

МАГНИЙСОДЕРЖАЩЕЙ ИЗВЕСТКОВО-АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ С ДОБАВКОЙ ДОЛОМИТА И ФОСФОГИПСА

Тахирова Н. Б.

taxirova1983@mail.ru

Тахирова Наргиса Бахриддиновна

Ассистент кафедры химической технологии, Навоийский государственный горно-технологический университет

Аннотация: Изучен процесс получения гранулированной магнийсодержащей известковой аммиачной селитры на основе смешения плава аммиачной селитры (АС) с доломитовой мукой (ДМ) и фосфогипс при массовых соотношениях АС : ДМ = 100 : (3-35). А добавку фосфогипса (ФГ) брали в количестве 5, 10 и 15% от общей массы смеси. Для гранулирования нитратно-карбонатно-гипсового расплава применён метод прилирования или окатывания. Изучены состав и свойства продуктов. Показано, что добавление как ДМ, так и ФГ к селитре значительно увеличивает прочность гранул последнего. Если для чистой АС она равна 1.32 МПа, то у удобрения с массовым соотношением АС : ДМ = 100 : 20 с добавкой 3% ФГ этот показатель составляет уже 8.14 МПа.

Ключевые слова: аммиачная селитра, доломит, фосфогипс, магнийсодержащая известково-аммиачная селитра, состав and strength of granules.

Узбекистан среди стран СНГ самый крупный производитель хлопка, на её долю приходится свыше 65% производства этого сырья. Хлопчатник занимает 43,3% посевных площадей Республики [1].

Однако из-за дефицита воды и недостаточного внесения минеральных удобрений урожай хлопка-сырца по республике составляет всего 26%. Основной дефицит приходится на долю азота, фосфора и калия. Доказано, что хлопчатник без удобрений даёт урожай 12 ц/га, а при внесении 225 кг/га N, 150 кг/га P₂O₅ и 100 кг/га K₂O получается гарантированный урожай в 30-35 ц/га. Особенности вегетационного развития хлопчатника требуют внесения под него быстрорастворимых удобрений. Исходя из специфики, наилучшим образом для возделывания подходит аммиачная селитра (АС). Она является концентрированным, дешевым в мире азотным удобрением. АС используется для подкормки всех выращиваемых культур и на любых типах почв. По данным IFA, мировые мощности по выпуску карбамида с 2014 по 2019 гг. выросли более чем на 3 млн. т в действующем веществе, АС – более чем на 1 млн. т д.в. [2]. Основной прирост приходится на долю США и России. Доли каждой этих стран в общемировых мощностях оцениваются чуть более 13% [3].

В странах СНГ лидерами на рынке азотных удобрений, включая АС являются Россия (17 заводов), Украина (6 заводов), Беларусь (1 завод) и Казахстан (1 завод). В данной группе производителей ведущее положение занимает Россия, где общий объем АС превышает 12 млн. т. Здесь лидируют АО «ОХК Уралхим», ОАО «Акрон», АО «МХК ЕвроХим», ОАО «ФосАгро» ОАО «СДС Азот», осуществляющие совместный выпуск порядка 8,0 млн. т [4]. На Украине выпуском АС занимаются: «Азот», «СДВО Азот», «Ровноазот», концерн «Стирол» [5]. Общий объем превышает 1,2 млн. тонн.

В Узбекистане АО «Махам-Chirchiq», «Navoiyazot» и «Ferganaazot» выпускают АС в объеме 1,7 млн. т [6]. Однако она обладает неблагоприятными для хранения свойствами: гранулы АС

в воздухе слёживаются в крупные агрегаты из-за гигроскопичности, растворимости в воде и способности к полиморфизму, приводящему к разрушению гранул АС. В последние годы на мировом рынке прослеживаются чёткие тенденции уменьшения спроса на это удобрение, что связано с высоким уровнем взрывоопасности NH_4NO_3 . Это провоцируют окислительные свойства NH_4NO_3 , что способствуют поддержанию его горения и взрываемости [7].

Из-за взрывоопасности Китай, Индонезия, Турция, Колумбия, Австралия, Германия, Ирландия, Филиппин, Алжир, Перу и др. ввели полный запрет на ввоз и использование АС. В странах ЕЭС, США на АС установлена заградительная пошлина, во Франции, импортируемая АС подвергается обязательному антидетонационному тестированию [8].

Доказано, что взрывоопасность АС можно снизить доведением в нём содержания азота до 26-28% путем введения в её состав различных веществ [9].

В качестве веществ - добавок, снижающих уровень потенциальной опасности АС, используют: карбонат-, калий-, фосфорсодержащие и прочие балластные вещества (гипс, фосфогипс и др.) [10].

Мы решили апробировать процесс получения магнийсодержащей известково-аммиачной селитры на основе АС путём введения в её расплав сразу двух перспективных добавок - доломитовой муки (ДМ) «Шорсу» Ферганской области и фосфогипса (ФГ) отхода производства экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) на Алмалыкском АО «Аmmofos-Махам». В отвалах этого завода скопилось около 80 млн. т ФГ.

В качестве исходных компонентов мы использовали чистую АС (34.96% N) и кристаллическую ДМ, полный химический состав образца которого приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав доломита месторождения «Шорсу» Ферганского областа

Содержание оксидов на воздушно- сухое вещество, %												
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	CO ₂	
2.87	0.02	0.32	0.29	19.17	0.01	31.48	0.05	0.15	0.03	0.30	45.00	

ДМ предварительно размалывали в фарфоровой ступке. ФГ в отвалах Алмалыка находится в виде дигидрата сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с содержанием влаги 18-20%. Поэтому, прежде чем добавлять его к АС, он высушивался в термостате при 90°C и затем измельчался в фарфоровой ступке. Состав сухого ФГ (масс. %): $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}$ 1.59; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв}}$ 1.48; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{водн}}$ 1.12; $\text{CaO}_{\text{общ}}$ 37.47; $\text{CaO}_{\text{усв}}$ 19.08; $\text{CaO}_{\text{водн}}$ 11.26; $\text{SO}_{3\text{общ}}$ 54.49; $\text{SO}_{3\text{усв}}$ 27.4; $\text{SO}_{3\text{водн}}$ 16.88. Опыты проводили следующим образом: Навеска АС марки х.ч. расплавлялась при 175°C в металлической чашке путём электрообогрева. ДМ добавлялась к АС в таком количестве, чтобы массовое соотношение АС : ДМ в смеси варьировало от 100 : 3 до 100 : 45. А ФГ брали в количестве 3, 5, 7 и 10% от общей массы смеси. Смесь тщательно перемешивалась. Расплавы выдерживались при температуре 170-175°C. Общее время взаимодействия компонентов составляло 10 мин. Нитратно-карбонатно-гипсовой расплав после окончания взаимодействия компонентов переливался в фарфоровую чашку и по мере остывания интенсивно размешивался стеклянной палочкой, в результате чего происходило гранулообразование. Масса охлаждалась, а затем рассеивалась по размерам частиц. Частицы с размерами 2-3 мм подверглись испытанию на прочность по ГОСТ 21560.2-82 [11]. После чего продукты измельчались и анализировались. Содержание азота в продуктах определяли по Къельдалю – отгонкой аммиака в щелочной среде со сплавом Декарда с последующим титрованием [12]. Содержание SO_3^{2-} -ион определяли весовым - осаждением в виде сульфата бария [13]. Содержание P_2O_5 определяли дифференциальным способом [14]. Определение содержания CaO осуществляли комплексонометрическим методом [15].

Результаты приведены в таблице 2.

Результаты показывают, что чем больше доля ДМ в смеси, тем ниже содержание азота, тем выше содержание кальция и магния в продукте. С увеличением количества добавки ФГ увеличивается содержание серы в продукте, но при этом снижается содержание азота, кальция и магния. Так, в получаемом магнийсодержащей известково-аммиачной селитре при массовых соотношениях АС : ДМ от 100 : 3 до 100 : 45 при 3% добавке фосфогипса содержание азота снижается от 32.94 до 23.39%, а содержание SO₃, CaO и MgO увеличивается от 1.56 до 1.68%, от 2.0 до 10.58% и 0.52 до 5.74% соответственно. При этом сумма питательных компонентов (N+ SO₃ + CaO+MgO) находится в пределах 37.02-41.39%.

Таблица 2. Состав и прочность гранул образцов ИАС, полученных введением в расплав аммиачной селитры доломитовой муки и фосфогипса

Массовое соотношение АС : ДМ	Содержание ФГ в смеси, %	Содержание компонентов, мас. %				Прочность гранул МПа
		N	SO ₃	CaO	MgO	
NH ₄ NO ₃ «х.ч.»		34.96	–	–	–	1.32
100 : 3	3	32.94	1.56	2.0	0.52	4.36
100 : 3	5	32.21	2.75	2.75	0.51	4.52
100 : 3	7	31.56	3.81	3.47	0.49	4.81
100 : 3	10	30.55	5.44	4.55	0.48	5.03
100 : 10	3	30.83	1.62	3.89	1.65	6.29
100 : 10	5	30.21	2.71	4.56	1.62	6.51
100 : 10	7	29.56	3.79	5.26	1.59	6.72
100 : 10	10	28.61	5.42	6.31	1.53	6.96
100 : 20	3	28.27	1.63	6.21	3.06	8.14
100 : 20	5	27.67	2.71	6.84	3.01	8.31
100 : 20	7	27.09	3.82	7.49	2.95	8.68
100 : 20	10	26.21	5.43	8.45	2.84	8.82
100 : 30	3	26.09	1.62	8.15	4.26	10.02
100 : 30	5	25.54	2.71	8.76	4.18	10.25
100 : 30	7	25.02	3.81	9.36	4.09	10.47
100 : 30	10	24.19	5.41	10.27	3.96	10.72
100 : 40	3	24.21	1.63	9.84	5.28	11.90
100 : 40	5	23.71	2.71	10.39	5.17	12.13
100 : 40	7	23.22	3.79	10.95	5.06	12.32
100 : 40	10	22.46	5.43	11.81	4.89	12.55
100 : 45	3	23.39	1.68	10.58	5.74	12.81
100 : 45	5	22.26	2.72	11.14	5.61	13.07
100 : 45	7	22.41	3.79	11.69	5.49	13.29
100 : 45	10	21.72	5.39	12.49	5.31	13.68

Основными достоинствами магнийсодержащей ИАС перед традиционной АС является то, что помимо азота она имеет три дополнительных компонента – серу, кальций и магний. Сера входит в состав белков и аминокислот при формировании урожая. По физиологической роли в питании растений серу следует поставить на третье место после азота и фосфора [16]. Известно, что кальций помогает движению углеводов и повышает растворимость многих элементов питания в почве, способствуя тем самым лучшему их поглощению растениями. Магний входит в состав хлорофилла, принимая участие в фотосинтезе. Кроме того он активизирует ферменты, которые ответственны за поглощение и усвоение фосфора

растениями. При дефиците магния происходит замедление и остановка роста растений. Необходимо отметить, что от кальция и магния зависит прочность стенок клеток и их сцепление, обеспечивая рост и развитие корневой системы [17]. Таким образом, можно говорить, что состав АС дополнительно обогащается тремя макроэлементами – серой, кальцием и магнием.

Но самое интересное заключается в том, что с ростом долей ДМ и ФГ в расплаве селитры увеличивается прочность гранул получаемого удобрения. Как ранее уже отмечалось, прочность гранул чистой АС составляет 1.32 МПа. При расплаве с массовым соотношением АС : ДМ = 100 : 3 и с 3 %-ной добавкой фосфогипса прочность гранул получаемого удобрения составляет уже 4.36 МПа. При расплаве с массовым соотношением АС : ДМ = 100 : 25 и с такой же 3 %-ной добавкой фосфогипса прочность гранул удобрения возрастает до 9.10 МПа. А при расплаве с массовым соотношением АС : ДМ = 100 : 45 и с такой же 3 %-ной добавкой фосфогипса прочность гранул удобрения возрастает до 12.81 МПа, а с 10 %-ной добавкой фосфогипса уже 13.68 МПа. Чем выше прочность гранул, тем меньше их пористость и внутренняя удельная поверхность её гранул, тем меньше дизтоплива попадает внутрь гранул, и как следствие, тем в меньшей степени детонационная способность селитры.

Таким образом, на основе результатов лабораторных исследований показана возможность процесса получения магнийсодержащей ИАС на основе плава АС с ДМ месторождения Шорсу Ферганской области и ФГ отхода производства экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) на Алмалыкском АО «Аmmofos-Махам». ДМ и ФГ позволяет устранить ряд недостатков АС, в частности закисление почв при длительном применении данного удобрения, улучшает физико-химические и потребительские свойства удобрения: увеличивает прочность гранул, уменьшает слеживаемость и взрывоопасность.

References / Список литературы

1. Справочная книга по химизации сельского хозяйства. – М.: Колос. – 1980. – 560 с.
2. Мировой рынок минеральных удобрений. / Национальный исследовательский университет Высшая школа экономики. Центр развития. – 2019. - dcenter.hse.ru/data/2019/12/26/1524652323
3. Жмай Л., Христианова Е. Аммиачная селитра в России и в мире. Современная ситуация и перспективы. // Мир серы, N, P и K. – 2004. - №2. - С. 8-12.
4. Чернышов 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.
5. Бриф-анализ привлекательных рынков для экспорта Казахстанской аммиачной селитры / АО «Национальное агентство по экспорту и инвестициям «KAZNEX INVEST». – Астана, 2012. – 41 с. // www.kaznexinvest.kz
6. Официальный сайт АО «МАХАМ-ЧИРЧИҚ» г. Ташкент – 2018. // <http://www.maxam-chirchiq.uz/ru/about/demesne/>
7. Дибров И.А., Николаев Ю.Н., Боровиков В.А., Уголков В.Л. Использование термического анализа для оценки термодинамических параметров процесса термического разложения нитрата аммония // ЖПХ, 2000. – Т.73. – № 6. – С. 900-905.
8. Sajidur Rehman, Rida Ahmed, KunMa, Shuai Xu, Muhammad Adnan Aslam, Hong Bi, Jianguo Liu, Junfeng Wang. Ammonium nitrate is a risk for environment: A case study of Beirut (Lebanon) chemical explosion and the effects on environment. Ecotoxicology and Environmental Safety, Volume 210, 1 March 2021.

9. Технология аммиачной селитры / Под ред. проф. В.М. Олевского. – М.: Химия, 1978. - 312 с.
10. Левин Б.В., Соколов А.Н. Проблемы и технические решения в производстве комплексных удобрений на основе аммиачной селитры // Мир серы, N, P и K. – 2004. – № 2. – С. 13-21.
11. ГОСТ 21560.2-82. Удобрения минеральные. Метод определения статической прочности гранул. - М.: ИПК Издательство стандартов. – 2003. – 4 с.
12. ГОСТ 30181.4-94. Удобрения минеральные. Метод определения суммарной массовой доли азота, содержащегося в сложных удобрениях и селитрах в аммонийной и нитратной формах (метод Деварда). - М.: ИПК Издательство стандартов. – 1996. – 8 с.
13. Винник М.М., Ербанова Л.Н., Зайцев П.М. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов // – М.: Химия. – 1975. – 218 с.
14. ГОСТ 20851.2-75. Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов. - М.: ИПК Издательство стандартов. – 1997. – 37 с.
15. ГОСТ 24596.4-81. Фосфаты кормовые. Методы определения кальция. - М.: ИПК Издательство стандартов. – 2004. – 3 с.
16. Милащенко Н.З. Сульфат аммония – перспективная форма азотного удобрения // Агрохимический вестник. – 2004, № 2, с. 3.
17. Копейкина А.Н. Значение вторичных элементов питания для сельскохозяйственных культур // Химическая промышленность за рубежом – М.: НИИТЭХИМ. – 1984. – № 1. – С. 26-44.