

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ

*Шамшидинов Исраилжон Тургунович, доктор технической наук,
Профессор Наманганского инженерно-строительного института*

*Мамаджанов Зокиржон Нематжанович, PhD, доцент
Наманганского инженерно-строительного института*

*Арисланов Акмалжон Сайиббаевич, PhD, доцент,
Наманганского инженерно-технологического института*

*Мамадалиев Адхамжон Тухтамирзаевич, PhD, доцент
Наманганского инженерно-строительного института*

Аннотация

В статье изложены материалы работ по азотнокислотной переработке отходов водоочистки производство азотных удобрений. Установлены технологические параметры получения жидких удобрений – $\text{NH}_3=17-20\%$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2=39,7-46,5\%$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2=1,4-2,2\%$, $\text{H}_2\text{O}=30-37,1\%$, аммиачный азот=14-17%, нитратный азот =7,3-8,3%, сумма азота =21,4-25,3%, сумма питательных компонентов=59,8-68,7% и др.

ABSTRACT

The article presents the materials of work on nitric acid processing of waste water treatment, production of nitrogen fertilizers. Technological parameters for obtaining liquid fertilizers have been established – $\text{NH}_3=17-20\%$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2=39.7-46.5\%$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2=1.4-2.2\%$, $\text{H}_2\text{O}=30-37, 1\%$, ammonia nitrogen = 14-17%, nitrate nitrogen = 7.3-8.3%, amount of nitrogen = 21.4-25.3%, amount of nutrients = 59.8-68.7%, etc.

Ключевые слова: Жидкие удобрение, аммиакат, жидкий аммиак, отходы, ресурс, кальцийсодержащий отход, мель, известняк, доломит, удобрения, нитратные соединения, аммиак, коагулянт.

Key words: Liquid fertilizer, ammonia, liquid ammonia, waste, resource, calcium-containing waste, ground, limestone, dolomite, fertilizers, nitrate compound, ammonia, coagulant.

Мировой рынок жидких минеральных удобрений в 2019 году оценивался в \$2,5 млрд. Примерно 40% продукции потребляется в Азии, причем около половины приходится на Китай. Второй по величине рынок

жидких минеральных удобрений – США и Канада, затем следуют Европа и Латинская Америка. По оценкам исследователей, наибольший рост рынка в ближайшие годы ожидается в Китае, Индии, Японии и Бразилии. В сравнении с твердыми формами удобрений преимуществами жидких являются простота изготовления, меньшие капитальные и эксплуатационные расходы. Их применение позволяет механизировать процессы погрузки и разгрузки, устранять потери при транспортировке, хранении и внесении в почву. Возможность совместного внесения гербицидов, инсектицидов, микроэлементов. ЖКУ взаимодействуют с почвой полнее, чем гранулированные удобрения. Они не требовательны к низкой влажности почв, универсальны по способам и срокам внесения, просты в обращении, не воспламеняются, не взрывоопасны и не ядовиты.

В Узбекистане АО «Махам-Чирчиқ» и «Farg'onaazot» выпускают жидкие удобрения в виде раствора нитрата кальция (9-10% N) и КАС – карбамидо - аммиачной смеси (28-32% N с добавкой 0,2-0,5% P₂O₅), жидкого аммиака (82% NH₃) и аммиачной воды (20-22% NH₄OH) [1,2,3,4,5].

В зарубежных странах давно изучены проблемы получения жидких удобрений и в настоящее время эта проблема практически решена. Несмотря на это приведем несколько работ по этой теме. В удобрения готовят из водного раствора аммиака с добавкой нитрата аммония, или нитрата кальция, или мочевины[6,7,8,9,10,11].

Эти добавки увеличивают эффективность удобрений и уменьшают газовое давление аммиака. Аммиакаты, применяемые в качестве удобрений, получают в две ступени. В первой ступени растворы NH₄NO₃, Ca(NO₃)₂ или их смесь насыщают аммиаком, поступающим со второй ступени, при одновременном косвенном и прямом охлаждении смеси водой. Затем раствор направляют во вторую ступень, где его насыщают и охлаждают жидким аммиаком.

В сельском хозяйстве Республики Узбекистан в качестве фосфорных удобрений, в основном, используются аммофос и простой суперфосфат,

полученные из фосфоритов месторождения Центральных Кызылкумов.

Известно, что в составе аммофоса отсутствует макроэлемент кальций. В результате длительного применения аммофоса в качестве удобрения содержания в почве подвижного кальция и магния ежегодно снижается, что приводит к недостатку кальция и магния в составе растений и живых организмов. Вследствие этого ухудшается структура почвы, снижается урожайность растений, а также возникают болезни растений и животных [12,13,14,15,16,17].

Развитие производства минеральных удобрений предусматривает не только расширение ассортимента продукции и улучшение её качества, но и разработку новых, экономически и экологически эффективных технологических процессов, рациональное использование местных сырьевых ресурсов. На территории Республики Узбекистан в больших количествах встречаются кальцит, известняк, доломит и другие нерудные материалы, состоящие из карбонатов кальция и магния, которые соответствуют технологическим требованиям промышленного производства [18,19,20]. На государственный баланс республики принято 24 месторождения известняка и доломитизированного известняка, а также 4 месторождения карбонатсодержащего сырья. Их промышленные запасы составляют 1017,8 млн. т и лишь 294 тыс. т известняка используется в производстве строительных материалов. Исходя из вышеизложенного, исследования кальциймагнийсодержащих минералов в качестве кальциевого сырья, а также разработки промышленного производства легко усвояемых растениями фосфорных удобрений, содержащих кальций и магний, и их широкое использование в сельском хозяйстве имеет важное народнохозяйственное значение. До настоящего времени не были изучены возможности налаживания в промышленных масштабах производства фосфорных удобрений из имеющихся в больших количествах запасов мела, известняка и доломита. В связи с этим, в области производства фосфорных удобрений

переработка такого вида сырья в целевую продукцию является одной из важных задач[21,22,23,24].

В Республике, в результате реализации конкретных широкомасштабных мер были достигнуты высокие результаты научных исследований в области получения новых видов жидких минеральных удобрений на основе местных сырьевых ресурсов и обеспечению сельского хозяйства качественными жидкими минеральными удобрениями.

Целью исследования является разработка эффективной технологии получения новых видов жидких минеральных удобрений на основе местных сырьевых ресурсов и кальцийсодержащих отходов.

При проведении исследований в качестве исходного сырья использовали азотную кислоту, природные минералы, содержащие карбонаты кальция и магния – мел, известняк и доломит, а также отходы производства водоочистки.

На производствах азотных удобрений, в частности АО «Farg'ona azot» имеется цех тонкой очистки воды, которая используется для получения пара высокого давления. При очистке воды образуется шлам (5-6 тонн в час), который состоит в основном из карбоната кальция, незначительного количества карбоната магния, сульфата кальция, органического вещества – коагулянта (К-9) и др.

Поэтому нами поставлена задача переработки отходов водоочистки - кальцийсодержащего компонента азотной кислотой на раствор нитрата кальция и получение на его основе более концентрированных аммиакатов.

Для проведения исследований использовали шламы следующего солевого состава, в масс. %

Химический и солевой состав шлама

Таблица 1

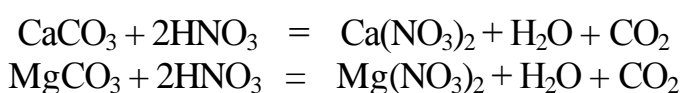
Основные компоненты шлама	I Содержание компонентов, масс. %	II Содержание компонентов, масс. %	III Содержание компонентов, масс. %
CaCO ₃	85,95	88,86	90,12

MgCO ₃	2,91	4,35	4,05
CaSO ₄	1,52	0,86	0,62
R ₂ O ₃	2,91	1,52	1,45
H.O.	1,67	2,57	1,24
H ₂ O	0,72	0,5	0,62
Орг. вещества (К-9)	3,14	2,30	2,15
Прочие	43,22	41,92	42,71

В основе процессов получения кальций и магний нитратных удобрений из мелоподобного сырья лежат реакции взаимодействия компонентов сырья с азотной кислотой, в результате которых могут образовываться различные соединения нитратов кальция и магния.

Лабораторные опыты по разложению кальцийсодержащих отходов проводили в цилиндрическом стеклянном реакторе, снабженном мешалкой, термометром при температуре 35⁰С-45⁰С и помещенной в водяной термостата. Температура поддерживалась на постоянном уровне с помощью контактного термометра. Нормы азотной кислоты изменяли в пределах 50-60% из расчета на СаО в карбонатном сырье. Расчетное количество карбонатного сырья (мель, известняк, доломит, кальцийсодержащих отходов) дозировали по порциям азотной кислот в течение 30-35 мин. Варьировались значения массовых долей кислот и карбонатного сырья.

Данный процесс протекает в следующей последовательности:



Получают нитрат кальциевую суспензию, содержащую незначительное количество твердой фазы (нерастворимого остатка).

Эту суспензию можно использовать в качестве жидкого удобрения. Через промежуточную емкость подают в аммонизатор, где насыщают газообразным аммиаком при температуре 35-40⁰С до содержания аммиака в растворе 17-20%. Продукты разложения аммонизировали газообразным аммиаком до рН 7,5.

При этом получают продукт (в масс. %): NH₃=17-20%, Ca(NO₃)₂=39,7-46,5%, Mg(NO₃)₂=1,4-2,2%, H₂O=30-37,1%, аммиачный азот=14-17%,

нитратный азот =7,3-8,3%, сумма азота =21,4-25,3%, сумма питательных компонентов=59,8-68,7% и др.

На основании результатов химического и физико-химического анализов исследуемых образцов был произведен расчет их солевого состава, т.е. установлено количественное содержание основных нитратных соединений. Так продукт содержит, масс.%(Ca(NO₃)₂, Mg(NO₃)₂, (NH₃ и др.

Результаты анализов приведены в табл. 2,3,4,5 и 6.

Таблица 2

№ опыта	t °С	τ, мин	Раствор HNO ₃		Колич-во пульпы, г	В газовую фазу выдел., г		H ₂ O %	pH
			HNO ₃ ,%	вес,гр.		CO ₂	H ₂ O		
1.	45	30	50	232,0	282	39,0	2,2	44,5	5,5

Таблица 3

Химический и солевой состав жидких удобрений в масс. %				
CaO	MgO	N нитр	Ca(NO ₃) ₂	Mg (NO ₃) ₂
16,86	0,46	8,9	49,4	1,7

Таблица 4

№ опыта	t °С	τ, мин	NH ₃ ,г	H ₂ O исп.,г	Количество аммиака г	H ₂ O%	pH
1.	40	30	70,1	2,2	349,8	35,7	7,6
2.	40	30	66,2	2,0	346,0	36,1	7,5
3.	35	35	62,2	1,8	342,2	36,6	7,5
4.	35	35	56,3	1,8	336,2	37,1	7,5

Таблица 5

Химический и солевой состав жидких удобрений в масс. %									
№ опыта	CaO	MgO	N _{амм}	N _{нитр}	N _{общ}	NH ₃	Ca(NO ₃) ₂	Mg(NO ₃) ₂	примеси
1	13,55	0,38	17,2	7,3	24,3	20,2	39,7	1,40	3,0
2	13,72	0,381	15,7	7,4	23,1	19,1	40,2	1,41	3,1
3	13,93	0,383	14,9	7,5	22,5	18,1	40,8	1,42	3,2
4	14,10	0,38	14,2	7,4	21,4	17,2	41,3	1,40	3,2

Таблица 6

Химический и солевой состав жидких удобрений в масс. %									
---	--	--	--	--	--	--	--	--	--

№ опыта	CaO	MgO	N _{амм}	N _{нитр}	N _{общ}	NH ₃	Ca(NO ₃) ₂	Mg(NO ₃) ₂	примеси
5	14,68	0,54	16,4	7,8	24,8	19,9	43,0	2,0	1,3
6	15,87	0,59	16,5	8,3	25,3	20,0	46,5	2,2	1,3

Проведенные исследования показали возможности получения кальций и магнийсодержащих жидких удобрений путем нейтрализации азотной кислот, с известняком, доломитом, отходами цехов водоподготовки.

Таким образом, на основании лабораторных исследований можно заключить, что:

1. В процессе азотнокислотной (конц. 50-60%, норма 100%) разложения ($t=35-45^{\circ}\text{C}$, $\tau=30$ мин) отхода водоочистки АО «Farg'ona azot» - карбонат содержащего компонента ($\text{CaCO}_3 = 85,85-90,12\%$, $\text{MgCO}_3 = 2,91-4,05\%$). Можно получить водные растворы нитрата кальция, содержащие: 39,7-49,4% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 1,7-2,2% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 8,9-10,3% N и др. $\text{pH}=5,5$.

2. Насыщением данных растворов газообразным аммиаком до содержания его в растворе аммиака 17-20% ($t=35-40^{\circ}\text{C}$, $\tau=30-35$ мин) и $\text{pH}=7,5$ можно получить аммиакаты, содержащие: $\text{NH}_3=17-20\%$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2=39,7-46,5\%$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2=1,4-2,2\%$, $\text{H}_2\text{O}=37,1-44,5\%$ и др. ($\text{N}_{\text{амм}} = 14-17\%$, $\text{pH}=5,5$. $\text{N}_{\text{нитр}} = 7,3-8,3\%$, $\text{N}_{\text{общ}} = 21,4-25,3\%$).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамаджанов, З., Гафуров, К., & Султонов, Б. Э. (2008). ПОЛУЧЕНИЕ АММИКАТОВ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ВОДООЧИСТКИ. *Известия*, 1, 772.
2. Shamshidinov, I. T., Mamadaliev, A. T., & Mamajanov, Z. N. (2014). Optimization of the process of decomposition of aluminosilicate of clays with sulfuric acid. In *The First International Conference on Eurasian scientific development* (pp. 270-275).
3. Shamshidinov, I. T., & Mamajanov, Z. N. (2014). Use of low-grade of phosphorites at picking calcium and microelement containing nitrogen-phosphorus fertilizers. *Europaische Fachhochschule*, (3), 117-119.

4. Шамшидинов, И. Т., Мамаджанов, З. Н., & Мамадалиев, А. Т. (2014). Изучение коагулирующей способности сульфата алюминия полученного из ангреноского каолина. In *НАУКА XXI ВЕКА: ТЕОРИЯ, ПРАКТИКА, ПЕРСПЕКТИВЫ* (pp. 48-55).
5. Мамаджанов, З. Н. (2018). Исследование процессов сернокислотной переработки местных алюмосиликат и получение коагулянтов на их основе.
6. Мамаджанов, З. Н., & Шамшидинов, И. Т. (2018). Исследование процесса выщелачивания алюминия из каолиновых глин Ангреноского месторождения. *Universum: технические науки*, (3 (48)), 33-36.
7. Мамадалиев, А. Т., & Бакиева, Х. Суюқ ўғит-аммиакатлар олиш ва уларни ишлатиш усуллари Мамаджанов Зокиржон Нематжонович. *PhD, доцент*.
8. No, P. (1998). 5698 *UZ. Method of obtaining extraction phosphoric acid/Gafurov K., Shamshidinov IT, Arislanov A., Mamadaliev A.(UZ)*.
9. Гафуров, К. (2005). Шамшидинов. ИТ, Арисланов АС Обесфторивание экстракционной фосфорной кислоты в процессе ее экстракции.«. *Вестник ФерПИ», Фергана*, (1).
10. Арисланов, А. С., Шамшидинов, И. Т., Мамаджанов, З. Н., & Рустамов, И. Т. (2020). Способ получения сульфата алюминия из местных бентонитов. In *International scientific review of the problems of natural sciences and medicine* (pp. 11-17).
11. Гафуров, К., Абдуллаев, М., Мамадалиев, А., Мамаджанов, З., & Арисланов, А. (2022). Уруғлик чигитларни макро ва микроўғитлар билан кобиклаш.
12. Mamadaliyev, A. T. (2022). Naturally occurring carbonate minerals and their uses. *Scientific Impulse*, 1(5).
13. Mamadaliyev, A. T. (2022). The movement of the population when a flood happens. *Scientific Impulse*, 1(5).
14. Mamadjanov, Z., Mamadaliev, A., Bakieva, X., & Sayfiddinov, O. (2022). СУЮҚ ЎҒИТАММИАКАТЛАР ОЛИШ ВА УЛАРНИ ИШЛАТИШ УСУЛЛАРИ. *Science and innovation*, 1(A7), 309-315.
15. Шамшидинов, И. Т., Мамаджанов, З. Н., & Мухиддинов, Д. Х. (2020). Наманганский инженерно-технологический институт, г. Наманган, Узбекистан. *Инновационные исследования: теоретические основы и практическое*, 12.
16. Мамадалиев, А. Т., & Мамаджанов, З. Н. Фавкулудда вазиятлар ва аҳоли муҳофазаси. *Дарслик. Тошкент*.
17. Арисланов, А. С., Шамшидинов, И. Т., Мамаджанов, З. Н., & Мухиддинов, Д. Х. (2020). Способ получения сульфата алюминия из местных

алюмосиликатов. In *инновационные исследования: теоретические основы и практическое применение* (pp. 12-14).

18. Арисланов А. С., Шамшидинов И. Т., Гафуров К. Кальцийсодержащие азотно-фосфорные удобрения с растворимыми сульфатами // *Узбекский химический журнал*. – 2005. – №. 4. – С. 9-13.

19. Mirjalol, K., Kholtura, M., & Zokir, M. (2019). Study of the process of ammonization of nitrogen-acid solutions of the leaving of the kaolin clays of the Angren deposit. *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*, 2019(1), 2.

20. Mamadzhonov, Z. N. (2022). Mamadaliyev AT Production of liquid fertilizers and their significance in the economy. *PRINCIPAL ISSUES OF SCIENTIFIC RESEARCH AND MODERN EDUCATION*, 1(10).

21. Шамшидинов, И. Т., Тураев, З., Мамаджанов, З. Н., Мамадалиев, А. Т., & Уктамов, Д. (2015). Получение микроэлемент содержащих удобрений типа двойного суперфосфата с использованием бедных фосфоритов. *Узбекский химический журнал*, 3.

22. Гафуров, К., Шамшидинов, И. Т., Арисланов, А., & Мамадалиев, А. Т. (1998). Способ получения экстракционной фосфорной кислоты. *SU Patent*, 5213.

23. Шамшидинов, И., Мамаджанов, З., Мамадалиев, А., & Ахунов, Д. (2014). Ангрен каолинларига термик ишлов бериш жараёнини саноат шароитида ўзлаштириш. *ФарПИ илмий-техник журнали.–Фаргона*, 4, 78-80.

24. Мамадалиев А. Т., Мамаджанов З. Н. Минерал ўғитлар ва микроэлементли композицияларни сувдаги эритмаси билан қобиқланган тукли чигитларни лаборатория-дала шароитида синаш натижалари // *Экономика и социум*. – 2022. – №. 2-1 (93). – С. 382-387.