



ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ВИДОВ СЛОЖНЫХ УДОБРЕНИЙ

Тожибоев Мирзаабдулла Мустафакулович

докторант, Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана

Абдуллаева Масохат Абдулбориевна

старший преп., Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана

E-mail: mr.mir1987@mail.ru

Tojiboyev Mirzaabdulla Mustafakulovich

Assistant, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana

Abdullayeva Masoxat Abdulborievna

Senior Lecturer, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana

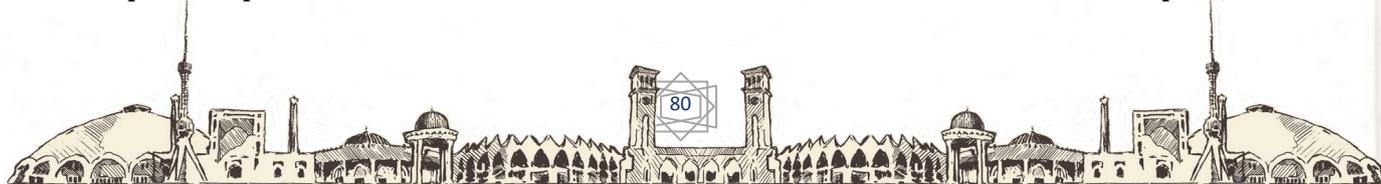
Аннотация: В данной статье обосновываются значение и эффективность аммиачной селитры, методы устранения слёживаемости, количества влаги, методы разработки перспективных видов этих удобрений на основе аммиачной селитры и хлорида калия.

Abstract: This article substantiates the importance and effectiveness of ammonium nitrate, methods for eliminating caking, the amount of moisture, methods for developing promising types of these fertilizers based on ammonium nitrate and potassium chloride.

Ключевые слова: сложное удобрение, слёживаемость, аммиачная селитра, гранулированный, агрохимические свойства, кинетика, модифицированный, комплексометрический, сыпучесть, растворимость, компонент.

Keywords: compound fertilizer, caking, ammonium nitrate, granular, agrochemical properties, kinetics, modified, complexometric, flowability, solubility, component.

Аммиачная селитра (АС) занимает первое место по эффективности среди азотных удобрений, поэтому является тем видом удобрений, без которого практически невозможна деятельность сельского хозяйства. Непокосимыми позициями, которые сохраняют АС на рынке удобрений является принадлежность к семейству азотных удобрений, универсальность применения, возможность промышленных объёмов производства. Вместе с тем общеизвестны проблемы, связанные с необходимостью улучшения товарных, физико-химических свойств АС и безопасностью её обращения.





Однако современные технологические разработки позволяют учесть этот нюанс и оптимизировать его ещё на стадии производства. Введение необоснованно жестких ограничений в сфере производства и обращения с аммиачной селитрой, с одной стороны, ставит на грань закрытия соответствующие предприятия и ведет к существенному сокращению использования действительно агрохимически ценного удобрения. С другой стороны, нельзя игнорировать риски возникновения неуправляемых ситуаций на любой стадии производства, хранения и транспортирования аммиачной селитры.

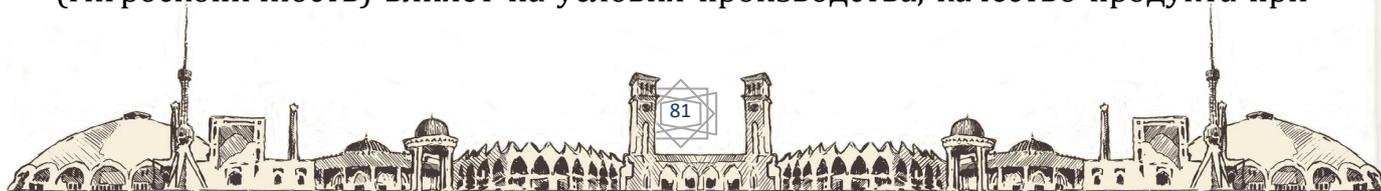
Для нужд сельского хозяйства АС выпускается в гранулированном виде, при этом её физико-химические показатели должны отвечать требованиям ГОСТ 2-85. Она обладает способностью сильно слёживаться. Этому благоприятствует сравнительно большая растворимость аммиачной селитры в воде, её высокий коэффициент растворимости, гигроскопичность соли и полиморфные превращения.

Технология улучшения физико-химических и товарных свойств АС направлена, прежде всего, на воздействие на кинетику полиморфных превращений и повышение прочности гранул продукта, понижение её слёживаемости.

Одним из путей дальнейшего уменьшения количества влаги, содержащейся в АС, является «связывание» её водоотнимающими добавками, например, нитратом магния. Однако внесение магниевой добавки заметно усложняет технологический процесс и повышает себестоимость продукта.

С целью облегчения удаления остаточной влаги из плава АС при упаривании также предлагается вводить нитрат калия в количестве 2-20 масс% от количества нитрата аммония. Для связывания избыточной влаги в плаве АС также имеется опыт введения в него 0,05 % серной кислоты, с последующей обработкой гранул диспергатором «НФ», синтетическими жирными кислотами, кремнийорганической жидкостью ГКЖ-04, однако показатели продукта при этом не отвечают требованиям высшей категории качества. Имеются сведения о влиянии фосфополугидрата кальция, фосфогипса и запечной пыли на физико-химические свойства гранулированной АС. Введенные в плав АС, они образуют мелкодисперсные вкрапления в структуре кристаллических блоков удобрения, существенным образом повышая прочность гранул удобрения. Анализ большого числа источников по данной проблеме показывает преимущества использования фосфорсодержащих добавок (фосфорной кислоты, чистых фосфорных солей, орто- и полифосфатов аммония).

Склонность удобрения поглощать атмосферную влагу (гигроскопичность) влияет на условия производства, качество продукта при





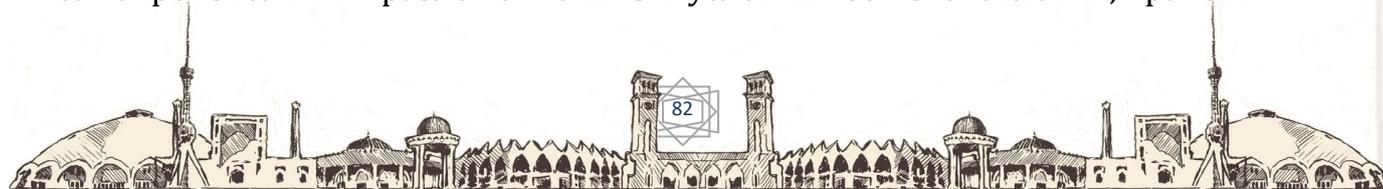
хранении, транспортировке и внесении в почву. При значительной гигроскопичности АС слёживается, ухудшается её сыпучесть, гранулы теряют твёрдость.

Опудривание удобрений проводится различными инертными веществами: соединениями, в состав которых входит кремний (аттапульгит, сепиолит, диатомит, монтмориллонит, инфузорная и фуллеровая земли, тальк, бентонит, тонкодисперсные вулканические породы – перлит и обсидиан, аэросилы различных марок; природные цеолиты; рекомендованы соединения кальция, магния, алюминия, иллит, обезвоженный кизерит, окись магния и алюминия, углекислый кальций и сернокислый барий, нефелиновый коагулянт и т.п. Однако инертным добавкам присущ ряд недостатков, таких, как большие расходы (до 10 масс%), вследствие чего понижается содержание питательных веществ в удобрении; высокая запыленность производственных помещений, сопутствующая их применению; уменьшение эффективности со временем из-за осыпания их с поверхности гранул, а также из-за ограниченной влагоёмкости добавки.

Добавки каустического магнезита, бентонита, вермикулита, гипса, солей трёхвалентного железа, сульфатных солей микроэлементов, азотнокислотная вытяжка природного силиката магния улучшают гигроскопические характеристики АС. Особое влияние на гигроскопичность оказывают добавки водонерастворимых фосфатов кальция, магния, полуторных окислов или смеси их в водорастворимых веществах (РФМ, РАП, аммофос из экстракционной фосфорной кислоты). Многие из них, как и нитраты, в условиях получения селитры теряют кристаллогидратную воду, а при охлаждении гранул насыщаются водой за счёт оставшейся влаги в селитре. Кроме того, фосфаты, обладая мелкодисперсной структурой и развитой удельной поверхностью, способны удерживать значительное количество влаги в адсорбированном виде в широких пределах относительной влажности и температуры воздуха. Поэтому они препятствуют участию поглощенной влаги в процессах образования на поверхности гранул насыщенных растворов селитры и выпадения из них новых кристаллов.

Как мы уже сказали основным недостатком АС является слеживаемость – склонность её частиц превращаться в определенных условиях в монолитную массу. Слеживаемость АС приводит к большим потерям и дополнительным трудовым затратам для измельчения продукта перед применением. Она вызывается низкой механической прочностью гранул, высокой гигроскопичностью соли, полиморфными превращениями, а также технологическими недостатками.

Аммиачная селитра – сильный окислитель, способный поддерживать горение и при некоторых условиях взрываться. Риски, связанные с самопроизвольным разложением АС в условиях её изготовления, хранения и





перевозок, ещё в середине прошлого века определили необходимость выяснения механизма термического разложения, и, как следствие, определения путей ингибирования данного процесса.

В соответствии с вышеприведёнными теоретическими данными были разработаны и успешно реализованы в промышленных масштабах способы введения фосфорсодержащих добавок в растворы АС на ряде предприятий, выпускающих АС.

В качестве веществ добавок, снижающих уровень потенциальной опасности азотсодержащих удобрений, используются:

- карбонатсодержащие соединения природного и техногенного происхождения (мел, карбонат кальция, доломит);
- калийсодержащие вещества (хлористый калий, сульфат калия);
- вещества, содержащие одноименный катион-аммоний: сульфат аммония, орто- и полифосфаты аммония;
- прочие балластные вещества, не несущие полезной нагрузки, а определяющие только механическое разбавление аммиачной селитры (гипс, фосфогипс и пр.).

Таким образом, по комплексу целевых критериев положительного влияния на свойства аммиачной селитры, технологичности и коммерческой привлекательности перспективный ряд удобрений - на основе аммиачной селитры можно представить следующим образом:

азотно-фосфорные удобрения с содержанием водорастворимого фосфора >5.0% P₂O₅;

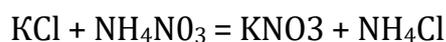
азотно-калийные удобрения с содержанием калийной добавки 30-60%.

кальциево-аммиачная селитра, кальциево-магниевая аммиачная селитра;

прочие смеси с аммиачной селитрой (сульфат аммония и др.).

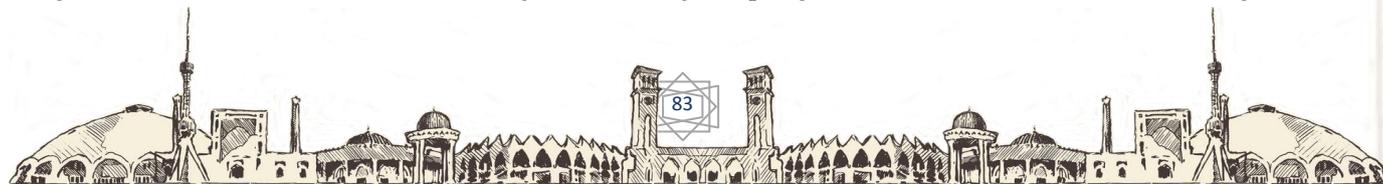
В настоящее время все больше расширяется ассортимент удобрений на основе аммиачной селитры. Одним из перспективных видов этих удобрений является удобрения на основе аммиачной селитры и хлорида калия.

При получении азотно-калийных удобрений на основе нитрата аммония и хлорид: калия в той ли иной степени протекает реакция обменного разложения.



Полученный продукт содержит сросшиеся кристаллы KNO₃ и NH₄Cl [1].

В результате образования KNO₃ - почти не гигроскопической соли, калийно-аммиачная селитра имеет лучшие физические свойства, чем чистый нитрат аммония. В зависимости от условий приготовления калийно-аммиачная селитра содержит различное количество KNO₃. При механическом смешении увлажненных компонентов (2% влаги) образуется около 7% KNO₃, в случае





совместного выпаривания растворов нитрата аммония и хлорида калия реакция образования KNO_3 протекает почти нацело.

При смешении плава аммиачной селитры, состоящего из 45 вес нитрата аммония к 55 вес ч размолотого хлорида калия, около 88% нитрата аммония превращается в KNO_3 .

При этом получается сухое рассыпчатое удобрение, которое не слеживается и легко рассеивается. Однако гранулировать такую смесь в башне невозможно, так как эта смесь не является текучей.

Введение калия в состав удобрений на основе аммиачной селитры повышает их конкурентоспособность, особенно на внешнем рынке.

Исходя из вышеизложенного, проведение систематических исследований по разработке наиболее рациональной технологии получения новых видов стабилизированных сложных удобрений на основе аммиачной селитры являются весьма актуальными.

Разработка рациональных быстрореализуемых технологий получения высокоэффективных сложных удобрений на основе нитрата аммония с удовлетворительными технико-экономическими показателями является актуальной задачей сегодняшнего дня.

Для физико-химического обоснования технологии получения новых видов стабилизированных азотно-фосфорных, азотно-калийных и азотно-фосфорно-калийных удобрений, а также с целью оценки возможностей транспортировки с использованием существующего на заводах оборудования изучены химический и гранулометрический составы и физико-механические свойства стабилизирующих добавок – порошкообразных образцов аммофоса ОАО «Аммофос-Махам», суперфосфата, полученного на основе разложения необогащённой Кызылкумской фосфоритной муки неполной нормой серной кислоты, обработанного фосфоритного термоконцентрата серной кислотой, сульфата аммония, хлорида калия ДЗКУ и кальцийсодержащего сырья.

Содержание всех форм фосфора (общей, усвояемой и водорастворимой) и калия в сырье и готовых продуктах определяли по ГОСТ 20851-75. Комплексонометрическим методом с индикаторами флуорексона и хром-темно-синего титрованием раствором трилона Б осуществляли определение кальция и магния. Определение сульфатов в продуктах проводили весовым методом, осаждением в виде сульфата бария. Диоксид углерода определяли обработкой навески образца соляной кислотой с последующим поглощением CO_2 раствором щелочи. Влагу определяли высушиванием до постоянной массы при температуре 80-105°C. Гранулометрический состав образцов определяли стандартным методом сухого рассева на ситах.

В таблице 1 приведены результаты химического анализа образцов.

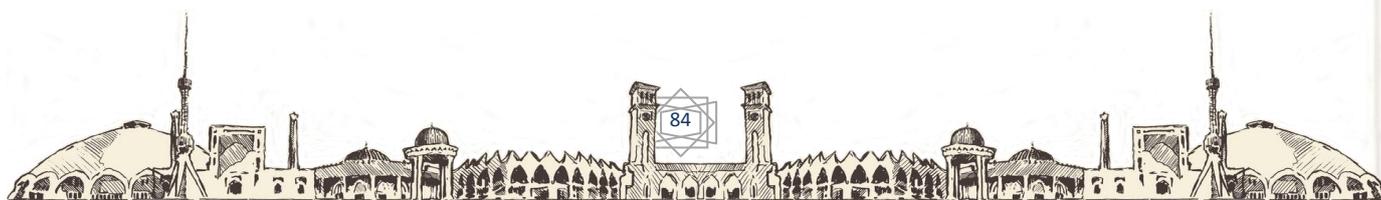




Таблица 1
Химический состав стабилизирующих добавок

№	Наименование	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	SO ₃	CO ₂
1	Аммофос по ГОСТ 18918-85 (ОАО «Аммофос-Махам»)	11,21	45,44	-	1,37	0,84	-
2	Суперфосфат, полученный путем обработки необогащенной фосмуки (P ₂ O ₅ 18,59%, CaO 44,69%, CO ₂ 14,70%) неполной нормой (60%) серной кислоты	-	14,35	-	34,50	34,05	4,54
3	Обработанный фосфоритный термokonцентрат (P ₂ O ₅ 26,50%, CaO 47,40%, CO ₂ 2,10%) серной кислотой	-	21,61	-	38,90	14,99	0,41
4	Сульфат аммония	21	-	-	-	60,61	-
5	Хлорид калия ДЗКУ по ГОСТ 4568-95	-	-	60	-	-	-
6	Кальцийсодержащее сырье (мел)	-	-	-	55,80	-	43,84

Известно, что у многих пылевидных и порошковидных материалов физико-механические свойства существенно изменяются при увеличении влажности и плотности. Это обстоятельство вызывает ряд трудностей при проектировании и эксплуатации систем доставки внутри заводского транспорта, силосного хозяйства, узлов дозирования. Поэтому основные параметры используемого сырья определяли при различной влажности. К числу параметров, позволяющих оценивать подвижность частиц сыпучего материала, относятся углы естественного откоса его свободной поверхности. Чем меньше угол откоса, тем большей подвижностью обладают частицы сыпучей среды. Кроме того, величины откоса позволяют правильно выбрать размеры хранилищ, определить контур свободного насыпного материала на несущем элементе транспортной установки.

С повышением влагосодержания угол естественного откоса образцов возрастает, а сыпучесть сырья незначительно ухудшается.

Насыпной вес характеризует подвижность частиц сыпучей среды и необходим для определения основных параметров ее движения в емкости хранения, а также режимов истечения через разгрузочные устройства бункеров, силосов, питателей. Значение насыпного веса образцов необходимо





для определения основных размеров бункеров, производительности транспортирующих и дозирующих устройств, расчета давлений, оказываемых сыпучим материалом на стенки и затворы сосудов. Установлено, что с повышением влажности сырья увеличивается значение насыпного веса образцов.

Определение текучести образцов через воронки диаметром 4 мм показывает, что испытуемые образцы до их влажности 2-4 % обладает удовлетворительными свойствами.

Определена влагоемкость образцов при относительной влажности воздуха 50 и 85%.

Таблица 2

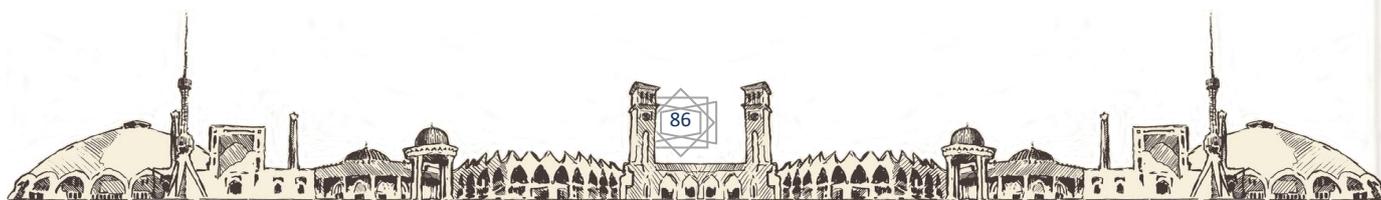
Изменение влагоемкости образцов в зависимости от времени и относительной влажности воздуха

Наименование образцов	Время				
	1 ч	3 ч	1 сутки	2 сутки	4 сутки
При относительной влажности 50%					
Аммофос, размер менее 0,3 мм	0,25	0,31	0,34	0,37	0,50
То же, размер 0,3-0,5 мм	0,20	0,25	0,25	0,25	0,25
То же, размер 0,5-1,0 мм	0,14	0,26	0,26	0,26	0,26
Суперфосфат	0,16	0,28	0,28	0,28	0,28
Хлорид калия, размер менее 0,3 мм	-	0,04	0,04	0,04	0,04
То же, размер 0,3-0,5 мм	0,002	0,01	0,01	0,01	0,01
То же, размер 0,5-1,0 мм	0,001	0,01	0,01	0,01	0,01
При относительной влажности 85%					
Аммофос, размер менее 0,3 мм	0,27	0,52	0,62	0,71	0,76
То же, размер 0,3-0,5 мм	0,20	0,58	0,48	0,63	0,68
То же, размер 0,5-1,0 мм	0,16	0,36	0,45	0,51	0,66
Суперфосфат	0,174	0,45	0,49	0,51	0,58
Хлорид калия, размер менее 0,3 мм	-	0,06	0,07	0,07	0,07
То же, размер 0,3-0,5 мм	0,003	0,01	0,05	0,06	0,06
То же, размер 0,5-1,0 мм	0,002	0,01	0,03	0,038	0,05

Влагоемкость, определенная в изотермических условиях, показывает, что равновесие сорбции влаги образцами практически достигается через сутки.

На основе проведенных исследований установлено, что с повышением содержания влаги (до 4% H₂O) в испытуемых образцах не зависимо от гранулометрического состава увеличивается значение физических свойств.

Наработаны опытные партии азотно-фосфорного удобрения для агрохимиспытания.





Литература:

1. Набиев М.Н. Азотнокислотная переработка фосфатов. – Ташкент: Фан, 1976. – Ч.II. – С. 544-643.
2. Хусанходжаев М.Г. Исследование влияния продуктов кислотного разложения фосфатов на физико-химические свойства аммиачной селитры: Дис. канд. техн. наук. – Ташкент, 1976. – 133 с.
3. Торочешников Н.С. Исследование свойств аммиачной селитры в присутствии различных добавок // Минеральные удобрения / Труды 2-й научн. техн. конф. Варна, октябрь 1970: – София, 1972. – С. 109-113.
4. Хайруллаев Ч.К., Хусанходжаев М.Г., Таджиев С.М., Шосаидова Д. Влияние добавок на физико-механические свойства аммиачной селитры // Узб. хим. журн. - Ташкент, 1984. - № 4. – С. 45-49.
5. Хайруллаев Ч.К., Суходолова В.И., Хусанходжаев М.Г., Таджиев С.М., Аминов З. Влияние добавки РАП на гигроскопические свойства аммиачной селитры. – Ташкент, 1985. – 12 с. – Деп. в ВИНТИ, 1985. - № 5809 - 85.
6. С. М., Тожибоев М. М., Абдуллаева М. А. Производство термостабильной аммиачной селитры с добавкой бентонитов //Universum: технические науки. – 2019. – №. 11-2 (68). – С. 40-43.
7. Тожибоев М. М. и др. Методы снижения слеживаемости аммиачной селитры //Universum: технические науки. – 2020. – №. 1 (70).
8. Щегров Л.Н., Манк В.П., Новиков И.Н. Антрапцева Н.М. Азотные удобрения. Пути производства аммиачной селитры улучшенного качества // Химическая промышленность Украины, 2004. - № 6. – С. 9-10.
9. Чернышев А.К., Левин Б.В., Конвисар Л.В. аммиачная селитра и удобрения на ее основе (вопросы техники безопасности, аварии на производстве, при хранении и транспортировке). М.2003. 100 с.

