна-

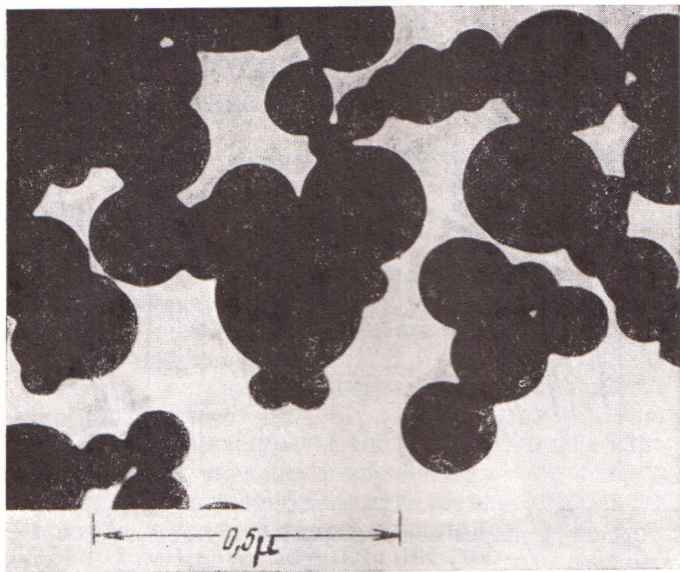


Рис. 1

чение вспомогательной переменной ξ и соответствующее значение функции $0,5 [1 + \text{Erf}(\xi)]$, по оси абсцисс — радиус. Используя построенную зависимость, можно по графику определить долю частиц радиусом меньше r ; вычислить средний геометрический радиус ($r_{\text{ср}}$) частиц (пересечение прямой с осью абсцисс); дисперсия частиц определяется тангенсом угла наклона прямой к оси абсцисс.

Экспериментальные значения (рис. 2, 3) удовлетворительно соответствовали логарифмически-нормальному распределению. Как видно из рис. 2, изменение отношения $\text{NH}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ от 2,1 до 2,9 при температуре реакции 300° не оказало существенного влияния на средний радиус частиц — $r_{\text{ср}}$ (кривые I, II рис. 2).

Зависимость дисперсного состава аэрозоля от температуры реакции исследовалась в интервале $300\text{--}500^\circ$ (рис. 2, II, III, IV). При увеличении температуры реакции от 300 до 400° средний радиус возрастает (рис. 2, II, IV) от $0,76$ до $1,7 \mu$. Коэффициент диффузии всех веществ с ростом температуры газа увеличивается, что приводит к уменьшению степени пересыщения и, соответственно, меньшему числу первоначальных ядер конденсации. Этим объясняется увеличение радиуса при возрастании температуры. С другой стороны, при увеличении температуры реакции образуются продукты с более высокой степенью полимеризации, т. е. большим молекулярным весом. С увеличением молекулярного веса пара коэффициент диффузии вещества уменьшается, а величина пересыщения соответственно увеличивается. Следовательно, последний фактор оказывает противоположное влияние на размер частиц аэрозоля. Увеличение температуры реакции до 500° приводит к снижению размеров частиц (рис. 2, III), свидетельствующем о превалирующем влиянии второго фактора.

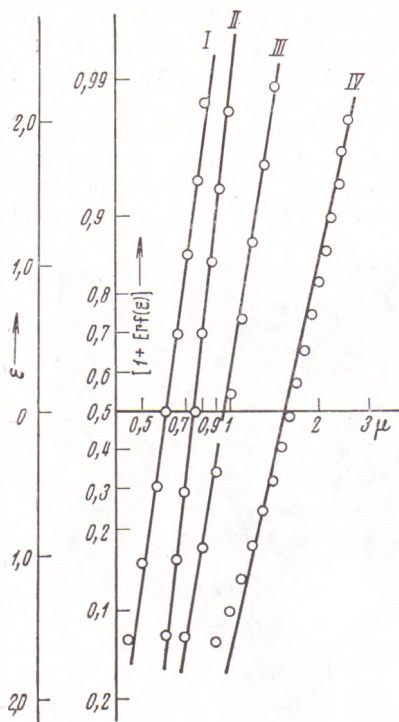


Рис. 2

Рис. 2. Кривые распределения дисперсного состава аэрозоля: I — 300°, $\text{NH}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 2,9$; II — 300°, $\text{NH}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 2,4$; III — 500°, $\text{NH}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 2,3$; IV — 400°, $\text{NH}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 2,2$

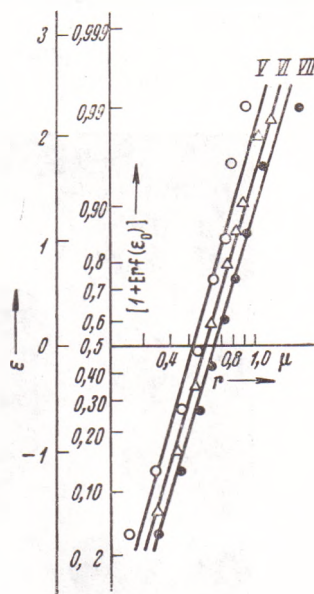


Рис. 3

Рис. 3. Кривые распределения дисперсного состава аэрозоля при 400°, отношении $\text{NH}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 2,3$. V — $\text{H}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1,2$; VI — $\text{H}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1,7$; VII — $\text{H}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 3,4$

Введение паров воды в зону реакции связано с образованием паров менее конденсированных фосфатов аммония, что оказывает влияние на дисперсный состав аэрозоля (рис. 3, V, VI, VII). Опыты проводили при 400° средний радиус частиц соответственно составлял 0,52; 0,61; 0,69 μ . Изменение отношения $\text{H}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$ несущественно отразилось на размере частиц ($r_{\text{ср}} = 0,6 \mu$), однако степень полидисперсности аэрозоля увеличилась.

Проведенные исследования показали, что аэрозоль с наиболее крупными частицами получается при температуре реакции 400° и размер частиц не зависит существенно от отношения $\text{NH}_3 / \text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{H}_2\text{O} / \text{P}_2\text{O}_5$.

Следовательно, процесс получения конденсированного фосфата аммония необходимо проводить при температуре реакции 400° и отношении $\text{NH}_3 / \text{P}_2\text{O}_5 = 2,1$ и $\text{H}_2\text{O} / \text{P}_2\text{O}_5 = 1,7$, что обеспечит получение высококонцентрированного удобрения с нужными физико-механическими свойствами.

Научно-исследовательский институт
удобрений и инсектофунгицидов
Москва

Поступило
4 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. В. Брицке, А. П. Дунаев, Тез. докл. Тр. III расширенного совещания технических работников химической промышленности, 10–16 мая 1926 г., 1927, стр. 83. ² Э. В. Брицке, А. П. Дунаев, Хим. пром., 5, № 5–6, 161 (1928). ³ I. Stinson, M. Striplin, N. Brown, Agric. and Food Chem., 4, № 3, 248 (1956). ⁴ Г. А. Челеби, А. А. Бродский и др., Реферативная информация Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты, в. 4, 1973, стр. 15. ⁵ М. Е. Куперман, И. Г. Стоянова и др., ДАН, 155, № 6 (1964).