

*Кодиров Б.Х. соискатель,  
старший преподаватель кафедры «Производства строительных  
материалов, изделий и конструкции»  
Ферганский политехнический институт,  
г. Фергана, Республика Узбекистан*

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ  
С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ ПУТЕМ ОБРАБОТКИ  
НЕДОПАЛОМ (ШЛАМ) - ОТХОДАМИ ТЕХНОГЕННОГО  
ПРОИЗВОДСТВА НА АММИАЧНУЮ СЕЛИТРУ ИЛИ ЕЕ ПЛАВ**

*Аннотация:* Среди минеральных азотсодержащих удобрений аммиачная селитра (АС) занимает ведущее место, так как является доступным по цене безбалластным удобрением с высокой концентрацией питательных веществ и сбалансированным содержанием аммонийной и нитратной форм азота.

*Основными недостатками, ограничивающими распространение аммиачной селитры, являются физиологическая кислотность, гигроскопичность, слеживаемость, недостаточная механическая прочность гранул, термическая нестабильность и взрывоопасность. АС является окислителем, способным поддерживать горение, и сама детонировать под воздействием некоторых внешних факторов. Существенным недостатком является также полиморфизм, приводящий к нежелательным изменениям физико-химических и механических свойств удобрения при хранении и транспортировке.*

*Ключевые слова:* аммиачная селитра, плав, недопал (шлам) - отход техногенного производства, статическая прочность, слеживаемость.

***В.Х. Kodirov,  
Senior Lecturer at the Department of "Production of Building Materials,  
Products and Structures"***

**Study of the process of obtaining ammonium nitrate with improved properties by treating non-ferrous (sludge) - waste from man-made production for ammonium nitrate or its surfactants**

*Abstract: Ammonium nitrate (AS) occupies a leading place among mineral nitrogen-containing fertilizers, as it is an affordable ballast-free fertilizer with a high concentration of nutrients and a balanced content of ammonium and nitrate forms of nitrogen.*

*The main disadvantages limiting the spread of ammonium nitrate are physiological acidity, hygroscopicity, traceability, insufficient mechanical strength of granules, thermal instability and explosion hazard. AC is an oxidizing agent capable of supporting gorenje, and itself detonates under the influence of some external factors. A significant disadvantage is also polymorphism, which leads to undesirable changes in the physico-chemical and mechanical properties of the fertilizer during storage and transportation.*

*Keywords: ammonium nitrate, plav, nedopal (sludge) - waste from man-made production, static strength, traceability.*

*Цель работы.* Изучение процесса получения аммиачной селитры с улучшенными свойствами путем обработки недопалом (шлам) - отходами ( $\text{CaCO}_3$ ) техногенного производства на аммиачную селитру или ее плав.

*Методология.* Введение в плав  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  измельченного недопала (шлама) - отхода ( $\text{CaCO}_3$ ) техногенного производства с последующим гранулированием нитратно-карбонатных расплавов методом приллирования, а также определение состава и свойств продукта согласно ГОСТа 2-2013.

*Научная новизна.* Выявлено, что применение добавки недопала (шлама) - отхода ( $\text{CaCO}_3$ ) техногенного производства в плав  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при весовом соотношении от 100:5 до 100:40 прочность гранул АС увеличивается в 2,56 раза, а скорость их растворения снижается в 2,12 раза

по сравнению со стандартной селитрой, производимой в АО «Ферганаазот» по ГОСТу 2-2013. Заодно утилизируется недопал (шлам)-техногенные отходы, образующиеся в отделении химической водоподготовки (корпуса 361) цеха по производству пищевой соды, нейтрализации и очистке промышленных сточных вод в АО «Ферганаазот». Согласно постоянного технологического регламента данного цеха ежегодно образуется в порядке 300÷500 тыс. тонн исходя из производительности агрегата.

*Полученные данные.* Для получения образцов аммиачной селитры с улучшенными свойствами массовое соотношение  $\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{CaCO}_3$  варьировалось от 100:5 до 100:40. Для гранулирования нитратно-карбонатного расплава применён метод приллирования. Изучены состав и свойства новых видов удобрений. Показано, что при соотношении  $\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{CaCO}_3 = 100:20$  продукт содержит 28,67% N, 11,2% CaO и имеет прочность гранул 4,07 МПа, что на 2,56 раза превышает прочность гранул чистой АС (1,59 МПа). Время полного растворения гранул чистой АС в воде составляет 44,1 сек. С увеличением доли известняка до  $\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{CaCO}_3 = 100:40$  недопал (шлам) - отход техногенного производства время полного растворения гранул аммиачной селитры с улучшенными свойствами неуклонно растёт и достигает 93,4 сек.

**Введение.** АС является одним из наиболее эффективным и самым распространённым в мире азотным удобрением. Её можно применять на всех типах почв и под все сельскохозяйственные культуры. Она вносится как основное удобрение и в подкормку. Её мировое производство превышает 43 млн. тонн в год. Самые крупные мощности по её производству находятся в США и России – доля каждой из этих стран в общемировых мощностях оцениваются чуть более 13% [1-3]. В Узбекистане три крупных предприятия: АО «Максам-Чирчик», «Навоиазот» и «Ферганаазот» производят её для сельского хозяйства.

Совокупная мощность этих трёх заводов составляет 1,7 млн. тонн селитры в год. Но данное удобрение имеет два очень серьёзных недостатка – это её слёживаемость при хранении и повышенная взрывоопасность [4, 5]. Если со слёживаемостью научились бороться путём введения в селитру различных добавок, то проблема взрывоопасности полностью не решена. Для устранения слёживаемости селитры в неё вводят сульфатную, сульфатно-фосфатную, сульфатнофосфатно-боратную добавки, каустический магнезит и другие вещества [1]. Наилучшей из них является каустический магнезит.

Взрывы с нитратом аммония привели к тому, что в ряде стран к нему стали добавлять карбонаты кальция и магния, в результате которых была устранена всякая его опасность. Этот продукт поступает в продажу под названием CAN – «Известково-аммиачная селитра» (ИАС) или аммиачная селитра с доломитом. Доля мощностей производства CAN в мире оценивается примерно в 7% [3]. В мире CAN с содержанием азота 20-33.5% производят и поставляют 42 фирмы, из них в Европе – 31 фирма [6, 7].

Хотя ИАС в гранулированном виде при содержании в ней азота до 32% не взрывоопасна, при концентрациях азота свыше 28-29% сильно возрастают ее взрывоопасные свойства, в результате образующейся в процессе истирания гранул пыли продукта, поэтому в качестве предельно допустимого содержания азота в ИАС принимается величина 29% [8].

#### **Получения экспериментальных образцов и их изучении.**

Опыты проводились следующим образом: гранулированную аммиачную селитру производства АО “Ферганаазот” (марки в, АС с содержанием 34,4% N по ГОСТ 2-2013) разжижали в металлической емкости на электроплите. При температуре 170-175°C в жидкость после гашения извести добавляли недопал (шлам) - отходы техногенного производства, равномерно перемешивая в соотношении 100:(5-40), без

изменения температуры. Предварительные результаты показали, что добавление в жидкость АС после гашения извести недопала (шлама) - отходов техногенного производства значительно снижает температуру кристаллизации жидкости (до 150-155°C). Жидкость перемешивают в течение 10-15 минут и доводят до однородного состояния, после чего переливают в емкость (стакан) из нержавеющей (лигерованной) стали с целью гранулирования, в результате протекания которой через отверстия диаметром 1,2 мм на дне емкости образуются капли, падающие с высоты 8-12 метров. В этом случае было получено удобрение аммиачной селитры с улучшенными свойствами, по внешнему виду напоминающее стандартные зерна АС.

Масса охлаждалась, а затем рассеивалась по размерам частиц. Частицы размером 2-3 мм подверглись испытанию на прочность по ГОСТ 2-2013. После чего продукты измельчались и анализировались по известным методикам [9]. По изменению содержания  $\text{CO}_2$  рассчитывали степень декарбонизации карбонатного сырья. Эксперимент проводился на измерителе рН 10% раствора (экспериментального) образцов, оснащенном стационарным рН-метром F20-Standard Five Easy, включающим универсальный пластиковый рН-электрод 3-в-1 1e438 и встроенным тепловым датчиком [10,11,12]. Для определения скорости растворения гранул изучаемых удобрений, гранулу продукта опускали в стакан со 100 мл дистиллированной водой, в котором визуально наблюдали и фиксировали полное её растворение. Температура комнатная, испытания пятикратные. Результат измерения рН рассчитывался по результатам двух параллельных измерений рН1 и рН2, расхождение между которыми при вероятности достоверности  $P = 0,95$  не превышало критерия эталона (P) % контроля практической (оперативной) повторяемости [12].

Относительная погрешность обнаружения не превышала 1,5%.

В ходе проведения экспериментов было установлено, что при взаимодействии расплава  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с известняком при вышеуказанных температурах в реакционной массе наблюдается образование быстро-разрушаемой мелкоячеистой пены. Это говорит о том, что карбонаты, входящие в состав известняка подвергаются частичному разложению, т.е. декарбонизации, что свидетельствует о протекании реакции между  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$ . При этом образуются  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и пары воды. В связи с этим, мы определили степень декарбонизации известняка в зависимости от его количества, добавляемого в расплав селитры.

В этой статье рассматривается аммиачная селитра АС (с содержанием азот 28%) с улучшенными свойствами, обработанная недопалом (шлам) – техногенными отходами, и особое внимание уделяется изменению объема. Важные формы кристаллической структуры V, IV, III, II и I соответствуют температуре от  $-50$  до  $+150^\circ\text{C}$ .

Производственный процесс состоит из следующих технологических этапов:

- нейтрализация азотной кислоты аммиаком;
- увеличение концентрации (выпарка) раствора аммиачной селитры;
- подготовка недопала (шлама) - техногенного отхода;
- приготовление смеси с добавлением добавок в концентрированный раствор (плав) аммиачной селитры;
- гранулирование полученной смеси (плава);
- охлаждение готового продукта (в кипящем слое) и классификация;
- упаковка готовой продукции по требованию.

Нитрат кальция, как и нитрат магния, является гигроскопичным продуктом, с которым трудно работать. Это влияет на переход IV→III, повышая температуру перехода до  $50^\circ\text{C}$ , переход III→II практически не влияет. Под давлением происходит прямой переход от II к IV, но при понижении давления он возвращается к форме II. Одним из способов

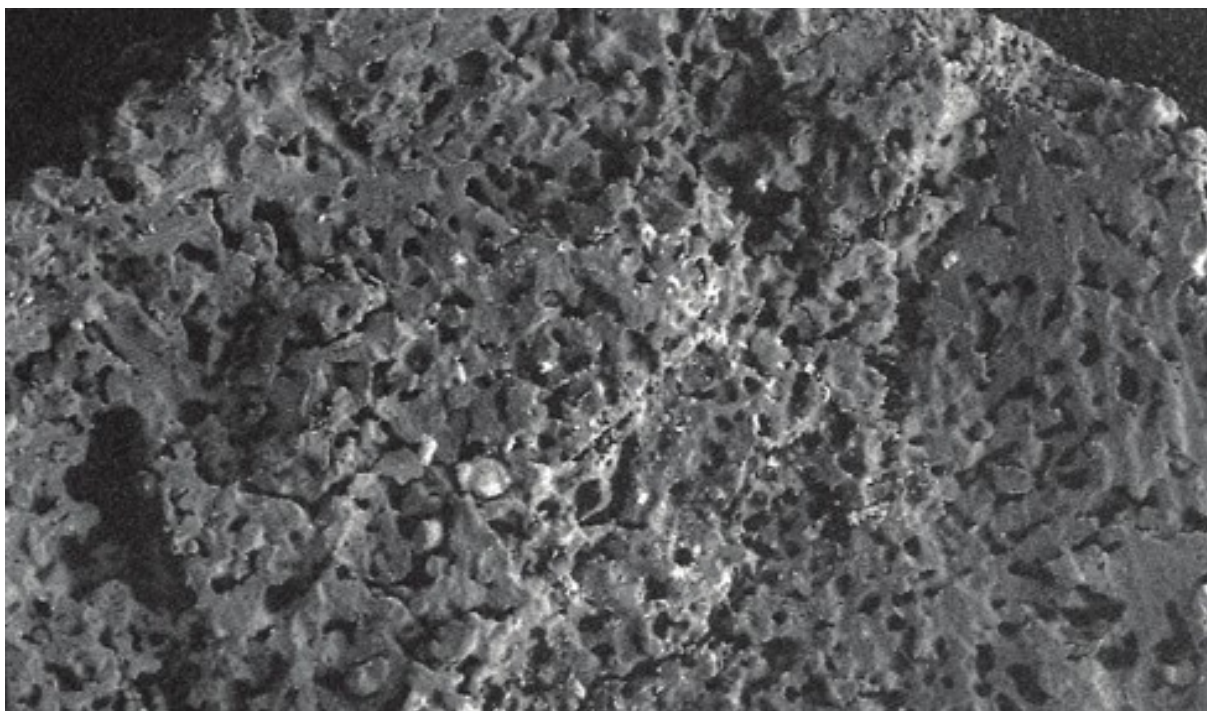
получения нитрата кальция является получение карбоната кальция в соответствии с реакцией:



Добавление карбоната кальция также помогает свободной азотной кислоте, оставшейся после реакции нейтрализации, связываться с известняком и предотвращать переходы, тем самым уменьшая изменение объема. Образование кристалла (зародыша) приводит к затвердеванию раствора.

Хотя полученная нитрат кальция положительно влияет на фазовый переход, выделение углекислого газа и аммиака, например, при гранулировании, приводит к снижению плотности продукта из-за его внутренней структуры.

Присутствие карбоната кальция может выступать в роли рН-буфера – под его действием нейтрализуется слабокислотная среда раствора, но это может повлиять на безопасность продукта из-за выделения углекислого газа при затвердевании. Влияние выбросов углекислого газа на внутреннюю структуру гранул показано на рисунке 1. Внутри гранул образуется ряд пустот, в результате чего их консистенция уменьшается и составляет  $>0,9$  кг/дм<sup>3</sup>.

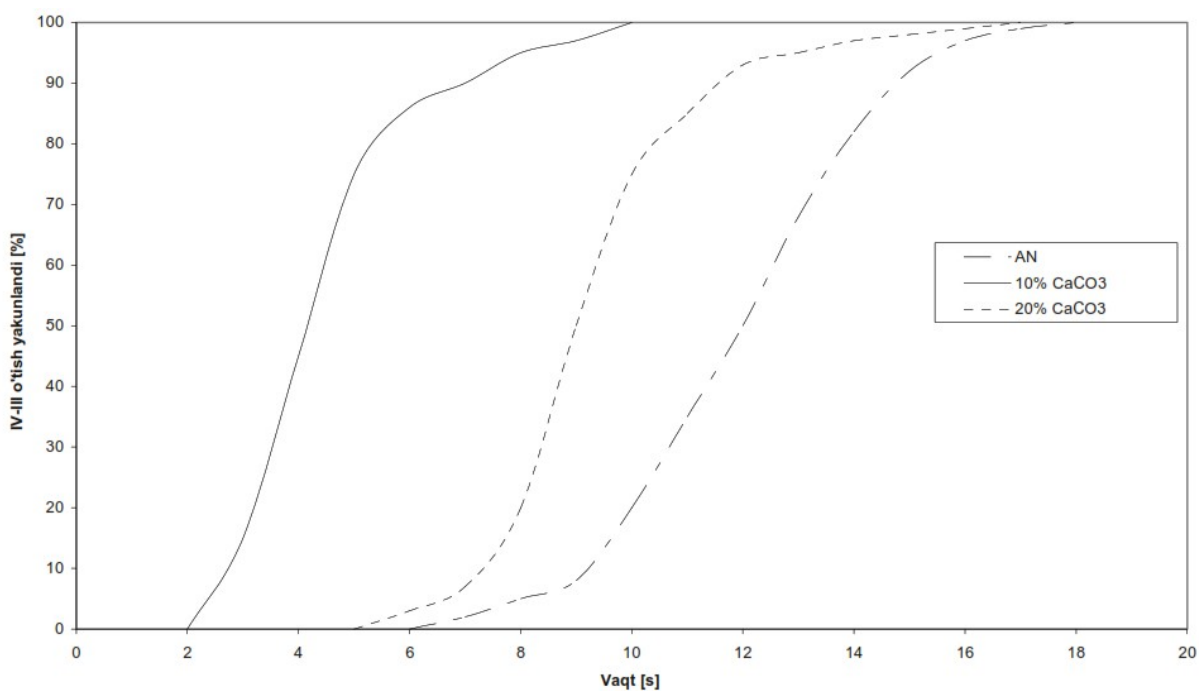


**Рис. 1.** SEM-изображение пористости аммиачной селитры, вызванной выделением  $\text{CO}_2$  во время затвердевания

Гранулированное минеральное удобрение, содержащее 80% аммиачной селитры и 20% дополнительных минералов, снижает содержание азота в готовом продукте до 27-28%, что снижает уровень пожарной и взрывобезопасности при хранении, транспортировке этого минерального удобрения, повышает агрохимическую эффективность удобрения, снижает количество внесения удобрений в почву, а также снижает негативное воздействие на окружающую среду [6].

На рисунке 2 показан типичный пример кинетики при 44°C. На переход влияет добавление разного количества безводной муки карбоната кальция. Первые переходы наиболее понятны и логичны.

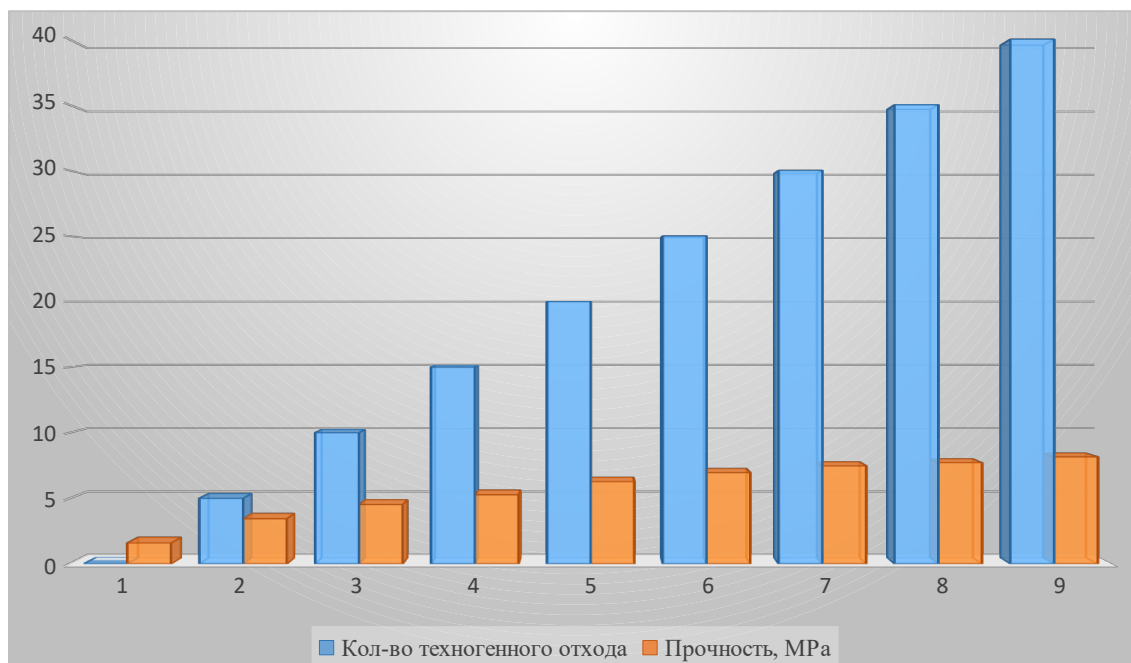




**Рис. 2.** Влияние недопала (шлама) - техногенного отхода в количестве 10% и 20% на кинетику перехода IV→III аммиачной селитры по ГОСТ 2-2013.

**Прочность гранул удобрений, полученных введением в расплав нитрата аммония недопала (шлама) - техногенного отхода**

Количество плава, г	Количество добавки, г	N, %	Прочность гранул		
			кг/гранул	кгс/см <sup>2</sup>	МПа
АС по ГОСТ 2-2013	0	34,4	0,8	16,3	1,59
100	5	32,76	1,76	23,73	2,33
100	10	31,27	2,23	25,15	2,47
100	15	29,91	2,46	36,90	3,62
100	20	28,67	2,65	41,52	4,07
100	25	27,52	2,73	46,10	4,52
100	30	26,46	2,85	49,19	4,82
100	35	25,48	2,93	53,69	5,26
100	40	24,57	3,13	58,38	5,72



**Диаграмма 1.** Влияние количества недопала (шлама) - техногенного отхода на прочность готовой продукции

Как видно из диаграммы 1, прочность гранул  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  по ГОСТ 2-2013 составляет 1,59 МПа. Прочность гранул аммиачной селитры, полученных при исследовании весового соотношения  $\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{CaCO}_3$ , находится в пределах 2,33-5,72 МПа. Высокая прочность гранул АС с недопалом (шлам) - техногенным отходам свидетельствует о повышении ее термической стабильности.

Время полного растворения гранул АС по ГОСТ 2-2013, взятых в качестве образцов, составляет 44,1 секунды. С увеличением доли недопала (шлама) - техногенных отходов в смеси с аммиачной селитрой время полного растворения гранул готовой продукции постоянно увеличивается и достигает 93,4 сек. Для образца  $\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{CaCO}_3 = 100:20$ . Это говорит о том, что полученные удобрения вымываются из почвы значительно медленнее (в 2,12 раза меньше), чем чистые АС по ГОСТ 2-2013. Эта добавка нейтрализует кислотность среды в продукте от  $\text{pH}=5,0$  до 6,79-7,41.

Изучены состав и свойства образцов удобрений, полученных обработкой в широком массовом соотношении  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :  $\text{CaCO}_3$  (от 100:5 до 100:40). При этом при соотношении  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ : $\text{CaCO}_3$  = 100:20 продукт содержит 28,67% N, 11,2% CaO и имеет прочность гранул 4,07 МПа, что в 2,56 раза выше прочности гранул АС по ГОСТ 2-2013 (1,59 МПа).

**Вывод.** Использование для нужд сельского хозяйства АС с улучшенными свойствами за счёт добавления недопала (шлама) - отхода техногенного производства имеет большое значение с точки зрения безопасности, что заметно упрощает процедуру приобретения данного вида удобрения и открывает широкие возможности его экспорта. То есть за счет снижения содержания азота в аммиачной селитре (с содержанием азот 28%) введением в неё ~26% более дешевого  $\text{Ca}^{2+}$  содержащего добавка, как недопал (шлам) - отход техногенного производства, также мела, известняка и др. удастся сделать селитру экономически привлекательной. К тому же по цене АС с магниезальной добавкой значительно превышает стоимость нового продукта, ещё исключается ряд пошлин при её экспорте. Пошлина на АС (с содержанием азот 28%) с улучшенными свойствами не распространена благодаря её взрыво- и пожаробезопасности.

Разумеется, данного удобрения целесообразнее всего производить на существующих для выпуска АС агрегатах с грануляционными башнями при их минимальной реконструкции. Сохраняется при этом в полном объеме мощность по выпуску АС, а перенастройка с производства аммиачной селитры на выпуск АС (с содержанием азот 28%) с улучшенными свойствами и обратно занимает минимальное количество времени.

Из приведенных результатов можно сказать, что на базе цехов аммиачной селитры предприятий по производству минеральных удобрений, используя имеющиеся ресурсы и мощности, можно наладить

производство аммиачной селитры этого нового вида с улучшенными свойствами.

#### **Использованные источники:**

1. Под ред. проф. В.М.Олевского. Технология аммиачной селитры. -М.: Химия, 1978. -312 с.
2. 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.
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. Bekzod Khomidzhonovich Kodirov. The largest explosions of ammonium nitrate in the XXI century. Colloquium-journal (ISSN 2520-2480), №1 (124), 50-55.
5. Kodirov, B. Influence of inorganic additives on the basic properties of ammonium nitrate. Polish journal of science №47 (2022) vol.1 (ISSN 3353-2389), 3-12.
6. Поляков Н.Н., Жмай Л.А., Афанасьев А.Н. Производство известково-аммиачной селитры. // Химизация сельского хозяйства. – 1988. – № 4. – С. 21-24.
7. Постников А.В. Производство и применение известково-аммиачной селитры. // Химизация сельского хозяйства. – 1990. – № 9. – С. 68-73.
8. Бараниус В., Баруцкий Ю., Краузе А., Пауль Д., Штюмер К.Н. Промышленные установки для производства известково-аммиачной селитры. // Журнал ВХО им. Д.И.Менделеева. – 1983. – Т. 28. – № 4. – С. 439-445.
9. ГОСТ 2-2013 Селитра аммиачная. Технические условия.
10. ГОСТ 27987-88 «Анализаторы жидкости потенциометрические ГСП. Общие технические условия».

11. ГОСТ 22171-90 «Анализаторы жидкости кондуктометрические лабораторные. Общие технические условия».

12. Техническая документация фирмы «Mettler-Toledo AG», Швейцария.