

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи
УДК 631.842.4

НИЗАМОВ УМИД ШАКИРОВИЧ

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ
БЕНТОНИТОВОЙ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ**

Специальность: 5А320401 - «Химическая технология неорганических
веществ»

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание академической степени магистра

Научный руководитель: д.т.н., проф.

Намазов Ш.С.

Представлена к защите по решению
заседания кафедры «Химическая
технология неорганических
веществ» №___«__»__2014г.

Заведующий кафедрой: к.т.н., доц.

Искендеров А.М.

Допущен к защите
«_____» _____2013г.

Декан отделение магистратуры,
доцент

Абдумавлянова М.

Ташкент – 2014 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1. Физико-химические свойства аммиачной селитры.....	10
1.2. Термическое разложение аммиачной селитры и пути её стабилизации с применением различных неорганических добавок.....	17
Глава 2. СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ И БЕНТОНитОВОЙ ГЛИНЫ	25
2.1. Исследование процесса получения стабилизированных удобрений на основе концентрированных растворов аммиачной селитры и бентонитовой глины.....	25
2.2. Реологические свойства растворов аммиачной селитры с добавкой бентонитовой глины.....	32
2.3. Прочность гранул аммиачной селитры с добавкой бентонитовой глины.....	36
Глава 3. СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПЛАВА АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ И БЕНТОНитОВОЙ ГЛИНЫ	40
3.1. Изучение процесса получения стабилизированного удобрения на основе плава аммиачной селитры и бентонитовой глины.....	40
3.2. Товарные свойства бентонитовой селитры.....	49
3.3. Принципиальная технологическая схема производства стабилизированного удобрения на основе концентрированного раствора аммиачной селитры и бентонитовой глины.....	50
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	53
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	56
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ	67
ПРИЛОЖЕНИЯ	68

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Аммиачная селитра (АС) является универсальным азотным удобрением, так как одновременно содержит аммиачную и нитратную формы азота. Она эффективна во всех зонах, практически под все сельскохозяйственные культуры. АС может быть использовано как основное (допосевное) удобрение и в подкормки. Высокая растворимость её в воде и почвенном растворе позволяет быстро обеспечить растение азотом, усиливая ростовые и обменные процессы.

В 2007 г мировые мощности производства АС составляли 43 млн. т в год [1]. В Узбекистане совокупные мощности трёх заводов (ОАО: «Максам-Чирчик», «Навоiazот» и «Ферганаазот»), производящих АС, превышает 1 млн. 700 тыс. т в год. К недостаткам АС относятся высокая гигроскопичность, склонность к слеживанию в очень прочные глыбы. Недостаточная прочность гранул АС (не более 1,2 кг/гранулу) является причиной разрушения гранул и дополнительного слеживания продукта при хранении.

Слеживаемость можно устранить путем введения в селитру различных добавок. Для устранения слёживаемости селитры в неё вводят сульфатную, сульфатно-фосфатную, сульфатно-фосфатно-боратную добавки, каустический магнезит и другие вещества [2]. Но наилучшей из них является каустический магнезит. Поэтому наши заводы перешли на использование каустического магнезита, закупаемого в настоящее время за рубежом, что увеличивает затраты на производство.

Все же главным недостатком АС является то, что она является хорошим окислителем, способна поддерживать горение и детонировать под воздействием некоторых внешних факторов. Учитывая этого негативного свойства удобрения, существует ряд известных ограничений при её складировании и применении [3].

Из-за пожаро- и взрывоопасности, во избежание несчастных случаев и катастроф, ввоз АС на территорию некоторых стран мира запрещен, что приведет к ограничению рынка сбыта аммиачной селитры.

В связи с этим, во всём мире идёт поиск способа удобрений на базе аммиачной селитры, но сохраняющих при этом её агрохимическую эффективность, с существенно большей устойчивостью к внешним воздействиям и соответственно меньшей взрывоопасностью. Введение добавок в аммиачную селитру является одним из путей улучшения её потребительских свойств. Доказано, что взрывоопасные свойства аммиачной селитры снижаются при доведении содержания в ней азота до 26-28% путём введения в её состав различных неорганических добавок [2].

Для устранения недостатков, свойственных аммиачной селитре, на основе аммиачной селитры получают комплексные и смешанные минеральные удобрения путем введения в удобрение различных добавок, количество и состав которых колеблется в широком диапазоне. Перспективными добавками являются карбонат кальция, сульфат и фосфаты аммония, хлорид и сульфат калия, гипс и фосфогипс [4].

Введение в аммиачную селитру добавок питательных и других полезных элементов, в частности фосфора, калия, серы, кальция, микроэлементов, способствует повышению агрохимической эффективности удобрения при одновременном улучшении его физико-химических и потребительских свойств.

Сегодня одним из наиболее распространенных видов удобрений на основе аммиачной селитры стала известково-аммиачная селитра (ИАС), которая широко применяется в сельском хозяйстве, а в ряде стран Европы полностью вытеснила аммиачную селитру.

Доля мощностей производства ИАС в мире оценивается примерно в 7% [5]. Во всем мире ИАС с содержанием азота 20-33,5% производят и поставляют 42 фирмы, из них в Европе – 31 фирма [6, 7].

В России её производят: Ангарский завод минудобрений, Куйбышевский «Азот», ОАО «Дорогобуж», ОАО «Невинномысский Азот» и Новомосковская АК «Азот».

Сильные стороны известняка как добавки к аммиачной селитре:

- допускает регулирование соотношения известняк : NH_4NO_3 в широком диапазоне со снижением содержания NH_4NO_3 до 60-75%;
- получение агрохимически ценных удобрений, содержащих структурообразователь и раскислитель почв наряду с основным питательным компонентом;
- дешевизна и доступность материала (масштабное производство природного известняка).

Однако имеются недостатки известково-аммиачной селитры:

- из трех элементов (азот, фосфор, калий), наиболее важных для питания растений, ИАС, как и АС, содержит только один питательный элемент - азот, что снижает ее агрохимическую ценность;
- за счет введения инертного неорганического вещества - карбоната кальция ИАС имеет более низкое содержание азота (16-26%), чем АС (35%), поэтому уступает последней по питательной ценности;
- дополнительный питательный для растений макроэлемент – кальций, в известково-аммиачной селитре находится в водонерастворимой форме;
- способы получения ИАС достаточно сложны, так как требуется измельчение известняка или мела, получение однородной смеси плава или концентрированного раствора АС с известняком или мелом, применение ингибиторов.

Но в любом случае ИАС применяют на почвах с кислой реакцией среды. На нейтральных и щелочных почвах Узбекистана она неэффективна.

Наибольшую надежду на решение проблемы взрывоопасности аммиачной селитры дают фосфорсодержащие добавки. Представляет научный и практический интерес использование в качестве добавок фосфорных кислот и их солей, которые, как известно, наиболее широко

применяются в различных отраслях промышленности. С другой стороны, фосфор, введенный в заданном количестве, будет не только улучшать физические свойства получаемой селитры, но и служить важным питательным элементом.

На ОАО «Череповецкий азот» в 2002 г. налажено производство стабилизированной аммиачной селитры состава 32% N и 5% P₂O₅ путем введения в расплав селитры жидкого комплексного удобрения, содержащего 11% N и 37% P₂O₅ и получаемого из суперфосфорной кислоты. Заводчане назвали эту стабилизированную аммиачную селитру САФУ (сложное азотно-фосфатное удобрение).

Первые предприятия, освоившие промышленное производство азотно-фосфорного удобрения на основе аммиачной селитры в 2001 г. в качестве фосфорсодержащего сырья использовали экстракционную фосфорную кислоту или раствор моноаммонийфосфата из этой кислоты [8-10]. Возникшие при этом трудности:

- сильная коррозия от содержащегося в фосфорной кислоте фтора на границе раздела фаз жидкость - газ;
- забивка и зарастание оборудования солями железа, алюминия, магния, кальция.

Производительность системы снизилась при этом более чем в два раза в сравнении с работой на чистой аммиачной селитре.

Процесс получения взрывобезопасной аммиачной селитры путем введения в её плав фосфогипса – отхода экстракционной фосфорной кислоты, либо природного гипса пока осуществлен в рамках лабораторных исследований [11-13].

В 2009 году ОАО «Навоиазот» освоил производство стабилизированной аммиачной селитры путем введения в её плав перед гранулированием в гранбашне рядовой фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов. Согласно техническим условиям TSh 6.1-00203849-111:2007 содержит 22-28% азота и до 6% P₂O₅.

В монографии [2] имеется указание на то, что аммиачная селитра, разубоженная добавками до содержания в ней азота 28%, является уже не взрывоопасной. Мы же в качестве добавки решили испытать бентонитовые глины Узбекистана.

Такое внимание использованию бентонитовой добавки к селитре неслучайно, так как этот сырьевой материал является доступным, и тем более дешевым. Кстати говоря, на территории Узбекистана выявлено около 200 месторождений и проявлений бентонитовых глин с прогнозными запасами более 2 млрд. тонн.

Бентонитовая глина представляет собой сложный минерал, состав которого определяется содержанием в глине монтмориллонита, имеющего формулу $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где кремний может замещаться различными катионами (алюминием, железом, цинком, магнием, кальцием, натрием, калием и др.). Монтмориллонит обладает слоистой кристаллической структурой, высокой дисперсностью и ярко выраженной способностью к адсорбции, обмену катионов и гидрофильностью.

Благодаря своему составу, бентониты имеют значительную удельную поверхность, очень высокую емкость катионного обмена, позволяющие пролонгировать действие минеральных удобрений. Они содержат большое количество микро- и макроэлементов, таких как цинк, магний, кальций, калий и др. Внесение их в почву позволяет существенно улучшить агрохимические и агрофизические свойства почвы и повысить его плодородие.

Предполагаемый механизм действия бентонита как добавки, повышающей прочность гранул аммиачной селитры и одновременно уменьшающей её слеживаемость, основан на создании множества центров кристаллизации, что ускоряет процесс кристаллизации и вызывает образование мелких кристаллов, которые делают гранулы более плотными и прочными. Бентониты бывают щелочные (натриевые или кальций-натриевые) и щелочноземельные (кальциевые, магний-кальциевые, кальций-

магниевого), различия и свойства которых определяются присутствием в межслоевых промежутках кристаллической решетки монтмориллонита обменных катионов щелочных и (или) щелочноземельных металлов в различных соотношениях. Щелочные бентониты в воде разбухают, переходят в гелеобразное состояние и образуют устойчивую суспензию, щелочноземельные – распадаются на мелкие, быстро оседающие частицы.

Таким образом, проведение исследовательских работ, направленных на вовлечение бентонита в производство аммиачной селитры (помимо основных удобрений получаемых нынче) и разработка технологий является актуальной задачей.

Целью работы. Разработка технологии термостабильной аммиачной селитры с улучшенными химическими и физико-химическими характеристиками на основе плава либо раствора нитрата аммония и бентонита.

Задачи работы. В соответствии с поставленной целью задачами работы являлись:

- изучение химического и физико-химического состава исходного сырья – бентонита;
- изучение процессов получения термостабильных удобрений на основе плава либо концентрированного раствора АС и бентонитовых глин и определение оптимального количества добавки;
- изучение реологических свойств пульп, получаемых на основе плава либо концентрированного раствора АС и бентонитовых глин;
- изучение влияния бентонитовой добавки на прочность гранул АС;
- исследование товарных свойств полученных удобрений;
- разработка принципиальной технологической схемы производства термостабильных удобрений на основе раствора аммиачной селитры с использованием в качестве добавки бентонитовых глин.

Научная новизна работы. В предлагаемый способ направлен на решение проблемы получения термостабильной аммиачной селитры, с

использованием при этом доступного и наиболее дешевого сырья – бентонита. Экспериментально установлены количественные соотношения АС : Бентонит, обеспечивающие улучшение основных свойств продукта: уменьшение слеживаемости, увеличение прочности гранул и термостабильности.

Практическая значимость. Технология аммиачной селитры с добавкой бентонита – позволяют без значительных затрат, с учетом возможностей действующего оборудования получить термостабильный продукт. Кроме того, состав аммиачной селитры будет обогащен ценнейшими микро- и макроэлементами, как цинк, медь, марганец, магний, кальций, калий и др., которые способствуют значительному повышению урожайности сельскохозяйственных культур. Удобрение по качественным и ценовым показателям является конкурентоспособным продуктом и отвечает требованиям.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на Республиканской научно-практической конференции с международным участием «Инновационные идеи в производстве и образовании» (г. Бухара, 2014г).

Сведения о публикациях. По материалам диссертации опубликованы 2 тезиса докладов.

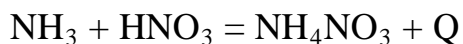
Научно-техническая база. Настоящая работа была выполнена в лаборатории фосфорных удобрений Института общей и неорганической химии АН РУз и на кафедре «Химическая технология неорганических веществ» Ташкентского химико-технологического института.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 67 страницах машинописного текста, включает 13 таблиц и 4 рисунков. Состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы, включающего 94 наименований.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Физико-химические свойства аммиачной селитры

Аммиачная селитра производится из газообразного аммиака и азотной кислоты в ходе экзотермической реакции, протекающей по следующему уравнению:



Аммиачная селитра (нитрат аммония) - бесцветное кристаллическое вещество с молекулярной массой 80,05 у.е, содержит 35 % азота как в аммиачной, так и нитратной форме. АС хорошо растворяется в воде. Растворение происходит со значительным поглощением тепла. АС является сильным окислителем ряда органических и неорганических соединений.

Для нужд сельского хозяйства АС выпускается в гранулированном виде, при этом её физико-химические показатели должны отвечать требованиям ГОСТ 2-85.

АС обладает способностью сильно слеживаться. Этому благоприятствует сравнительно большая растворимость аммиачной селитры в воде, её высокий коэффициент растворимости, гигроскопичность соли и полиморфные превращения.

АС может существовать в нескольких кристаллических модификациях, каждая из которых устойчива в определенном интервале температур. В пределах температур от 169,1 до 125,6°С стабильна кубическая форма I, переходящая в тетрагональную форму II; последняя стабильна до температуры 85,1°С. В промежутке температур от 85,1 до 32,3°С стабильна ромбическая форма III. Ниже этой точки перехода (32,3°С) существует ромбическо-бипирамидальная форма IV, являющаяся стабильной при нормальной температуре и превращающаяся при температуре минус 18°С в гексагональную форму V.

В исследованиях [14-16] показано, что при нагревании и охлаждении АС, наряду с последовательными переходами I↔II↔III↔IV↔V, при 47-55°С

наблюдается метастабильный переход II→IV, минуя модификацию III, а при введении в нитрат аммония некоторых добавок – метастабильное превращение II↔V [17, 18]. Помимо указанных превращений АС обнаружена VI модификация при температуре выше 170⁰С и под давлением выше 9000 кг/см² [19]. Также установлено существование VII модификации при температуре ниже 170⁰С.

Чтобы устранить увеличение объёма АС при её хранении, были найдены методы стабилизации модификации III аммиачной селитры в температурных условиях хранения готового продукта.

Этой цели добились подбором неорганических добавок, способных внедряться в кристаллическую решётку АС, что привело к значительному расширению температурной области существования модификации III, а это является важным фактором для процесса стабилизации АС при её хранении в условиях жаркого климата.

В работах [20-22] показано, что с увеличением удельной поверхности добавляемых веществ (окись кремния, фосфаты железа и алюминия и др.), снижается степень модификационных превращений IV↔III нитрата аммония.

Авторы [23, 24] показали, что введение добавок-продуктов разложения доломита, фосфоритной муки и железа в АС структура кристаллической решётки нитрата аммония существенным образом не меняется, а добавление к аммиачной селитре калийных солей в количестве 5-8% область существования модификации III АС увеличивается с 32 до 18,5-17,5⁰С (нижний предел) и с 83 до 108⁰С (верхний предел).

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.

Прочность это свойства гранул минерального удобрения, характеризующее его способность сохранять размеры и форму под воздействием внешних сил.

Прочность является очень важной характеристикой, поскольку определяет сохранность гранулометрического состава удобрений при хранении, транспортировании и внесении в почву. Прочность гранул достаточно полно характеризуется тремя показателями:

- 1) динамической прочностью (R_d);
- 2) прочностью на истираемость (R_i);
- 3) статической прочностью (R_c).

Величина R_c характеризует усилие сжатия материала при хранении под действием массы верхних слоев и давление в рабочих органах разгрузочных и высеивающих машин. Динамическая прочность характеризует, в основном, их хрупкость. Статическая и динамическая прочность гранул характеризует, в основном, объемные свойства зерен, их внутреннюю структуру. Величина R_i является характеристикой физико-механических свойств поверхностных слоев, и она обязательно должна коррелироваться с R_c и R_d . Как отмечают авторы [25], наиболее чувствительной и выразительной характеристикой физико-механических свойств минеральных удобрений является статическая прочность гранул. По этой причине все технические условия на минеральные удобрения регламентируют значения именно этого прочностного показателя.

Величина R_c гранул изменяется в широких пределах от 0,5 до 8 МПа и более. Так, для простого суперфосфата и АС значение R_c составляет 1-1,5 МПа, а для аммофоса – 6,6 МПа. Она наиболее сильно зависит от влажности, размера, формы, плотности упаковки кристаллов и т.д. Значения R_d и R_i для различных удобрений близки по величине и изменяются в сравнительно узких пределах (за исключением аммиачной селитры) – всего 3%.

С увеличением влажности и пористости продукта снижается механическая устойчивость гранул АС. Она возрастает с уменьшением

размеров отдельных кристаллов соли [26] и с увеличением плотности их упаковки [27]. При изучении поперечных сколов гранул под микроскопом было установлено, что плотность упаковки кристаллов в центре гранул меньше, чем у их поверхности [28]. Все гранулы АС в центре имеют сферическую полость, соединяющуюся узким каналом с наружной поверхностью. Она образуется в результате увеличения плотности вещества при его кристаллизации из плава. Общая пористость гранулы, состоящая из собственно пористости кристаллической массы и объёма усадочной раковины, колеблется для промышленных образцов селитры в пределах 4,36-10 % от объёма гранул.

Прочность гранул АС возрастает с уменьшением их влажности. Содержание влаги в продукте можно рассматривать как тот общий фон, на котором проявляется и от которого зависит действие кондиционирующих добавок и именно им в большей мере определяется качество продукта в целом [29, 30]. Одним из путей дальнейшего уменьшения количества влаги, содержащейся в АС, является «связывание» её вода отнимающими 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 мас.% от количества нитрата аммония [31]. Этот приём значительно облегчает удаление остаточной влаги из плава, однако конечный продукт уступает полученному по способу [30] по показателю прочности гранул.

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, кремний-органической жидкостью ГКЖ-04 [32], однако показатели продукта при этом не отвечают требованиям высшей категории качества [33].

Анализ большого числа источников по данной проблеме показывает преимущества использования фосфорсодержащих добавок (фосфорной кислоты, чистых фосфорных солей, орто- и полифосфатов аммония) [34].

Прочность гранул в значительной степени определяет такие свойства АС, как слеживаемость и гигроскопичность.

Слеживаемость – свойство минерального удобрения образовывать фазовые контакты сцепления между зернами минерального удобрения (агломераты) при определенных внешних условиях;

Под слеживаемостью обычно понимают свойство зернистого материала терять сыпучесть при транспортировании и хранении вследствие образования фазовых контактов сцепления между отдельными зернами.

Слеживаемость АС приводит к большим потерям и дополнительным трудовым затратам для измельчения продукта перед применением [25, 28, 35]. Как было показано, она вызывается низкой механической прочностью гранул, высокой гигроскопичностью соли, полиморфными превращениями, а также технологическими недостатками [36-38].

В работах [39, 40] было доказано, что влияние на слеживаемость АС оказывают неоднородность гранулометрического состава АС, пористость соли, а также условия хранения продукта (угол естественного откоса и высота слоя).

Основными методами уменьшения слеживаемости являются:

- производство удобрений в гранулированном виде с минимальным содержанием воды;
- получение возможно более прочных гранул;
- использование герметической тары и складов;
- применение кондиционирующих и модифицирующих добавок.

В лабораторных условиях слеживаемость определяется по прочности агломерата слежавшегося материала правильной формы, полученного при строго стандартных условиях испытаний в специальной пресс-форме ($t = 50^{\circ}\text{C}$, время выбирается для каждого вида удобрений, нагрузка – 2,8 кг) [41].

В настоящее время инертные вещества практически не применяются по экономическим соображениям из-за большого содержания их в удобрении в виде балласта; применение гидрофобизаторов исключено совсем, так как эти добавки значительно повышают чувствительность селитры к удару и увеличивают её взрывоопасность.

В основе широко используемых в настоящее время методов определения гигроскопичности удобрений лежат работы Пестова [42]. Их суть заключается в определении так называемой гигроскопической точки.

Относительная влажность воздуха, при которой вещество не увлажняется и не подсыхает, называется гигроскопической точкой вещества. Она определяется по формуле

$$h = (P_0/P) \cdot 100$$

где P_0 – давление паров воды над насыщенным раствором соли; P – давление паров воды в момент насыщения ими воздуха при той же температуре (давление насыщенного водяного пара).

Если h меньше относительной влажности воздуха, то вещество поглощает влагу из воздуха; если h больше относительной влажности воздуха, вещество подсыхает.

Так, для карбамида гранулированного гигроскопическая точка – 72%, а для аммиачной селитры – 59%. Чем выше гигроскопическая точка, тем меньше гигроскопичность вещества. Этим определяются различные условия хранения. Например, если для среднеазиатских стран СНГ среднегодовая относительная влажность составляет 60%, то, следовательно, карбамид можно хранить навалом.

В зависимости от величины h соли и удобрения делятся на 3 больших класса: малогигроскопичные ($h > 75\%$), гигроскопичные ($50\% < h < 75\%$) и сильногигроскопичные ($h < 50\%$). Для продуктов 1 класса не требуется специальной защиты и их можно хранить в любых сухих помещениях в незатаренном виде. Для удобрений 3-го класса необходимо затаривание во влагонепроницаемую тару.

Реализуются современные методы борьбы с повышенной гигроскопичностью АС: влияние на процессы влагопоглощения гранулированной АС путем введения в её состав внутренних неорганических добавок, опудривания её гранул гидрофильными порошками минерального происхождения [43], обработкой гранул готового продукта ПАВ [44].

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. [45-48]. 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 влагеёмкости добавки.

Влиять на гигроскопичность нитрата аммония можно и при введении в его массу неорганических добавок. В работе [49, 50] показано, что водорастворимые нитратные соли цинка и кальция, фосфат и сульфат аммония не только повышают влажность селитры, но и ускоряют процессы сорбции и десорбции водяных паров, сопровождающиеся рекристаллизацией гранул и увеличением её слеживаемости. Добавки каустического магнезита [51], бентонита, вермикулита, гипса [52], солей трёхвалентного железа [53], сульфатных солей микроэлементов [54], азотнокислотная вытяжка природного силиката магния [55] улучшают гигроскопические характеристики АС. Особое влияние на гигроскопичность оказывают добавки фосфатов кальция и аммония (РАП, аммофос из экстракционной фосфорной кислоты). 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 [56].

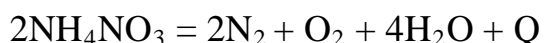
1.2. Термическое разложение аммиачной селитры и пути её стабилизации с применением различных неорганических добавок

Известно, что чистая аммиачная селитра представляет собой окислитель, способный поддерживать горение [1]. При нормальных условиях окружающей среды аммиачная селитра – стабильное вещество. Однако при нагревании её в замкнутом пространстве, когда продукты терморазложения не могут свободно удаляться, селитра может при некоторых условиях взрываться. Она способна также детонировать при воздействии сильной ударной нагрузки или при инициировании взрывчатыми веществами. Человеческому сообществу известны взрывы при нарушении правил обращения с аммиачной селитрой и удобрениями на её основе при их производстве, хранении и перевозке:

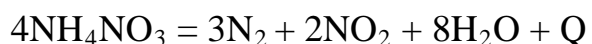
АС при 185-200°C разложение протекает с образованием закиси азота и воды:



Начиная с 230°C и выше, разложение ускоряется, сопровождаясь слабыми вспышками. При этом выделяются азот и кислород по уравнению:



При температурах, превышающих 400°C, распад протекает со взрывом по уравнению:



Суммарная реакция разложения аммиачной селитры при взрыве вероятнее всего протекает по реакции:



Чистая АС без добавок или в смеси с другими веществами должна храниться в сухом месте, в огнестойком помещении, обязательно вдали от горючих и легко окисляемых материалов (в первую очередь от мелко измельченной меди).

Авторы работ [57, 58] дали оценку способности к детонации аммиачной селитры с помощью математического моделирования. На основании большого экспериментального материала они выяснили, что склонность к детонации образцов нитрата аммония, имеющего различные добавки, и в силу этого обладающего различными физическими свойствами, изменяется по сравнению с обычной АС. Доказано, что она уменьшается с увеличением насыпной плотности, уменьшением пористости гранул (т.е. с улучшением микростроения гранул NH_4NO_3), а кроме того, с присутствием в образце некоторых соединений, главным образом, сульфатов.

Представленный в работе [59] механизм термического разложения АС заложил основы рационального подбора ингибиторов её термического разложения [60], которые были широко развиты современными представлениями. На основе большого количества экспериментов и использования различных методов исследований было показано, что улучшение термической стабильности является основой для снижения взрывобезопасности АС.

В работе [61] приведено интересное исследование и объяснение причин повышения устойчивости к детонации АС при введении хлоридов и сульфатов натрия, связанное с их твердостью по шкале Мооса.

Изучалась термическая стабильность АС с добавками $((\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4)$, H_3BO_3 , ZnSO_4 , MgSO_4 , FeSO_4 , CuSO_4 , CoSO_4 , MnSO_4 в количествах 0,5-1% при 200 и 220⁰С [62]. Было выявлено, что FeSO_4 и CuSO_4 катализировали

разложение АС. Лучшим стабилизатором был $MgSO_4$, $CoSO_4$ в количестве 0,5% ускорял и в количестве 1% ингибировал разложение нитрата аммония.

Доказано, что взрывоопасные свойства АС снижаются при доведении содержания в ней азота до 26-28% путём введения в её состав различных неорганических добавок [2]. В результате исследования эффективности и технологичности использования добавок, повышающих стабильность АС, проведённого российскими учёными [4], наиболее эффективными названы карбонатсодержащие соединения [63-67], калийсодержащие вещества [68] и фосфорсодержащие добавки [69-71].

В работе [7] указывается, что для обеспечения термической стабильности известково-аммиачной селитры, содержащей от 22 до 33% азота, не следует повышать её температуру выше 200°C. Во всем мире известково-аммиачную селитру с содержанием азота 20-33,5% производят и поставляют 42 фирмы, из них в Европе – 31 фирма. Наибольшее распространение она получила в северных странах.

Недостатками этой добавки являются:

- слабое влияние карбонатсодержащей добавки как механической составляющей на отличительные свойства АС (термостабильность, условия перехода аллотропных модификаций);
- необходимость жесткого контроля примесного состава карбонатсодержащего компонента;
- низкое содержание основного питательного компонента, ограничивающее экономическую эффективность его использования.

Надежду на решение проблемы взрывоопасности АС дают фосфорсодержащие добавки, но не в виде их тукосмесей с селитрой.

На ОАО «Череповецкий азот» в 2002 г. налажено производство стабилизированной аммиачной селитры состава 32% N и 5% P_2O_5 мощностью 400 тыс. т в год путем введения в расплав селитры жидкого комплексного удобрения, содержащего 11% N и 33% P_2O_5 и получаемого из суперфосфорной кислоты. Эта добавка повысила температуру начала

разложения селитры на 22-24°C, замедлила скорость её терморазложения, увеличила прочность гранул, уменьшила пористость продукта, сделала селитру более устойчивой к многократно повторяющимся фазовым превращениям, и главное – уменьшила способность селитры к детонации.

К недостаткам этого способа стабилизации АС относятся дороговизность и дефицитность суперфосфорной кислоты, а также тот факт, что смешение растворов селитры и жидкого комплексного удобрения сопровождается образованием осадков, которые создают трудности в эксплуатации стадий выпаривания и грануляции [72].

В 2003 году на Новгородском ОАО «Акрон» начато промышленное производство азотно-фосфорного удобрения под названием «Нитроаммофос» (32% N и 6% P₂O₅) с использованием в качестве фосфорной составляющей плава селитры предварительно очищенной азотно-фосфорнокислотной вытяжки от производства азофоски [71, 73]. Проблемы при этом те же, что и при использовании экстракционной фосфорной кислоты.

Поэтому поиск подходящего фосфорсодержащего материала для стабилизации АС продолжается.

Кстати говоря, широкие агрохимические испытания продукции ОАО «Череповецкий азот» (САФУ) и Новгородского ОАО «Акрон» (Нитроаммофос) показали их высокую эффективность, не уступающую чистой АС [74-76].

На ОАО «Навоиазот» в качестве фосфатной добавки к АС была выбрана фосфоритовая мука (17-18% P₂O₅, 45% СаО, 16% СО₂), выпускаемая Кызылкумским фосфоритовым комбинатом. Суть технологии фосфатизированной АС под названием «АФУ» (азотнофосфорное удобрение) заключается в смешении плава АС фосмукой с последующим приллированием нитратно-фосфатного плава на гранбашне [77-79].

Согласно техническим условиям TSh 6.1-00203849-111:2007 АФУ в своем составе содержит 22-28% азота, 1-6% P₂O₅ и имеют гранулометрический состав: 1-4 мм – не менее 95%, менее 1 мм - не более

3%. Прочность гранул АФУ на 4-5 раза превышает прочность АС. АФУ растворяется в воде значительно медленнее, чем АС.

В статье [80] описано получение гранулированной АС с содержанием P_2O_5 от 2,33 до 12,08% путем введения в её расплав порошкового аммофоса. Показано, что прочность гранул селитры возрастает с 1,60 МПа без добавки аммофоса до 6,94 МПа с добавкой аммофоса в количестве 12,08% P_2O_5 , а пористость гранул при этом уменьшается с 8,64 до 7,66%.

Практика показывает, что более перспективны дешёвые неорганические добавки, вводимые в плав либо в раствор АС с целью уменьшения инкрустаций и снижения коррозионного воздействия, а также получения прочных гранул АС. Одним из таких способов является создание в её гранулах центров кристаллизации за счет введения в плав различных мелкодисперсных веществ, инертных по отношению к селитре. Введение твердых нерастворимых составов в плав аммиачной селитры способствует получению гранул с мелкокристаллической структурой, в результате значительно повышается их прочность. Так, в США применяют тонкоизмельченный сухой порошок бентонитовой глины (добавка «Nuclon») с дисперсностью не более 0,04 мм [1].

Основные мировые запасы бентонита приходится на Китай, около 15% – на США, 7% – на Турцию. К числу других стран обладающих запасами бентонита относятся Греция, Россия, Франция, Индия, Турция, Азербайджан, Грузия, Армения [81, 82].

В Российской Федерации открыто ряд месторождений щелочноземельных бентонитовых глин: Любинское в Западной Сибири, Подсиньское в Восточной Сибири; Зырянское в Курганской области и др. Все они формировались в озерных пресноводных водоемах, в восстановительной слабощелочной или нейтральной среде с рН 7-8. Бентониты этих месторождений характеризуются относительно невысоким качеством, пониженным содержанием монтмориллонита (в среднем 60 – 70%), относительно большей примесью песчано-алевритового материала, чем

в бентонитах морского подтипа [83]. К тому же они иногда отличаются повышенной известковистостью.

На территории Узбекистана геологами обнаружены более 200 проявлений бентонитовых и бентонитоподобных глин, разведочные запасы которых по предварительным данным, составляют ориентировочно более 2 млрд. тонн [84-86].

Бентонитовыми глинами (бентонитами) принято называть тонкодисперсные глины, состоящие не менее чем на 60-70 % из минералов группы монтмориллонита, обладающие высокой связующей способностью, адсорбционной и каталитической активностью [87]. В качестве примесей в бентонитах встречаются смешанно-слоистые минералы, гидрослюда, польгорскит, цеолиты, каолинит и др.

Известно несколько работ по использованию бентонита для улучшения качества АС, главным образом для устранения её слеживаемости.

Так, с целью получения АС, пригодной для бестарных перевозок и хранения насыпью, авторским свидетельством [88] запатентован способ получения гранулированной АС, по которому в смеситель с вращающейся мешалкой перед грануляцией одновременно подают плав АС с температурой 172°C и предварительно высушенный до влагосодержания 1,5% бентонит с тониной помола 40 мкм. Бентонит вводят из расчета его содержания в готовом продукте 2 вес. %. Гранулы АС, охлажденные до температуры 45°C, обрабатывают водным 40 %-ным раствором диспергатора НФ, предварительно подогретым до температуры 65°C, во вращающемся барабане в количестве 0,03 вес. % (в пересчете на сухое вещество). После нанесения плёнки поверхностно-активного вещества гранулы опудривают вермикулитом в количестве 1 вес. %.

Недостатками данного способа являются: многостадийность (смешение, гранулирование, опрыскивание, опудривание), осыпание вермикулита с поверхности гранул при хранении и транспортировке, низкая прочность гранул (2,25 МПа), склонность селитры к термическому распаду.

В работе [89] исследовалось влияние добавки бентонита на прочность гранул и слеживаемость АС. В качестве добавки были использованы бентонитовые порошки, полученные из бентонитовых глин различных месторождений: Гумбринского и Асканского (Грузия), Казахского и Азкамарского (Узбекистан), Черкасского и Криворожского (Украина). Глину измельчали в шаровой мельнице, растирали в фарфоровой ступке, сушили при температуре 100-110°С и просеивали через сита. Готовая добавка имела частицы размером менее 40 мк и влажность 1-2%. Селитру расплавляли в реакторе, затем при температуре 170-175°С и постоянном перемешивании вводили в плав бентонитовый порошок. Суспензию гранулировали методом приллирования. Гранулы охлаждали. Были получены образцы гранулированной АС с добавками 0,5-3,0% различных бентонитов.

Установлено, что добавка бентонита в количестве 1-3% позволяет заметно повысить прочность гранул АС и устойчивость к модификационным превращениям $\text{III} \rightleftharpoons \text{IV}$, а также уменьшить слеживаемость. Скорость влагопоглощения в присутствии бентонита практически не изменяется. Наиболее эффективной добавкой был признан бентонит Черкасского месторождения. Если прочность гранул селитры без добавки составляла 0,54 МПа, с 0,3 %-ной добавкой этого бентонита – 0,97 МПа, то с 3-х %-ной добавкой – 2,2 МПа. Слеживаемость селитры без добавки была 5,6 кг/см², а с 3-х %-ной добавкой – 2,53 кг/см². При 20 переходах модификаций селитры $\text{III} \rightleftharpoons \text{IV}$ гранулы селитры без добавки полностью разрушались, а при 100 переходах гранулы селитры с 3-х %-ной добавкой разрушались только на 20%.

Полученные данные дают основание считать бентонитовую добавку весьма перспективной для получения селитры, пригодной для бестарной перевозки и хранения, но не взрывоопасной.

Таким образом, обзор научной литературы показывают, что проблема как взрывоопасности, так и слеживаемости аммиачной селитры могут быть решены путем обработки поверхности гранул АС или введением в её состав

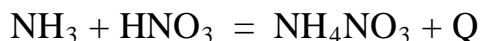
различных неорганических добавок. По комплексу целевых критериев положительного влияния на свойства АС, технологичности и агрохимической эффективности хорошо зарекомендовали себя фосфорсодержащие добавки. Однако существующие технологии производства весьма сложны, энергоемки и связаны с использованием дорогостоящих фосфорных кислот и солей (ТФК, ЭФК, МАФ, ЖКУ и др.), с образованием высококоррозионных фтористых соединений, которые быстро разрушают оборудование и коммуникации, забивая аппаратуру и трубопроводы взвесями примесных веществ. Это обуславливает необходимость изыскания путей принципиально новых или модернизации существующих технологий производства взрывобезопасной селитры, позволяющих получать продукт наилучшими показателями и физико-химическими свойствами.

Для улучшения качественных показателей аммиачной селитры практический интерес представляет использование бентонитовых глин, запасы которых в Узбекистане значительны.

В связи с этим, проведение систематических исследований по разработке технологии получения термостабильной аммиачной селитры на основе аммиачной селитры и бентонитов Узбекистана являются весьма актуальной задачей, на решение которой посвящена настоящая диссертация.

Глава 2. СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ И БЕНТОНитОВОЙ ГЛИНЫ

Получение растворов аммиачной селитры основано на взаимодействии газообразного аммиака и азотной кислоты. Реакция протекает по уравнению:



и сопровождается значительным выделением тепла. Величины теплоты нейтрализации при взаимодействии газообразного аммиака и чистой азотной кислоты колеблется между 34,2 и 35,6 ккал/г-моль.

Концентрация раствора аммиачной селитры, полученной в нейтрализационном аппарате (использователь тепла нейтрализации - ИТН) из 50-56 %-ной азотной кислоты должен иметь 72-81% NH_4NO_3 . Для раствора АС с такой концентрацией необходима глубокая выпарка, обеспечивающая получение расплава вплоть до концентрации 99,5% NH_4NO_3 , который в последующем приллируется в гранбашне с получением гранулированной аммиачной селитры. Выпарка раствора требует расход электрической энергии. Кроме того, в процессе упаривания образовавшегося раствора за счет тепла реакции при наличии большого избытка азотной кислоты повышается парциальное давление паров HNO_3 над раствором, и, следовательно, увеличиваются её потери с соковыми парами.

В этой связи представляет практический интерес получение термостабильной аммиачной селитры с добавкой бентонита на основе концентрированных растворов АС без стадии их глубокой выпарки, получаемых после аппарата ИТН.

2.1. Исследование процесса получения стабилизированных удобрений на основе концентрированных растворов аммиачной селитры и бентонитовой глины

Бентонит представляет собой сложный минерал, состав которого определяется содержанием в глине монтмориллонита, имеющего формулу

$\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \times n\text{H}_2\text{O}$, где кремний может замещаться различными катионами (алюминием, железом, цинком, магнием, кальцием, натрием, калием и др.). Монтмориллонит обладает слоистой кристаллической структурой, высокой дисперсностью и ярко выраженной способностью к адсорбции, обмену катионов и гидрофильностью.

Различаются два вида бентонитовых глин – кальциевые и натриевые, имеющие сложную структуру, причем для обоих видов она различна. Типичные кальциевые бентониты обладают большими значениями порового пространства по сравнению с натриевыми образцами [90], поэтому для последних, характерна менее выраженная способность к набуханию, а сам процесс замедлен [91]. Значит, максимальная влага набухания у естественных бентонитов, содержащих преимущественно двухвалентные ионы в обменном комплексе, всегда больше, чем у натриевых природных образцов, что хорошо согласуется с данными по гидрофильности катионозамещенных бентонитов. Кроме того, если бентониты содержат больше двухвалентных обменных катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , они имеют большее количество активных центров на поверхности частиц, по которым осуществляется связь дисперсной фазы с дисперсной средой. Если же в составе обменных катионов преобладают одновалентные металлы, главным образом Na-ионы, то у них проявляется в меньшей степени сорбционная активность поверхности. В связи с этим природные кальциевые бентониты являются лучшими сорбентами по сравнению натриевыми, и отличаются малой каталитической активностью и термической устойчивостью.

В работе использовались бентониты Майского (Ташкент. обл.) и Дехканабадского (Кашкадарьин. обл.) месторождений, составы которых приведены в табл. 2.1.

Сначала бентонит размалывали до размера частиц 40 мкм и высушивали. Для лабораторных опытов использовали гранулированную аммиачную селитру производства ОАО «Максам-Чирчик» с содержанием азота 34,5 %.

Химический состав бентонитовой глины

Месторождение	Содержание компонентов, масс. %										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	CO ₂
Майское (Ташкент. обл.)	53,1	0,85	19,22	7,69	2,92	1,54	0,61	2,51	0,12	< 0,1	< 0,2
Дехканабадское (Кашкадарьин. обл.)	56,17	0,77	17,43	6,47	0,91	0,98	1,92	2,77	0,35	1,04	2,97

Для определения химического состава полученных образцов удобрений проводили анализы согласно методике [92].

Определение общего азота. В колбу для отгонки помещают 3 г порошка сплава Дебарда и навеску удобрения, содержащую 10-60 мг общего азота, взвешенную с точностью до 0,0002 г. Приливают 150 мл дистиллированной воды и перемешивают для лучшего растворения навески. Затем быстро приливают 50 мл 40%-ного раствора едкого натра. Колбу плотно закрывают резиновой пробкой, в которую вставлен каплеуловитель с отводной трубкой. Раствор в колбе нагревают до кипения.

Для поглощения аммиака в приемник наливают из бюретки 50 мл 0,1н. раствора серной кислоты и столько дистиллированной воды, чтобы трубка с шариковым расширителем была погружена в кислоту на 5-10 мм. Для полной отгонки аммиака обычно достаточно перегнать половину всей жидкости, на что требуется 1-2 часа. Перед прекращением отгонки трубку с шариковым расширителем поднимают над жидкостью и в таком положении оставляют её на 1-1,5 минуты для того, чтобы внутренние стенки трубки обмылись дистиллятом. Наружные стенки трубки обмывают водой. После этого проверяют полноту отгонки при помощи лакмусовой бумаги или пробой с реактивом Несслера. Во втором случае к небольшому объему дистиллята в

пробирке добавляют несколько капель реактива, исчезновение желтой окраски раствора указывает на полноту отгонки.

Нагревание прекращают, трубку отъединяют от холодильника и промывают водой. К раствору в приемнике добавляют 4-5 капель индикатора и титруют избыток серной кислоты 0,1 н. раствором едкого натра до перехода фиолетовой окраски раствора в зеленую. Ежедневно проводят холостой опыт в условиях анализа.

Содержание азота (x) в процентах вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(a - b) \cdot 0,0014 \cdot 100}{g}$$

где, а - объем точно 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование в холостом опыте, мл; в - объем точно 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование избытка кислоты в образце, мл; 0,0014 - титр точно 0,1 н. раствора H₂SO₄ по азоту, г/мл; g - навеска образца, г.

Определение содержания CaO и MgO осуществляли объемным комплексометрическим методом: титрованием 0,05 н раствором трилона Б в присутствии индикаторов флуорексон и хром темно-синий.

Анализ на Al₂O₃ и Fe₂O₃ проводили согласно методике также комплексометрическим методом. Содержание двуокиси углерода в бентонитах было определено объемным методом разложением карбонатов разбавленной соляной кислотой.

Содержание SO₃²⁻-ион определяли весовым методом - осаждением в виде сульфата бария.

Определение K₂O в образцах было проведено весовым тетрафенилборатным, а Na₂O пламеннофотометрическими методами.

Содержание нерастворимого остатка определено весовым методом с применением царской водки.

Измерение величины pH 10 %-ных водных суспензий удобрений осуществляли в лабораторном иономере И-130М с электродной системой из электродов ЭСЛ 63-07, ЭВЛ-1МЗ.1 и ТКА-7 с точностью до 0,05 единиц pH.

Опыты по получению термостабильной аммиачной селитры проводили в термостатированном цилиндрическом реакторе объемом 200 мл, снабженном лопастной мешалкой. В термостат заливался глицерин. Готовились растворы нитрата аммония 70 и 80 %-ной концентрации путём растворения гранулированной АС в воде.

В начале опыта в стеклянный реактор загружали раствор АС, и после достижения температуры 100⁰С постепенно дозировали бентонит в таком количестве, чтобы конечный продукт имел соотношение АС : Бентонит = 100 : 5-40. Время взаимодействия составляло 30 мин при заданной температуре. По истечении этого времени полученную пульпу высушивали при температуре 110⁰С и анализировали.

Химический состав образцов удобрений приведены в табл. 2.2 и 2.3, из которых видно, что чем больше добавки вводится в концентрированный раствор аммиачной селитры, тем меньше содержание азота в продуктах. А содержание SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, K₂O, SO₃, Na₂O возрастает. Например, для Майского бентонита в случае использования 70 %-ного раствора аммиачной селитры, с увеличением массовой доли бентонита от 2,5 до 20 по отношению 71,43 весовых частей раствора АС происходит снижение азота в продуктах от 32,82 до 24,59%, а при 80 %-ном растворе и 62,5 весовых частей раствора АС от 32,83 до 24,61% соответственно.

При этом в изучаемых соотношения АС : Бентонит и концентрации АС 10 %-ные суспензии продукта имеют рН с добавкой Майского месторождения - от 5,53 до 6,21 и с добавкой Дехканабадского месторождения - от 5,50 до 6,16.

Основываясь на то, что аммиачная селитра с добавкой до содержания в ней азота 28%, является уже не взрывоопасной, мы имеем такие продукты АС с использованием бентонитов в количестве 12,5 г как для 71,43г 70 %-ного раствора, так и 62,5г 80 %-ного раствора селитры.

Таким образом, преимуществом использования в качестве добавки бентонита заключается не только в обеспечении термической стабильности

Таблица 2.2

**Химический состав удобрений, полученных введением в раствор аммиачной селитры бентонитовой глины
Майского месторождения**

Количество раствора аммиачной селитры, г	Количество бентонита, г	N, %	pH 10 %-ного раствора	CaO, %	Al ₂ O ₃ , %	Fe ₂ O ₃ , %	MgO, %	SiO ₂ , %	P ₂ O ₅ , %	K ₂ O, %	Na ₂ O, %
Концентрация раствора аммиачной селитры – 70 %											
71,43	2,5	32,82	5,54	0,07	0,92	0,37	0,14	2,53	0,01	0,12	0,03
	5,0	31,31	5,65	0,14	1,75	0,70	0,27	4,83	0,01	0,23	0,06
	7,5	29,94	5,74	0,20	2,51	1,00	0,38	6,93	0,02	0,33	0,08
	10,0	28,70	5,80	0,26	3,20	1,28	0,49	8,85	0,02	0,42	0,10
	12,5	27,55	5,86	0,31	3,84	1,54	0,58	10,62	0,02	0,50	0,12
	15,0	26,48	5,91	0,36	4,44	1,77	0,67	12,25	0,03	0,58	0,14
	17,5	25,51	6,08	0,40	4,98	1,99	0,76	13,77	0,03	0,65	0,16
	20,0	24,59	6,21	0,51	6,41	2,56	0,97	17,70	0,04	0,84	0,20
Концентрация раствора аммиачной селитры – 80 %											
62,5	2,5	32,83	5,53	0,07	0,91	0,36	0,14	2,52	0,01	0,12	0,03
	5,0	31,32	5,64	0,13	1,76	0,70	0,26	4,84	0,01	0,22	0,06
	7,5	29,96	5,72	0,21	2,52	1,01	0,37	6,94	0,02	0,34	0,08
	10,0	28,71	5,79	0,26	3,19	1,27	0,48	8,86	0,02	0,41	0,10
	12,5	27,56	5,83	0,30	3,83	1,53	0,57	10,61	0,02	0,49	0,12
	15,0	26,50	5,88	0,36	4,45	1,76	0,68	12,24	0,03	0,57	0,14
	17,5	25,52	5,95	0,41	4,98	1,99	0,75	13,75	0,03	0,65	0,16
	20,0	24,61	6,15	0,51	6,40	2,57	0,98	17,71	0,04	0,84	0,20

Таблица 2.3

**Химический состав удобрений, полученных введением в раствор аммиачной селитры бентонитовой глины
Дехканабадского месторождения**

Количество раствора аммиачной селитры, г	Количество бентонита, г	N, %	pH 10 %-ного раствора	CaO, %	Al ₂ O ₃ , %	Fe ₂ O ₃ , %	MgO, %	SiO ₂ , %	P ₂ O ₅ , %	K ₂ O, %	Na ₂ O, %
Концентрация раствора аммиачной селитры – 70 %											
71,43	2,5	32,88	5,50	0,05	0,83	0,31	0,04	2,67	0,02	0,13	0,09
	5,0	31,35	5,65	0,09	1,58	0,59	0,08	5,11	0,03	0,25	0,17
	7,5	29,96	5,73	0,13	2,27	0,84	0,12	7,33	0,05	0,36	0,25
	10,0	28,77	5,76	0,16	2,91	1,08	0,15	9,36	0,06	0,46	0,32
	12,5	27,59	5,84	0,20	3,49	1,29	0,18	11,23	0,07	0,55	0,38
	15,0	26,51	5,91	0,23	4,02	1,49	0,21	12,96	0,08	0,64	0,44
	17,5	25,58	6,01	0,25	4,52	1,68	0,24	14,56	0,09	0,72	0,50
	20,0	24,64	6,14	0,33	5,81	2,16	0,30	18,72	0,12	0,92	0,64
Концентрация раствора аммиачной селитры – 80 %											
62,5	2,5	32,91	5,51	0,05	0,82	0,31	0,04	2,66	0,02	0,12	0,09
	5,0	31,37	5,66	0,09	1,56	0,58	0,08	5,11	0,03	0,25	0,16
	7,5	29,97	5,72	0,14	2,25	0,83	0,12	7,33	0,05	0,36	0,24
	10,0	28,76	5,76	0,17	2,90	1,07	0,14	9,36	0,06	0,46	0,31
	12,5	27,61	5,86	0,20	3,48	1,28	0,18	11,23	0,07	0,54	0,37
	15,0	26,52	5,90	0,22	4,00	1,49	0,21	12,96	0,08	0,64	0,43
	17,5	25,57	6,02	0,24	4,50	1,68	0,24	14,56	0,09	0,71	0,50
	20,0	24,6	6,16	0,32	5,80	2,15	0,30	18,72	0,12	0,90	0,63

аммиачной селитры, но и в обогащении её состава ряд микро- и макроэлементами, таких необходимых для питания растений. Состав аммиачной селитры будет обогащаться такими ценнейшими микро- и макроэлементами, магний, кальций, сера, калий (до 1%), железа, алюминия и др., которые способствуют значительному повышению урожайности сельскохозяйственных культур.

2.2. Реологические свойства растворов аммиачной селитры с добавкой бентонитовой глины

Реологические свойства пульп, получаемых при смешении плава селитры с бентонитом, является основными технологическими параметрами, которые определяют возможность их переработки в гранулированные удобрения. В связи с этим были изучены плотность и вязкость плавов при вышеприведенных соотношениях селитра : бентонит в интервале температур 80-120°C.

Плотность бентонитно-нитратных пульп измеряли с помощью универсального пикнометра емкостью 25 мм с капиллярной пробкой на шлифе, а вязкость с помощью стеклянного капиллярного вискозиметра ВПЖ-2 с диаметром 1,16 мм, которые помещались в термостат, залитый глицерином.

Для этого сначала готовились пульпы путем смешения 70 и 80 %-ного растворов аммиачной селитры с различными количествами бентонитовой глины в термостатированном цилиндрическом реакторе, снабженном лопастной мешалкой. Процесс смешения проводился в течение 30 мин при 100°C. После этого определялась плотность и вязкость пульп.

Результаты приведены в табл. 2.4-2.5.

Результаты опытов (табл. 2.4) показывают, что с увеличением температуры как плотность, так и вязкость снижаются, а с увеличением

Таблица 2.4

**Реологические свойства раствора аммиачной селитры с добавкой бентонитовой глины
Майского месторождения**

Количество раствора АС, гр	Количество БГ, гр	Темп-ра кристаллизации, °С	N, %	Плотность при температурах (°С), г/см ³					Вязкость при температурах (°С), спз				
				80	90	100	110	120	80	90	100	110	120
Концентрация раствора аммиачной селитры – 70 %													
71,43	0	30,0	34,5	1,296	1,290	1,285	1,279	*	1,25	1,11	1,02	0,94	*
	2,5	76	32,82	1,412	1,431	1,426	1,413	1,401	4,93	4,19	3,85	3,57	3,19
	5,0	72	31,31	1,451	1,444	1,431	1,422	1,413	5,46	4,79	4,37	3,95	3,67
	7,5	68	29,94	1,455	1,448	1,441	1,431	1,424	5,94	5,40	4,92	4,33	4,14
	10,0	64	28,70	1,494	1,488	1,471	1,461	1,450	7,22	6,59	6,07	5,40	4,87
	12,5	60	27,55	1,518	1,506	1,497	1,479	1,470	8,29	7,59	6,89	6,21	5,76
	15,0	58	26,48	1,535	1,523	1,510	1,500	1,489	9,35	8,58	7,70	6,98	6,65
	17,5	50	25,51	1,565	1,554	1,543	1,532	1,521	14,72	14,04	12,17	11,43	11,06
	20,0	46	24,59	1,595	1,584	1,575	1,566	1,558	20,09	19,49	16,63	15,87	15,17
Концентрация раствора аммиачной селитры – 80 %													
62,5	0	57,5	34,5	1,356	1,348	1,342	1,336	1,330	2,04	1,83	1,65	1,50	1,41
	2,5	84	32,83	1,511	1,496	1,478	1,465	1,455	6,85	5,63	4,57	4,22	3,81
	5,0	80	31,32	1,520	1,511	1,498	1,482	1,468	7,82	5,96	5,07	4,56	4,27
	7,5	78	29,96	1,537	1,528	1,511	1,502	1,489	8,76	7,95	6,95	6,31	5,99
	10,0	76	28,71	1,552	1,543	1,530	1,518	1,509	9,52	8,86	8,02	7,55	6,41
	12,5	70	27,56	1,571	1,559	1,548	1,538	1,527	10,87	9,31	8,96	8,31	7,27
	15,0	66	26,50	1,593	1,577	1,566	1,552	1,548	13,21	11,05	10,11	9,22	8,15
	17,5	62	25,52	1,608	1,598	1,584	1,569	1,551	18,61	15,01	14,48	13,35	11,82

* - При данных температурах пульпа кипит, ** - При данных температурах пульпа застывает

Таблица 2.5

**Реологические свойства раствора аммиачной селитры с добавкой бентонитовой глины
Дехканабадского месторождения**

Количество раствора АС, гр	Количество БГ, гр	N, %	Плотность при температурах (°C), г/см ³					Вязкость при температурах (°C), спз				
			80	90	100	110	120	80	90	100	110	120
Концентрация раствора аммиачной селитры – 70 %												
71,43	0	34,5	1,296	1,290	1,285	1,279	*	1,25	1,11	1,02	0,94	*
	2,5	32,88	1,435	1,429	1,421	1,416	1,408	3,39	3,18	3,01	2,92	2,81
	5,0	31,35	1,449	1,438	1,430	1,423	1,412	3,96	3,70	3,44	3,21	3,03
	7,5	29,96	1,457	1,453	1,437	1,428	1,419	4,14	3,82	3,58	3,40	3,24
	10,0	28,77	1,465	1,457	1,446	1,433	1,425	4,31	3,95	3,65	3,52	3,44
	12,5	27,59	1,480	1,468	1,455	1,445	1,436	4,76	4,37	4,11	4,03	3,77
	15,0	26,51	1,502	1,489	1,472	1,467	1,454	5,18	4,81	4,49	4,31	4,08
	17,5	25,58	1,535	1,521	1,508	1,494	1,482	5,75	5,41	5,22	5,04	4,86
	20,0	24,64	1,578	1,563	1,548	1,533	1,519	6,86	6,59	6,42	6,26	5,97
Концентрация раствора аммиачной селитры – 80 %												
62,5	0	34,5	1,356	1,348	1,342	1,336	1,330	2,04	1,83	1,65	1,50	1,41
	2,5	32,91	**	1,549	1,538	1,526	1,510	**	5,83	5,17	4,66	4,37
	5,0	31,37	**	1,578	1,554	1,530	1,521	**	8,65	6,26	5,87	5,41
	7,5	29,97	**	1,586	1,568	1,554	1,548	**	17,82	8,81	7,14	6,05
	10,0	28,76	**	**	1,584	1,571	1,562	**	24,23	9,17	8,28	6,94
	12,5	27,61	**	**	1,593	1,580	1,570	**	**	10,44	9,62	8,82
	15,0	26,52	**	**	1,621	1,610	1,598	**	**	12,13	11,36	10,67
	17,5	25,57	**	**	1,656	1,643	1,631	**	**	13,18	12,31	11,05
	20,0	24,6	**	**	1,670	1,664	1,655	**	**	15,39	13,88	12,92

* - При данных температурах пульпа кипит, ** - При данных температурах пульпа застывает

массовой доли добавки бентонита – наоборот увеличиваются. Увеличение температуры от 80 до 120°C в зависимости от количества бентонитовой добавки и концентрации раствора способствуют снижению плотности пульп для Майского месторождения в среднем в 1.02-1.03 раза. А вязкость бентонитно-нитратных пульп, в зависимости от количества бентонитовой глины с повышением температуры от 80 до 120°C, снижается в среднем от 1.33 до 1.55 и от 1.34 до 1.45 раза соответственно для используемых растворов с концентрацией 70 и 80 %.

Как видно из табл. 2.4. при температуре 100°C, при которой смешивается бентонитовая глина с растворами нитрата аммония концентрацией от 70 до 80%, полученные пульпы жидкотекучи и значения их плотности и вязкости не являются лимитирующими факторами для транспортировки, перекачки пульп и их распыления через форсунку в барабанный гранулятор. При изучаемых соотношениях раствор АС : Бентонит, концентрациях АС и температурах они жидкотекучи. Их плотность и вязкость находятся в пределах 1,279-1,621 г/см³ и 0,94-21,44 сПз.

Аналогичную картину мы наблюдаем и при использовании в качестве добавки бентонита Дехканабадского месторождения.

Результаты проведённых исследований показывают, что пульпы, полученные на основе концентрированных растворов нитрата аммония и бентонитов различных месторождений, обладают весьма хорошей текучестью, что создаёт благоприятные условия для транспортировки и переработки их в гранулированные термостабильные удобрения без особых технологических трудностей в существующих промышленных барабанно-сушильных аппаратах.

Из таблицы также видно, что бентонитовая добавка резко повышает температуру кристаллизации раствора аммиачной селитры. Так, температура кристаллизации 70 %-ного раствора аммиачной селитры составляет 30°C, а добавка в него 2,5 г бентонита повышает этот показатель до 76°C. К нашему удивлению, дальнейшее увеличение количества бентонита снижает

температуру кристаллизации аммиачной селитры до 46°C. При переработке пульп, полученные на основе раствора аммиачной селитры и бентонита в гранулированные удобрения лимитирующим фактором является температура, при которой пульпа начинает кристаллизоваться. Это наблюдается в пульпах, полученных на основе Дехканабадского бентонита и 80 %-ного раствора АС. Так, при концентрации раствора нитрата аммония 80%, пульпа закристаллизовывается уже при температуре 90°C при содержании в пульпе 12,5-20 г бентонита. Однако при температурах 100°C пульпы легкотекучи.

2.3. Прочность гранул аммиачной селитры с добавкой бентонитовой глины

Прочность гранул удобрений имеет большое практическое значение, так как наряду с другими физико-механическими свойствами определяет возможность их длительного хранения. Это свойство самыми общими закономерностями связано с составом удобрения, его строением из элементарных частиц и характером молекулярных взаимодействий между этими частицами. Общеизвестно, что прочность гранул удобрений находится в прямой зависимости от влажности и пористости продукта. Бентонитовые добавки обладают определённой способностью связывать остаточную влагу в АС, кроме того, они влияют на структуру её кристаллов.

Измерение прочности гранул производилось по методике [93] на приборе МИП-10-1. По шкале прибора измеряли силу (кг), при которой разрушались гранулы. Статическую прочность гранул (кг/гранул) вычисляли по формуле:

$$X = \frac{P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_{20}}{20}$$

где $P_1, P_2, P_3, \dots, P_{20}$ – усилия раздавливания гранул (кг).

Статическую прочность гранул Y (кгс/см²) вычисляли по формуле:

$$Y = \frac{\sum_{i=1}^{i=20} P_i}{20 \cdot S} = \frac{\sum_{i=1}^{i=20} P_i}{20 \frac{\pi d_{cp}^2}{4}} = 0,063 \frac{\sum_{i=1}^{i=20} P_i}{d_{cp}^2}$$

где, P_i - сила, необходимая для разрушения одной гранулы (кгс);

S - площадь поперечного сечения гранулы, см²;

d_{cp} - средний диаметр гранул, см.

Для представления результатов испытаний в МПа полученные по вышеуказанной формуле величины делили на 10,2. Значения прочности гранул определяли для образцов удобрений с различной добавкой бентонита и соотношении раствор АС : Бентонит для фракций с диаметром гранул 2-3 мм. Для сравнения была замерена прочность гранул чистой аммиачной селитры.

Гранулирование продуктов осуществляли следующим образом. После перемешивания исходных компонентов, полученные пульпы выливали в фарфоровую чашку и интенсивно размешивали стеклянной палочкой. По мере остывания образовывались твердые частицы округлой формы. Масса этих частиц высушивалась, охлаждалась, а затем рассеивалась по размерам.

Результаты измерений представлены в таблицах 2.6-2.7 и на рис. 2.1.

Данные таблиц показывают, что увеличение количества бентонита способствует повышению прочности гранул удобрений. Например, при концентрации раствора АС равной 70% (табл. 2.6), увеличение Майской бентонитовой добавки от 2,5 до 20 позволяют повысить прочность гранул от 2,65 до 8,08 МПа. Увеличение концентрации раствора АС практически не оказывает влияние на прочность гранул. Наибольший эффект – увеличение прочности гранул – 7,98 и 8,08 МПа дает удобрение с добавкой 20 г бентонита на 71,43 г 70 %-ного раствора АС и 62,5 г 80 %-ного раствора АС.

Такая прочность гранул свидетельствует об уменьшении пористости и внутренней удельной поверхности селитры, что приводит к снижению её детонационной способности.

Таблица 2.6

Прочность гранул удобрений, полученных введением в раствор нитрата аммония бентонитовой глины Майского месторождения

Количество раствора АС, г	Количество бентонита, г	N, %	Содержание влаги в продукте, %	Прочность гранул		
				кг/гранулу	кгс/см ²	МПа
Концентрация раствора аммиачной селитры – 70 %						
71.43	2.5	32.86	0.83	1.34	27,01	2.65
	5.0	31.36	0.88	2.14	43.14	4.23
	7.5	30.01	0.97	2,56	51,61	5.06
	10.0	28.75	1.10	3,09	62,29	6,11
	12.5	27.60	1.16	3.69	74,39	7,29
	15.0	26.54	1.25	3.76	75.80	7.43
	17.5	25.56	1.34	3.87	78.02	7.65
	20.0	24.64	1.45	4.09	82.45	8.08
Концентрация раствора аммиачной селитры – 80 %						
62.5	2.5	32.82	0.80	1.27	25,60	2.51
	5.0	31.38	0.89	2.08	41.93	4.11
	7.5	30.02	0.99	2,48	50,00	4.90
	10.0	28.77	1.12	2,98	60,08	5.89
	12.5	27.62	1.16	3,56	71,77	7.04
	15.0	26.56	1.25	3,76	75,80	7.43
	17.5	25.54	1.30	3.84	77,41	7.59
	20.0	24.61	1.39	4.04	81.45	7.98

При концентрации АС – 70% и массовых соотношениях раствор АС : Бентонит = 71,43 : 10÷20 получают продукты, содержащие 24,64-28,75% N и они имеющие прочности гранул 6,11-8,08 МПа. Такая прочность гранул свидетельствует об уменьшении пористости и внутренней удельной поверхности селитры, что приводит к снижению детонационной способности селитры.

В случае применения бентонита Дехканабадского месторождения наблюдается наименьшие прочности гранул.

Таблица 2.7

Прочность гранул удобрений, полученных введением в раствор нитрата аммония бентонитовой глины Дехканабадского месторождения

Количество раствора аммиачной селитры, г	Количество добавки бентонита, г	N, %	Содержание влаги в продукте, %	Прочность гранул		
				кг/гранулу	кгс/см ²	МПа
Концентрация раствора аммиачной селитры – 70 %						
71.43	2.5	32,88	0,81	1,27	25,61	2,51
	5.0	31,35	0,88	1,65	33,26	3,26
	7.5	29,96	0,96	1,93	38,91	3,81
	10.0	28,77	1,09	2,18	43,95	4,31
	12.5	27,59	1,15	2,55	51,41	5,04
	15.0	26,51	1,23	2,72	54,84	5,38
	17.5	25,58	1,31	2,90	58,46	5,73
	20.0	24,64	1,40	3,08	62,09	6,09
Концентрация раствора аммиачной селитры – 80 %						
62.5	2.5	32,91	0,78	1,25	25,20	2,47
	5.0	31,37	0,85	1,62	32,66	3,20
	7.5	29,97	0,93	1,89	38,10	3,74
	10.0	28,76	1,08	2,15	43,34	4,25
	12.5	27,61	1,13	2,49	50,20	4,92
	15.0	26,52	1,22	2,69	54,23	5,32
	17.5	25,57	1,28	2,87	57,86	5,67
	20.0	24,6	1,36	3,05	61,49	6,03

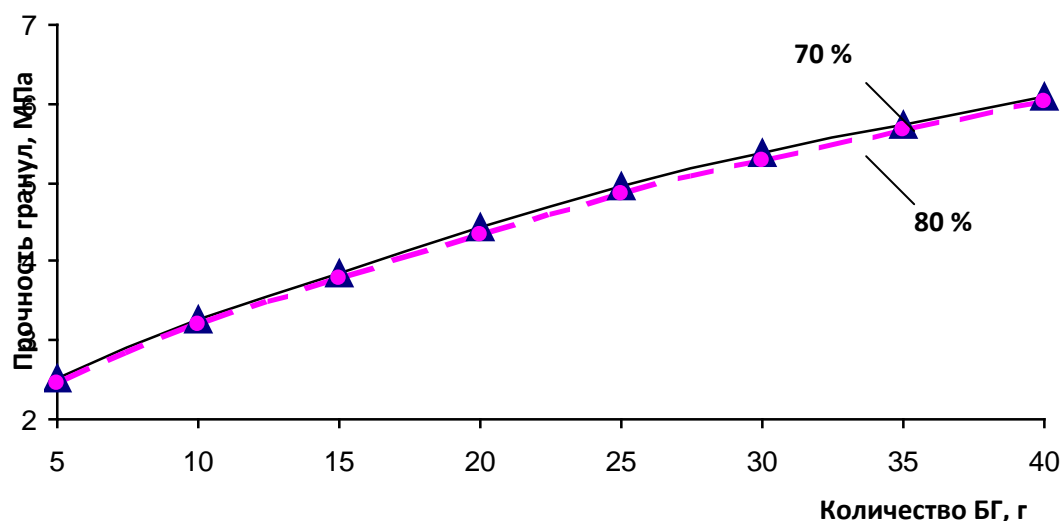


Рис. 2.1. Зависимость прочности гранул удобрений полученных на основе концентрированных растворов АС с добавками бентонитовой глины Дехканабадского месторождения.

Глава 3. СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПЛАВА АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ И БЕНТОНитОВОЙ ГЛИНЫ

3.1. Изучение процесса получения стабилизированного удобрения на основе плава аммиачной селитры и бентонитовой глины

Опыты по получению термостабильной аммиачной селитры проводили следующим образом. Аммиачную селитру расплавляли на электроплитке. В расплав селитры при 175°C вводили при перемешивании бентонит в таком количестве, чтобы весовое соотношение плава аммиачной селитры (АС) к добавке бентонита было равным 100 : (5-40). Температура путем подогрева поддерживалась постоянной. Плав выдерживали в течение 10-15 мин, после чего его переливали в гранулятор, представляющий собой металлический стакан с перфорированным дном, диаметр отверстий в котором равнялся 1,2 мм. Насосом в верхней части стакана создавалось давление для выдавливания расплава через отверстия в днище. Капли, падая с высоты 35 м, застывали и превращались в гранулы. Были определены прочность гранул удобрений.

Экспериментальные данные приведены в табл. 3.1 и 3.2.

Из таблиц видно, что добавление бентонита в плав аммиачной селитры естественно влияет на прочность её гранул. С увеличением количества добавки повышается прочность гранул. Так, при соотношении плава аммиачной селитры к добавке бентонита Майского месторождения 100 : 5 прочность гранул составляет 3,44 МПа, при 100 : 10 – 4,51 МПа, при 100 : 15 – 5,26 МПа, при 100 : 20 – 6,25 МПа, а при соотношении 100 : 40 – уже 8,14 МПа, против значения прочности гранул исходной аммиачной селитры производства ОАО «Максам-Чирчик» 1,6 МПа. Аналогичная картина наблюдалась и при использовании бентонита Дехканабадского месторождения.

Таблица 3.1

Прочность гранул удобрений, полученных введением в расплав нитрата аммония бентонитовой глины Майского месторождения

Количество плава, г	Количество добавки, г	N, %	Прочность гранул		
			кг/гранул	кгс/см ²	МПа
100	5	32,85	1,74	35,08	3,44
100	10	31,35	2,28	45,96	4,51
100	15	29,98	2,66	53,63	5,26
100	20	28,74	3,16	63,71	6,25
100	25	27,58	3,51	70,76	6,94
100	30	26,53	3,77	76,00	7,45
100	35	25,55	3,89	78,42	7,69
100	40	24,63	4,12	83,06	8,14
Исходная селитра		34,50	0,80	16,13	1,58

Таблица 3.2

Прочность гранул удобрений, полученных введением в расплав нитрата аммония бентонитовой глины Дехканабадского месторождения

Количество плава, г	Количество добавки, г	N, %	Прочность гранул		
			кг/гранулу	кгс/см ²	МПа
100	5	32,85	1,39	28,02	2,75
100	10	31,35	1,95	39,31	3,85
100	15	29,98	2,51	50,60	4,96
100	20	28,74	2,71	54,63	5,36
100	25	27,58	3,01	60,68	5,95
100	30	26,53	3,63	73,18	7,17
100	35	25,55	3,77	76,00	7,45
100	40	24,63	4,01	80,84	7,93

Предполагаемый механизм действия бентонита как добавки, повышающей прочность гранул аммиачной селитры и одновременно уменьшающей её слеживаемость, основан на создании множества центров кристаллизации, что ускоряет процесс кристаллизации и вызывает образование мелких кристаллов, которые делают гранулы более плотными и прочными. Кроме того, высокая гидрофильность бентонита позволяет предположить, что его частицы будут интенсивно поглощать влагу, содержащуюся в селитре, и тем самым удалять из гранул насыщенный маточный раствор, присутствие которого способствует разрушению и слеживанию гранул при хранении [89].

Чем выше прочность гранул, тем меньше их пористость, тем меньше дизельного топлива попадет внутрь гранул и тем в меньшей степени селитра будет детонировать.

Для невзрывоопасной селитры с содержанием азота 28% является оптимальным весовое соотношение плава аммиачной селитры к бентониту является 100 : 25. В случае использования Майского бентонита содержание азота в этом случае будет 27,58%, а прочность гранул – 6,94 МПа. Для Дехканабадской марки бентонита – содержание азота 27,58%, прочность гранул 5,95 МПа.

Далее нами были изучены реологические свойства (плотность, вязкость) плавов при вышеприведенных соотношениях селитра : бентонит в интервале температур 160-185°C. Для этого смесь получаемого продукта размалывалась. Полученный порошок вводился в пикнометр и вискозиметр, которые затем помещались в термостат, залитый глицерином. Температура в термостате поднималась до заданной величины. Порошок расплавлялся. Если уровень плава в пикнометре не достигал отметки, в него добавлялся порошок. А если превышал отметку, то избыток плава убирался ваткой. Плав выдерживался при заданной температуре 5-7 мин, потом производились замеры. Результаты приведены в табл. 3.3 и 3.4.

Таблица 3.3

**Реологические свойства плава удобрений, полученных введением в расплав аммиачной селитры
бентонитовой глины Майского месторождения**

Масс. соотн. АС:БГ	N, %	Плотность при температурах (°C), г/см ³						Вязкость при температурах (°C), спз					
		160	165	170	175	180	185	160	165	170	175	180	185
Аммиачная селитра	34,5	-	1,454	1,449	1,444	1,439	1,433	-	5,91	5,73	5,38	5,09	4,85
100:5	32,85	-	1,653	1,625	1,600	1,589	1,563	-	9,18	8,68	7,01	6,18	5,88
100:10	31,35	1,693	1,671	1,618	1,633	1,614	1,584	15,43	11,01	9,46	8,17	7,12	6,45
100:15	29,98	1,754	1,730	1,688	1,674	1,645	1,633	19,26	14,12	13,61	12,39	10,54	9,77
100:20	28,74	1,791	1,772	1,734	1,710	1,682	1,665	26,94	20,15	19,54	18,04	16,90	14,45
100:25	27,58	1,853	1,834	1,796	1,716	1,734	1,724	41,21	29,41	27,61	26,25	24,07	20,14
100:30	26,53	1,892	1,864	1,857	1,844	1,825	1,791	55,42	49,67	42,38	40,11	35,94	32,29
100:35	25,55	1,917	1,901	1,888	1,864	1,846	1,825	65,66	62,53	50,43	46,43	40,03	35,84
100:40	24,63	1,931	1,914	1,902	1,888	1,858	1,837	76,39	74,52	65,46	59,24	54,28	47,38

Таблица 3.4

**Реологические свойства плава удобрений, полученных введением в расплав аммиачной селитры
бentonитовой глины Дехканабадского месторождения**

Масс. соотн. АС:БГ	N, %	Плотность при температурах (°C), г/см ³						Вязкость при температурах (°C), спз					
		160	165	170	175	180	185	160	165	170	175	180	185
Аммиачная селитра	34,5	-	1,454	1,449	1,444	1,439	1,433	-	5,91	5,73	5,38	5,09	4,85
100:5	32,91	1,540	1,531	1,523	1,514	1,505	1,487	7,19	6,42	5,98	5,58	5,34	5,19
100:10	31,40	1,586	1,577	1,562	1,553	1,542	1,524	7,91	6,96	6,56	6,24	6,05	5,63
100:15	30,04	1,636	1,626	1,613	1,602	1,588	1,579	8,82	7,87	7,46	6,97	6,66	6,42
100:20	28,79	1,698	1,688	1,672	1,658	1,642	1,633	10,99	10,06	9,38	8,51	7,93	7,57
100:25	27,65	1,739	1,726	1,708	1,698	1,681	1,673	14,54	13,21	12,24	11,46	10,80	10,36
100:30	26,56	1,801	1,788	1,768	1,753	1,733	1,728	20,48	18,83	16,93	16,27	15,31	14,70
100:35	25,58	1,839	1,827	1,807	1,789	1,770	1,754	24,56	22,52	20,24	20,01	19,14	18,48
100:40	24,66	1,872	1,864	1,841	1,812	1,795	1,763	30,71	28,88	26,59	24,16	23,53	22,07

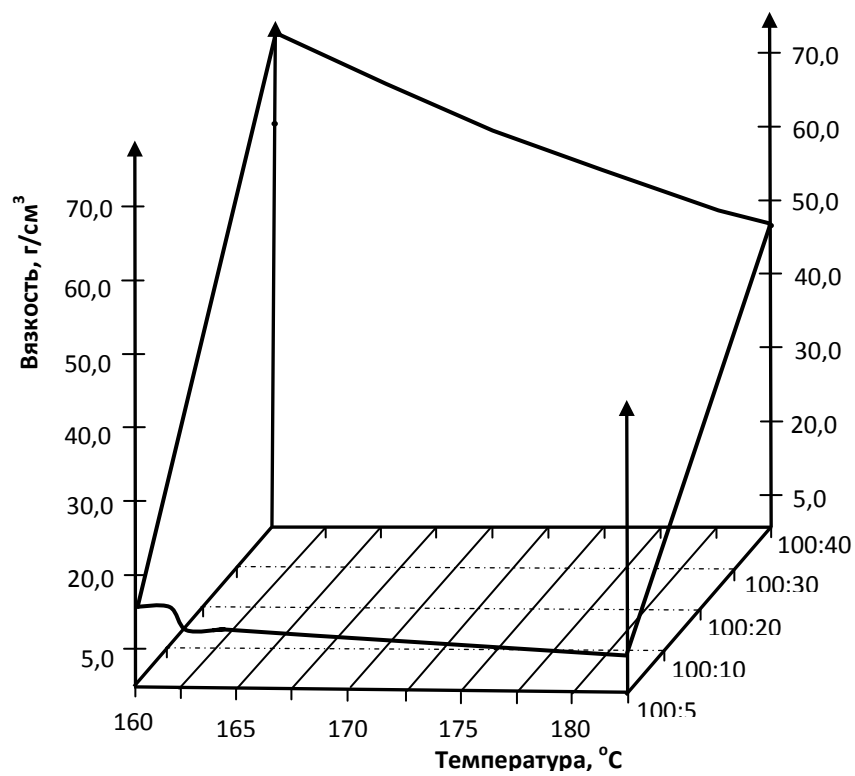
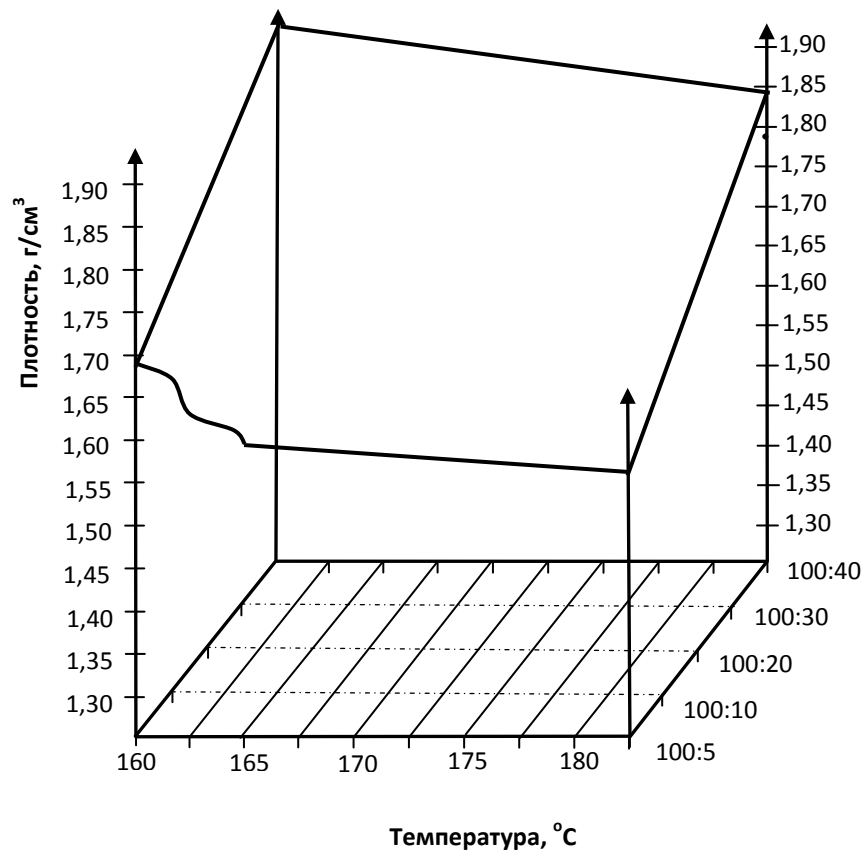


Рис. 3.1. Зависимость изменения вязкости от массового соотношения АС : бентонит и температуры (Майское месторождение)

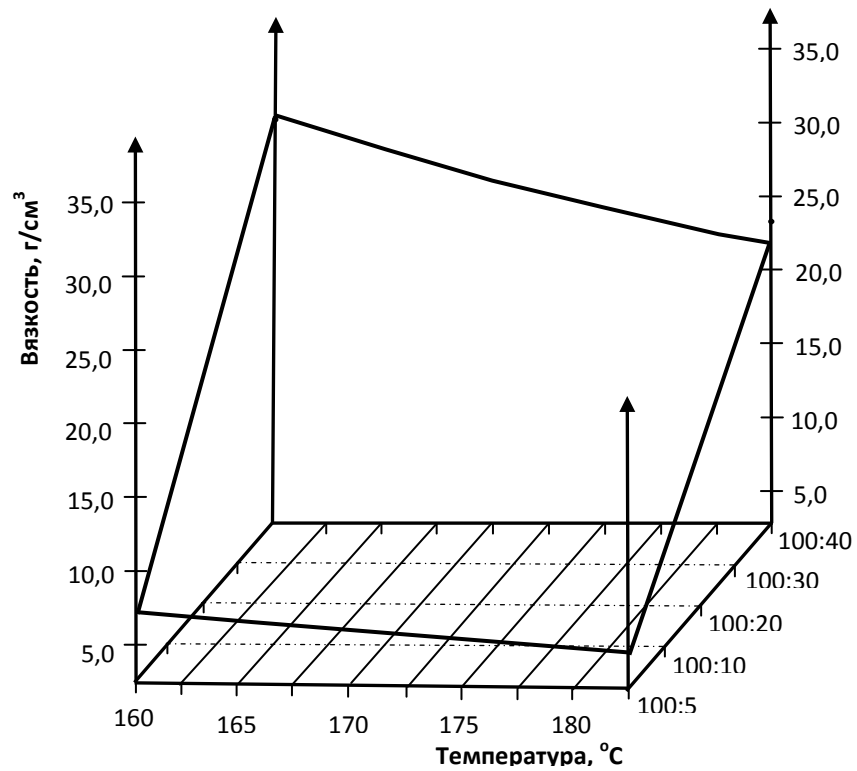
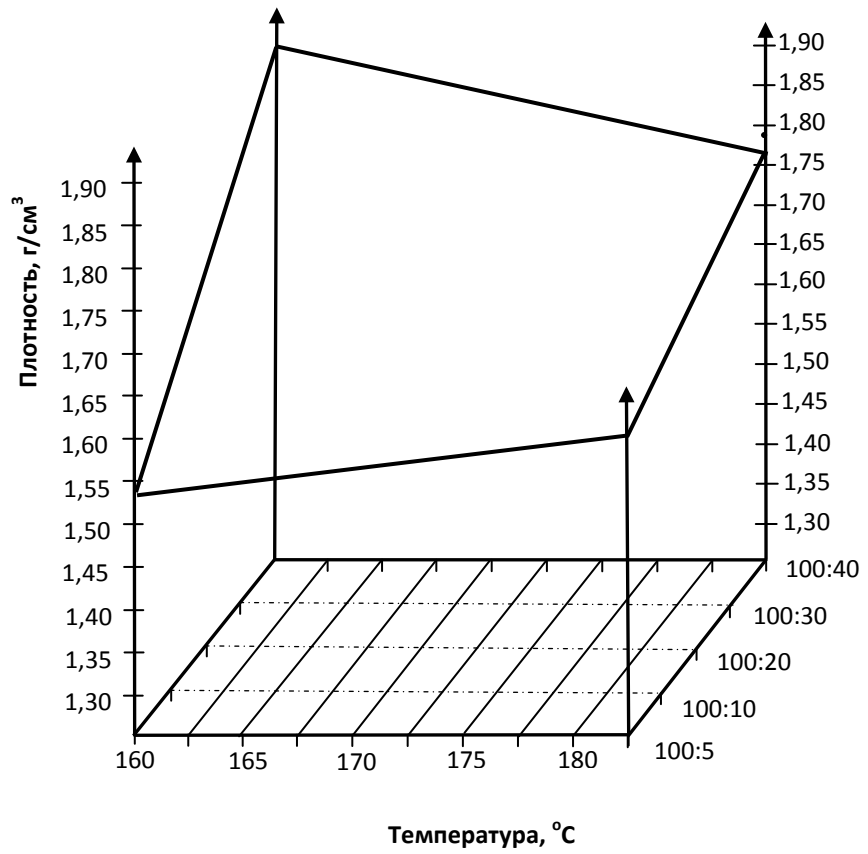


Рис. 3.2. Зависимость изменения вязкости от массового соотношения АС : глины и температуры (Дехканабадское месторождение)

Зависимость изменения плотности и вязкости пульп от температуры, концентрации раствора нитрата аммония и количества добавки бентонита изображены в виде объёмных диаграмм и приведены на рис. 3.1-3.2. Эти диаграммы позволяют быстро и с достаточной точностью определить искомое значение плотности и вязкости пульп при заданных значениях температуры и количества добавки фоссырья.

Из них видно, что чем больше бентонита в плаве селитры, тем выше значения его плотности и вязкости. Но в любом случае реологические свойства плава аммиачной селитры с добавкой бентонита при вышеуказанных соотношениях АС : Бентонит вполне приемлемы для перекачки плава и его гранулирования методом приллирования.

Таким образом, смешение плава аммиачной селитры с порошковидным бентонитом с последующим гранулированием пульпы в грануляционной башне позволяет получать высококачественные азотные удобрения со значительно большей взрывобезопасностью, чем аммиачная селитра.

В табл. 3.5 и 3.6 приведены составы продуктов, полученных на основе плава аммиачной селитры и бентонитов Майского и Дехканабадского месторождения. Составы удобрений сходны составам продуктов, полученных на основе концентрированных растворов нитрата аммония.

Таким образом, лабораторные опыты по изучению взаимодействия плава нитрата аммония с бентонитами показали принципиальную возможность получения термостабильной аммиачной селитры с достаточной прочностью гранул.

Таблица 3.5

**Химический состав продуктов, полученных введением в расплав аммиачной селитры
бентонитовой глины Майского месторождения**

Количество добавки, гр	Количество плава, гр	N, %	CaO _{общ} , %	Al ₂ O ₃ , %	Fe ₂ O ₃ , %	MgO, %	SiO ₂ , %	SO ₃ , %	K ₂ O, %	Na ₂ O, %
5	100	32,85	0,07	0,92	0,37	0,14	2,53	следы	0,12	0,03
10	100	31,35	0,14	1,75	0,70	0,27	4,83	0,01	0,23	0,06
15	100	29,98	0,20	2,51	1,00	0,38	6,93	0,01	0,33	0,08
20	100	28,74	0,26	3,20	1,28	0,49	8,85	0,02	0,42	0,10
25	100	27,58	0,31	3,84	1,54	0,58	10,62	0,02	0,50	0,12
30	100	26,53	0,36	4,44	1,77	0,67	12,25	0,02	0,58	0,14
35	100	25,55	0,40	4,98	1,99	0,76	13,77	0,03	0,65	0,16
40	100	24,63	0,51	6,41	2,56	0,97	17,70	0,03	0,84	0,20

Таблица 3.6

**Химический состав продуктов, полученных введением в расплав аммиачной селитры
бентонитовой глины Дехканабадского месторождения**

Количество добавки, гр	Количество плава, гр	N, %	CaO _{общ} , %	Al ₂ O ₃ , %	Fe ₂ O ₃ , %	MgO, %	SiO ₂ , %	SO ₃ , %	K ₂ O, %	Na ₂ O, %
5	100	32,91	0,05	0,83	0,31	0,04	2,67	0,02	0,13	0,09
10	100	31,40	0,09	1,58	0,59	0,08	5,11	0,03	0,25	0,17
15	100	30,04	0,13	2,27	0,84	0,12	7,33	0,05	0,36	0,25
20	100	28,79	0,16	2,91	1,08	0,15	9,36	0,06	0,46	0,32
25	100	27,65	0,20	3,49	1,29	0,18	11,23	0,07	0,55	0,38
30	100	26,56	0,23	4,02	1,49	0,21	12,96	0,08	0,64	0,44
35	100	25,58	0,25	4,52	1,68	0,24	14,56	0,09	0,72	0,50
40	100	24,66	0,33	5,81	2,16	0,30	18,72	0,12	0,92	0,64

3.2. Товарные свойства бентонитовой селитры

Под слеживаемостью обычно понимают свойство материала терять сыпучесть при транспортировании и хранении вследствие образования фазовых контактов сцепления между отдельными зернами. В наибольшей степени слеживаются гигроскопичные порошкообразные водорастворимые удобрения.

В лабораторных условиях слеживаемость определяется по прочности агломерата слежавшегося материала правильной формы, полученного при строго стандартных условиях испытаний в специальной пресс-форме ($t = 50^{\circ}\text{C}$, время выбирается для каждого вида удобрений, нагрузка – 2,8 кг).

Слеживаемость АС с добавкой бентонитовых глин определяли согласно экспресс-методу [94], суть которого заключался в следующем. Навеску АС с добавкой бентонита в количестве 40 г помещали в разъемную цилиндрическую пресс-форму, внутренний диаметр которой составлял 40 мм. Форму смыкали, устанавливали груз в килограммах, после чего ее устанавливали в термостат с температурой 60°C на 8 часов. По истечении заданного времени прессования груз снимали, освобождали кассету и выдерживали её в течение 2 часов при комнатной температуре. После охлаждения с кассеты снимали верхнюю панель, и образовавшийся брикет осторожно извлекали из пресс-формы. Брикет испытывали на разрушение с помощью прибора МИП-10-1.

Слеживаемость образцов X (в МПа) вычисляли по формуле:

$$X = P / S,$$

где, P – разрушающее усилие, Н (кгс);

S – площадь поперечного сечения образца (см^2).

Мы проверили, как изменяется степень слеживаемости аммиачной селитры, если добавить в её расплав бентонитов при соотношении АС : Бентонит = 100 : 20-25.

Результаты испытаний АС с добавкой бентонита показывают, что при использовании образца бентонита Майского месторождения с увеличением его количества от 100 : 20 до 100 : 25 слеживаемость аммиачной селитры повышается от 2,93 до 3,16 кг/см². В то же время слеживаемость АС с добавкой магнезита производства ОАО «Максам-Чирчик» составляет 4,64 кг/см². Значит, использование бентонитовой добавки приводит к значительному снижению слеживаемости АС. В случае применения Дехканабадского бентонита слеживаемость АС с увеличением добавки от 100 : 20 до 100 : 25 этот показатели составляет от 3,05 до 3,29.

3.3. Принципиальная технологическая схема производства стабилизированного удобрения на основе концентрированного раствора аммиачной селитры и бентонитовой глины

Процесс производства термостабильной аммиачной селитры на основе концентрированного раствора аммиачной селитры и бентонита состоит из нижеследующих стадий:

1. Нейтрализация азотной кислоты аммиаком;
2. Смешение концентрированного раствора аммиачной селитры с бентонитом;
3. Грануляция и сушка;
4. Упаковка и хранение готового продукта.

На основе результатов лабораторных условий была предложена принципиальная технологическая схема производства стабилизированной бентонитовой аммиачной селитры, приведенной на рис. 3.3. Согласно схеме, азотная кислота и газообразный аммиак при определенной пропорции поступают в аппарат ИТН (поз. 1), где получается раствор нитата аммония с концентрацией 76-82%. Из аппарата ИТН раствор подается в реактор-смеситель (поз. 2). Туда же одновременно из бункера (поз. 3) с помощью дозатора (поз. 4) подаётся Бентонит при соотношении раствор АС : Бентонит

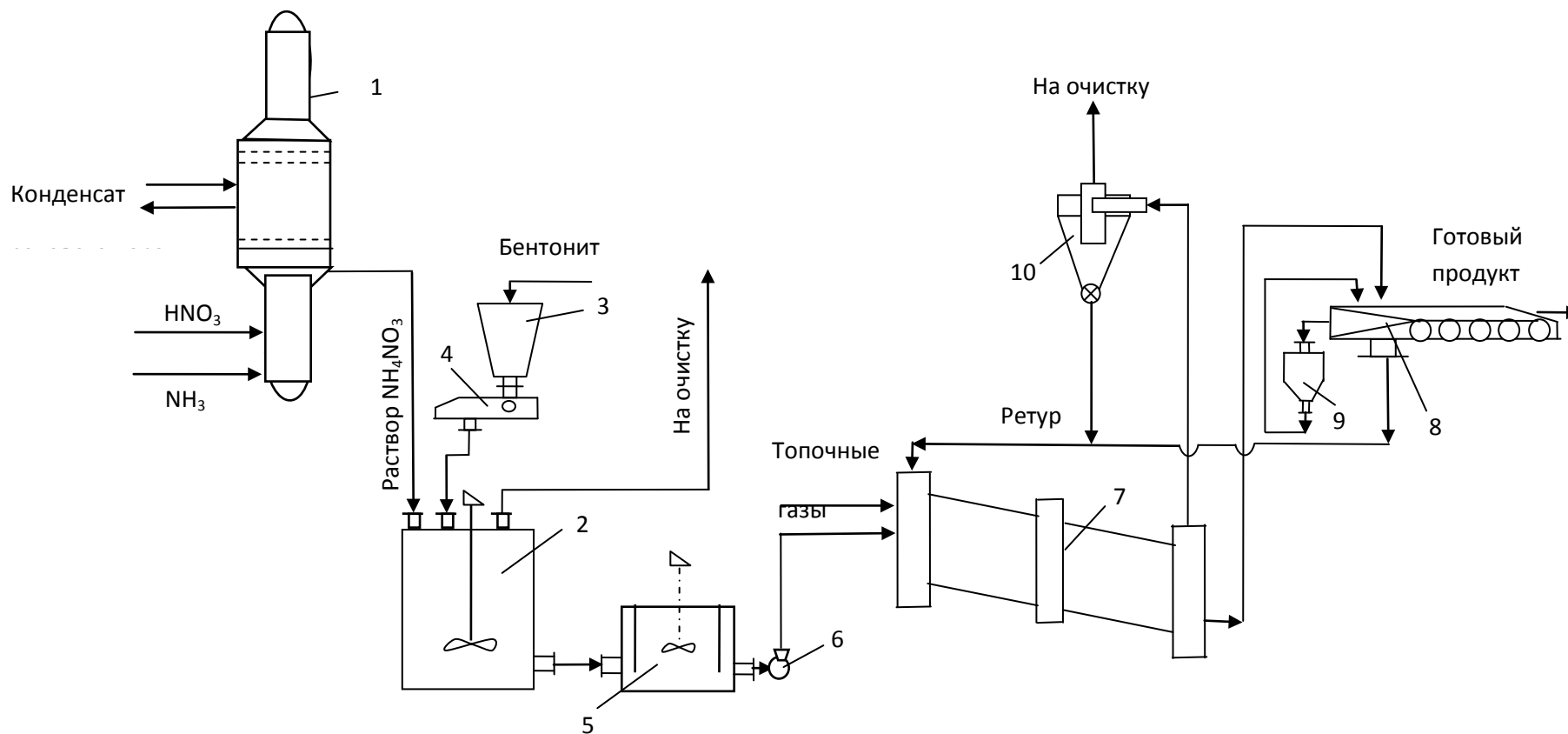


Рис. 3.3. Принципиальная технологическая схема процесса получения стабилизированной аммиачной селитры на основе её концентрированных растворов с добавкой бентонитовой глины.

1-аппарат ИТН; 2-реактор смеситель; 3-бункер для фоссырья; 4-шнековой дозатор; 5-сборник пульпы; 6-центробежный насос; 7-аппарат БГС; 8-классификатор; 9-дробилка; 10-циклон

= 100 : 20-25. При 100⁰С раствор перемешивается в течение 10-15 мин, затем направляется в сборник (поз. 5). Из сборника нитробентонитовая пульпа с помощью насоса (поз. 6) подается в аппарат БГС (барабанный гранулятор-сушилка) (поз. 7), где идет процесс грануляции пульпы и сушки. Гранулированный высушенный продукт далее поступает на классификатор (поз. 8) для отделения товарной фракции (1-5 мм) от мелких (менее 1 мм) и крупных (более 5 мм). Крупная фракция, направляется на дробилку (поз. 9), с последующим её просеиванием.. А фракция с размером частиц менее 1 мм и пыль из циклона (поз. 10) возвращается в БГС в качестве ретура. Готовый гранулированный продукт поступает на упаковку и далее на склад готовой продукции.

Выделяющиеся в процессе газы направляются на очистку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В литературе имеется указание на то, что аммиачная селитра, разубоженная добавками до содержания в ней азота 28%, является уже не взрывоопасной. Использование природных бентонитовых глин в качестве добавок к селитре можно считать перспективным.

Такое внимание к использованию бентонитовой добавки к селитре неслучайно, так как этот сырьевой материал является доступным, и тем более дешевым. Кстати говоря, на территории Узбекистана выявлено около 200 месторождений и проявлений бентонитовых глин с прогнозными запасами более 2 млрд. тонн.

Предполагаемый механизм действия бентонита как добавки, повышающей прочность гранул аммиачной селитры и одновременно уменьшающей её слеживаемость, основан на создании множества центров кристаллизации, что ускоряет процесс кристаллизации и вызывает образование мелких кристаллов, которые делают гранулы более плотными и прочными.

Бентонитовую добавку также можно считать весьма перспективной в плане обогащения состава аммиачной селитры ценнейшими микро- и макроэлементами, как цинк, медь, марганец, магний, кальций, калий и др., которые способствуют значительному повышению урожайности сельскохозяйственных культур.

Показано возможность гранулированных удобрений на основе концентрированных растворов (70 и 80%) АС и бентонита. Наибольшую прочность гранул – 8,08 МПа имеет удобрение при концентрации раствора АС - 70% и с добавкой 20 г бентонитовой глины Майского месторождения. При изучаемых соотношениях раствор АС : Бентонит значения плотностей и вязкостей пульпы с использованием 70 %-ного раствора АС показывают, что в интервале температур 90-120°C они обладают достаточно хорошей текучестью и не являются лимитирующими факторами для транспортировки,

перекачки и их распыления через форсунки в барабанный сушильный гранулятор.

При переработке пульп, полученные на основе раствора аммиачной селитры и бентонита в гранулированные удобрения лимитирующим фактором является температура, при которой пульпа начинает кристаллизоваться. Это наблюдается в пульпах, полученных на основе Дехканабадского бентонита и 80 %-ного раствора АС. Так, при концентрации раствора нитрата аммония 80%, пульпа закристаллизовывается уже при температуре 90°C при содержании в пульпе 12,5-20 г бентонита. Однако при температурах 100°C пульпы легкотекучи.

Для Майского бентонита в случае использования 70 %-ного раствора аммиачной селитры, с увеличением массовой доли бентонита от 2,5 до 20 по отношению 71,43 весовых частей раствора АС происходит снижение азота в продуктах от 32,82 до 24,59%, а при 80 %-ном растворе и 62,5 весовых частей раствора АС от 32,83 до 24,61% соответственно.

При этом в изучаемых соотношения АС : Бентонит и концентрации АС 10 %-ные суспензии продукта имеют рН с добавкой Майского месторождения - от 5,53 до 6,21 и с добавкой Дехканабадского месторождения - от 5,50 до 6,16.

Основываясь на то, что аммиачная селитра с добавкой до содержания в ней азота 28%, является уже не взрывоопасной, мы имеем такие продукты АС с использованием бентонитов в количестве 12,5 г как для 71,43г 70 %-ного раствора, так и 62,5г 80 %-ного раствора селитры.

Исследованием процесса взаимодействия плава АС с различными видами бентонитов в интервале массовых соотношений АС : Бентонит = 100 : (5-40) и при 175°C показана возможность получения термостабильной аммиачной селитры, обладающей высокой прочностью гранул.

Так, при соотношении плава аммиачной селитры к добавке бентонита Майского месторождения 100 : 5 прочность гранул составляет 3,44 МПа, при 100 : 10 – 4,51 МПа, при 100 : 15 – 5,26 МПа, при 100 : 20 – 6,25 МПа, а при

соотношении 100 : 40 – уже 8,14 МПа, против значения прочности гранул исходной аммиачной селитры производства ОАО «Максам-Чирчик» 1,6 МПа. Аналогичная картина наблюдалась и при использовании бентонита Дехканабадского месторождения.

Для невзрывоопасной селитры с содержанием азота 28% является, оптимальным весовое соотношение плава аммиачной селитры к бентониту является 100 : 25. В случае использования Майского бентонита содержание азота в этом случае будет 27,58%, а прочность гранул – 6,94 МПа. Для Дехканабадской марки бентонита – содержание азота 27,58%, прочность гранул 5,95 МПа.

Чем выше прочность гранул, тем меньше их пористость, тем меньше дизельного топлива попадет внутрь гранул и тем в меньшей степени селитра будет детонировать.

Составы продуктов, полученных на основе плава аммиачной селитры и бентонитов Майского и Дехканабадского месторождения сходны составам продуктов, полученных на основе концентрированных растворов нитрата аммония.

Слеживаемость продукта, полученного из плава АС с добавкой бентонита значительно ниже, чем чистая селитра с добавкой магнезита.

На основе проведенных исследований предложена принципиальная технологическая схема процесса получения бентонитовой селитры на основе концентрированного раствора АС.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аммиачная селитра: свойства, производство, применение / А.К.Чернышев, Б.В.Левин, А.В.Туголуков, А.А.Огарков, В.А.Ильин - М.: ЗАО «ИНФОХИМ», 2009. – 544 с.
2. Технология аммиачной селитры. / Под ред. проф. В.М.Олевского. – М.: Химия, 1978, 312 с.
3. Смирнов И.В. Пожарная безопасность при хранении аммиачной селитры. – М.: Россельхозиздат, 1984. – С. 32 – 33.
4. 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.
5. 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.
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. Патент № 2169720 Россия. Кл. С 05 В 7/00, С 05 G 1/06. Способ получения сложного азотно-фосфорного удобрения / В.А.Ильин, Н.П. Алешкин, Е.Н.Селин, Н.Е.Жаворонкова, З.П.Симбирева, О.Е.Василькова, О.Л.Глаголев, А.Ю.Соколов, В.П.Самсонов. – От 27.06.2001.
9. Патент № 2171795 Россия. Кл. С 05 В 7/00, С 05 С 1/00. Способ получения сложных азотно-фосфорных удобрений / В.А.Ильин, О.И.Патохин, Е.Н.Селин, Н.Е.Жаворонкова, З.П.Симбирева, О.Е.Василькова, О.Л.Глаголев, А.Ю.Соколов, В.П.Самсонов, В.Р.Аншелес,. – От 10.08.2001.

10. Патент № 2263652 Россия. Кл. С 05 G 1/06, С 05 С 1/02. Способ получения азотно-фосфорного удобрения / А.Н.Авраменко, С.М.Кононов, О.А.Широбоков, В.Н.Громотков, С.А.Сундиев, С.С.Костюченко, Е.Н.Контарева, О.А.Дмитриева. – Б.И. 2005, № 31.
11. Пак В.В., Пирманов Н.Н., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Беглов Б.М. Азотносерные удобрения на основе плава аммиачной селитры и фосфогипса // Химия и химическая технология. – 2011, № 2, с. 21-24.
12. Аманов С.Б. Технология получения стабилизированной аммиачной селитры на основе плава нитрата аммония и низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов и фосфогипса: дисс. магистра по специальности «Химическая технология неорганических веществ». – г.Ташкент: 2013. – 82 с.
13. Пак В.В., Пирманов Н.Н., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Беглов Б.М., Сейтназаров А.Р. Азотносерные удобрения на основе плава нитрата аммония и природного гипса // Химическая технология. Контроль и управление. – 2012, № 3, с. 5-8.
14. Нагатани М., Сейяма Т. Влияние предварительной термообработки и влажности на превращения нитрата аммония // Исследование некоторых свойств нитрата аммония / В сб. переводов. - М.: ГИАП (ОНТИ), 1969. – С. 119–143.
15. Новикова О.С., Людковская Б.Г., Цеханская Ю.В., Гусева О.И., Сушева А.Е. Влияние добавки сульфата аммония на структурные характеристики и модификационные превращения нитрата аммония // Азотная промышленность, 1974. - № 1. – С. 10-13.
16. Цеханская Ю.В., Новикова О.С., Титова О.И. Влияние нитрата магния на физико-химические свойства аммиачной селитры // Химическая промышленность, 1976. - № 1. – С. 123–124.
17. Нагатани М., Сейяма Т. Исследование с помощью поляризационного микроскопа превращений фаз IV, III и II нитрата аммония //

Исследование некоторых свойств нитрата аммония / В сб. переводов. - М.: ГИАП (ОНТИ), 1969. – С. 143–167.

18. Ямадзоэ Н., Сейяма Т. Влияние добавок октадециламина на модификационные превращения фаз IV→II и IV→V нитрата аммония // Свойство и производство аммиачной селитры / В сб. переводов - М.: ГИАП (ОНТИ). - 1972. - Ч. I. – С. 136–153.
19. Brigdman P.W. Polymorphic Changes under Pressure of the Univalent Nitrates. // Proc. Am. Acad., Arts. Sci. – 1916. - V. 51. - pp. 581-603.
20. Набиев М.Н. Азотнокислотная переработка фосфатов. – Ташкент: Фан, 1976. – Ч. II. – С. 544-643.
21. Хусанходжаев М.Г. Исследование влияния продуктов кислотного разложения фосфатов на физико-химические свойства аммиачной селитры: Дис.... канд. техн. наук. – Ташкент, 1976. – 133 с.
22. Бобылёв В.Н. Физико-химические основы технологии аммиачной селитры с добавками неорганических солей: Дисс.... канд. техн. наук. – М., 1980. - 169 с.
23. 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.
24. Колесников В.П., Москаленко Л.В. Термографические исследования модификационных превращений удобрения, полученного на основе аммиачной селитры // Химическая промышленность сегодня. – Москва, 2006. - № 7. – С. 18-21.
25. Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли. Свойства, способы их улучшения. – М.,: Химия, 1987. – 256 с.
26. Миниович М.А. Производство аммиачной селитры. – М.: Химия, 1974. – 240 с.
27. Клевке В.А., Целым Н.К. Влияние некоторых факторов на слёживаемость гранулированной аммиачной селитры // Химическая промышленность, 1947. - № 5. – С. 139-140.

28. Казакова Е.А. Гранулирование и охлаждение азотсодержащих удобрений. – М.: Химия, 1980. – 288 с.
29. Олевский В.М., Гельперин Н.И., Иванов М.Е., Цеханская Ю.В., Таран А.Л. Пути повышения качества гранулированной аммиачной селитры // Химическая промышленность, 1987. - № 11. – С. 36-42.
30. Орлов Н.И., Жаворонкова Н.Г., Кузнецов Л.В., Агафонова Э.Е., Куча М.И., Ильченко А.Ф. Исследование возможности использования фосфогипса в качестве кондиционирующей добавки к аммиачной селитре // Химическая промышленность, 1987. - № 10. – С. 21-24.
31. Патент RU 2182144 С1. Способ получения комплексного НК удобрения / Петруняк М.А., Суханов А.И., Мелихов Ю.А. и др. // № 2001100886/12. – Заявл. 09.01.2001. - Оpubл. 10.05.2002.
32. Сорина Г.А., Цеханская Ю.В., Бурмистрова Т.В. Влияние добавок на скорость растворения нитрата аммония в его водном растворе // ЖПХ, 1975. – Т 48. – № 10. – С. 2279-2280.
33. 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.
34. Щеголев О.А. Состояние и проблемы производства аммиачной селитры // Бюллетень «Мир серы, N, P и K», 2004. - № 2. – С. 1-6.
35. Кувшинников И.М., Тимофеев В.А., Комаров М.П. Теоретические и технологические основы устранения слёживаемости минеральных удобрений // ЖВХО им. Д.И.Менделеева, 1987. - № 4. – С. 411-416.
36. Клевке В.А. Слёживаемость нитрата аммония // Химия и технология минеральных удобрений / В сб. трудов ГИАП. – М., 1971. – Вып.7. – С. 5-25.
37. Вахрушев Ю.А., Экк Л.В. Новые исследования и технические решения, направленные на улучшение качества аммиачной селитры // Химическая технология (Киев), 1972. - № 6. – С. 27-30.

38. Вахрушев Ю.А., Цопа Г.А. Модификационный переход III-IV и прочность гранул аммиачной селитры // Химическая промышленность Украины, 1969. - № 5. – С. 16-18.
39. Снядьяшкіна Р.П., Кутепов Е.Н. Характер изменения физико-механических свойств перспективных форм минеральных удобрений при хранении в складских условиях / Бюл. ВНИИ удобр. и агропочвовед., 1990. - № 97. – С. 65-70.
40. Дубовицкий А.М., Марголис Ф.Г., Глазова Т.В. О дендритной структуре нитрата аммония и её влияния на слеживаемость соли // Журн. прикл. химии, 1954. – Т. 27. - № 4. – С. 368-375.
41. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ: Учебное пособие для вузов. / Под ред. М.Е.Позина – Л.: Химия, 1980. –С. 93–95.
42. Пестов Н.Е. Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных химических продуктов. – М.: АН СССР, 1947. – 239с.
43. Копилевич В.А. Влияние добавок дисперсных минералов на физико-химические и механические свойства гранулированного нитрата аммония: Дис.... канд. техн. наук. - Киев, 1979.
44. Заичко Г.Н., Цеханская Ю.В., Кузнецова В.В. Модифицирование поверхности гранулированной аммиачной селитры поверхностно-активными веществами // Азотная промышленность, 1979. - № 6. – С. 5-11.
45. Галашина М.А., Кувшинников И.М., Троицкая С.А. Влияние аэросилов на слеживаемость минеральных удобрений // Химическая промышленность, 1973. - № 1. – С. 39-43.
46. Копилевич В.А., Стрельцов О.А., Вовкотруб Н.Ф. Действие припудривающих добавок на гранулированный нитрат аммония // Химическая технология. – Киев, 1982. - № 5. – С. 6-9.

47. А.С. 912721 СССР. Способ получения неслёживающегося удобрения / Федун О.С., Стрельцов О.А., Калашников Ю.С. // № 3427100/21; Заявлено 01.11.79; Опубликовано 04.03.82. Б.И. – 1982. - №10.
48. Цицишвили Г.В., Меладзе К.Г., Майсурадзе Г.В. Применение природных цеолитов в качестве антислёживателей минеральных удобрений // Сообщения АН СССР, 1985. – т. 12. – С. 12-15.
49. Набиев М.Н., Хусанходжаев М.Г., Тухтаев С. Исследование влияния неорганических добавок на физико-химические свойства гранулированной аммиачной селитры // Узб. хим. ж. - Ташкент, 1977. - № 4. – С. 56-68.
50. Арчакова Е.С., Вяzenова И.А., Еськова А.А., Степанова С.А., Черноморова О.Г. Влияние добавки нитрата кальция на гигроскопичность аммиачной селитры // сб. науч. трудов участников 55 науч. техн. конф. аспирантов и студентов ЮРГТУ (НПИ). – Новочеркасск: Изд-во ЮРГТУ, 2006. – 150 с.
51. Гурьянова З.В. Кондиционирование гранул нитрата аммония путём введения каустического порошка в концентрированный плав / Науч. техн. рефератив. сборник. Серия «Азотная промышленность». – М.: НИИТЭХИМ, 1985. - № 4. – С. 24-27.
52. А.С. 1288179 СССР. Способ получения медленнодействующего удобрения / Гельперин Н.И., Поляков Н.И., Таран А.Л. и др. // -№ 8314714/23-26. Заявлено 27.05.83; Опубликовано 28.11.84. Б.И. - 1984. - № 18.
53. А.С. 1063799 СССР. Способ стабилизации гранулированной аммиачной селитры / Вовкотруб И.Ф., Копилевич В.А., Русина Г.Г. и др. // - № 3703696/23-26; Заявлено 23.02.84; Опубликовано 14.11.85. Б.И. - 1985. - № 30.
54. А.С. 1527229 СССР. Способ получения неслёживающейся аммиачной селитры / Набиев М.Н., Тухтаев С, Усманов И.И. и др. // - № 4305007/31-26; Заявлено 11.09.87; Опубликовано 07.02.89. Б.И. - 1989. - № 45.

55. А.С. 1623988 СССР. Способ получения неслёживающейся аммиачной селитры / Джусипбеков У.Ж., Бейсебеков М.К., Кадырбеков Р.Н. и др. // - № 4488005/26; Заявлено 28.09.88; Опубликовано 30.01.91. Б.И. - 1991. - № 4.
56. Крылова Н.И. Исследование причин и устранение слёживаемости аммиачной селитры при добавке РФМ: Дис. ... канд. техн. наук. – Ташкент, 1958. – 139 с.
57. Kolaczkovski A., Hanefeld K., Adamczuk R., Smysloni R. Szakowanie zdolnoscu navozowej saletry ammowej saletry ammowej do detonacji za pomoca matematycznych moddi // Pr. nauk Inst. Chem. Neorg. i met pierwast pzdapw. – 1988. - № 58. – pp. 183-186.
58. Kolaczkovski A., Hanefeld K. Liability to self heating of particular sames of fertilizers grade ammonium nitrate // J. Therm. Anal., 1988. – V. 34. - № 3. – pp. 811-819.
59. Розман Б.Ю. Механизм термического разложения аммиачной селитры // ЖПХ, 1970. – Т.33. – Вып.5. – С. 1052-1059.
60. Розман Б.Ю. О рациональном подборе ингибиторов термического разложения аммиачной селитры // ЖПХ, 1960. – Т.33. – № 6. – С. 1258-1263.
61. Мхитарян А.А. Упруговолновой механизм детонации аммиачной селитры // Химический журнал Армении, 2000. – Т.53. - № 3-4. – С. 3-9.
62. Мешалкина Л.К., Леонова Г.В. Влияние примесей на термическую стабильность аммиачной селитры // Химическая промышленность, 1987. - № 9. – С. 538-539.
63. Авт. св. № 1505920 СССР. Кл. С 05 С 1/00. Способ получения известково-аммиачного удобрения / С.В.Запольский, В.Ф.Нещерет, С.В.Козлов, Ю.А. Забелешинский, С.С.Азнаев, Ф.Я.Ольгинский. – Б.И. 1989, № 33.
64. Патент № 2077484 Россия. Кл. С 01 С 1/00. Способ получения известково-аммиачной селитры / В.М.Бахтюков, М.Г.Беренгартен,

- Т.И.Бондарева, М.А.Булатов, Э.Д.Кибрик, Ю.Г.Пикулин. – От 20.04.1997.
65. Патент № 2096394 Россия. Кл. С 01 G 1/08, С 05 С 1/02. Способ получения гранулированного известково-аммиачного удобрения / В.В.Дорошенко, В.В.Долгов, Н.Б.Жилякова, Т.А.Молчанова, М.А.Савельев, Н.Н.Федоров, В.Г.Казак, А.А.Бродский, Н.М.Бризицкая. – От 20.11.1997.
66. Гришаев И.Г., Казак В.Г., Долгов В.В. Гранулирование известково-аммиачной селитры в барабанном грануляторе-сушилке // Химическая промышленность сегодня. – 2005, № 11, с. 35-38.
67. Таран А.Л., Долгалев Е.В., Таран Ю.А. Получение известково-аммиачной селитры в грануляционных башнях производства аммиачной селитры // Химическая техника. – 2006, № 1, с. 28-31.
68. Патент RU 2240295 С1. Азотно-калийное удобрение и способ его получения / Серебряков А.И., Конвисар Л.В. // - № 2003114725/15. – Заявлено 20.05.2003; Опубликовано 20.11.2004.
69. Ильин В.А. Разработка технологии сложного азотно-фосфатного удобрения на основе сплава аммиачной селитры: Автореф. дис. ... канд. техн. наук, Ивановский Гос. химико-технол. ун-т, г. Иваново, 2006, 17 с.
70. Патент № 2169720 Россия. Кл. С 05 В 7/00, С 05 G 1/06. Способ получения сложного азотно-фосфорного удобрения / В.А.Ильин, Н.П.Алешкин, Е.Н.Селин, Н.Е.Жаворонкова, З.П.Симбирева, О.Е.Василькова, О.Л.Глаголев, А.Ю.Соколов, В.П.Самсонов. – От 27.06.2001.
71. Патент № 2253639 Россия. Кл. С 05 В 7/00, С 05 G 1/06, С 05 С 1/02. Способ получения гранулированного минерального удобрения, содержащего азот и фосфор, и гранулированное минеральное удобрение / В.А.Сеземин, О.Б.Абрамов. – Б.И. 2005, № 16.

72. Глаголев О.Л. Практический опыт работы агрегата АС-72 на ОАО «Череповецкий азот» на гибкой схеме производства аммиачной селитры и продуктов на её основе // Мир серы, N, P и K. – 2004, № 2, с. 21-23.
73. Патент № 2228322 Россия. Кл. С 05 G 1/06, С 05 В 11/06. Способ получения сложных водорастворимых удобрений / Л.В.Спахова, Л.П.Грошева, Н.В.Горшкова, Е.А.Маклашина, Ю.К.Самсонов, Е.В.Лысенко, В.А.Милованов, А.В.Балагуров, А.Е.Пестов, С.П.Уваров. – От 17.03.2003.
74. Ненайденко Г.Н., Зотова Е.Ю., Сибирякова Т.В. Сравнительное действие САФУ и аммиачной селитры // Агрехимический вестник. – 2007, № 3, с. 16-17.
75. Иванова Н.А., Николаева И.И., Покровская Е.В., Шулегина М.В. Новое удобрение – нитроаммофос марки NP 32 : 6 // Плодородие. – 2007, № 4, с. 17-18.
76. Ненайденко Г.Н., Сибирякова Т.В. Сравнение физико-химических свойств и удобрительного действия сложного азотно-фосфорного удобрения и аммиачной селитры // Агрехимия. – 2009, № 10, с. 33-38.
77. Курбаниязов Р.К. Технология сложного азотнофосфорного удобрения на основе плава аммиачной селитры и фосфоритов Центральных Кызылкумов // Автореф. дисс. ... канд. техн. наук, ИОНХ АН РУз, г. Ташкент, 2011, 28 с.
78. Курбаниязов Р.К., Реймов А.М., Дадаходжаев А.Т., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Азотнофосфорные удобрения, получаемые введением в плавы аммиачной селитры фосфатного сырья Центральных Кызылкумов // Химическая промышленность. – 2007, т. 84, № 5, с. 242–248.
79. Патент № IAP 04527 РУз. Кл. С 05 G 1/00, С 05 В 7/00, С 05 С 1/00. Способ получения азотнофосфорного удобрения / Ш.С.Намазов, Б.Б.Ботиров, В.В.Пак, Ш.И.Салихов, А.М.Реймов, Р.Якубов, Б.М.Беглов, Р.К.Курбаниязов, Н.Н.Пирманов, Б.С.Закиров. – Б.И. 2012, № 7.

80. Пак В.В., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Азотнофосфорные удобрения, получаемые на основе плава аммиачной селитры и аммофоса // Химическая технология. Контроль и управление. – 2010, № 6, с. 5-8.
81. Обзор мирового производства бентонита // Евразийский химический рынок - международный деловой журнал. - Москва, 2006. - №12. - 46с.
82. Обзор рынка бентонитовых глин в СНГ Текст: сб. статей. - Москва, 2006. 76 с.
83. Булатов А.П., Лушников Н.А., Кармацких Ю.А. Использование бентонита Зырянского месторождения в животноводстве (Рекомендации). ФГОУВПО «Курганская государственная сельскохозяйственная академия имени Т.С.Мальцева», - 2010. - 54 с.
84. Арипов Э.А, Закиров М.З., Ахмедов К.С. Монтмориллонит-гидрослюдистые глины Узбекистана. Изд. ФАН, 1976, с.136.
85. Курбаниязов К.К., Закиров М.З. Бентониты Каракалпакии. ФАН, 1979, с.160.
86. Закиров М.З., Мирсаидов М.М. Щелочные бентониты Узбекистана. Материалы X111 Всесоюзного совещания. Глины, глинистые минералы и их использование в народном хозяйстве. Алма-Ата, 1985, с.52-53.
87. Умирбаева Р. С. Разработка технологии извлечения фосфора из фосфорсодержащего шлама сорбентами на основе бентонитовых глин и вермикулитов: Дисс. ... канд. хим. наук. – Шымкент, 1997. - 205 с.
88. Авт. свид. № 525652. СССР. Кл. С05С1/02. Способ получения гранулированной аммиачной селитры / А.М.Абросимова, Л.М.Голиус, П.К.Шинкоренко, Н.М.Зеленская, Л.И.Мужчиль, А.Н.Федоров, О.А.Люлюшина, Р.Я.Кириндасова, А.Е.Шевцов, Н.Н.Поляков. – Б.И. 1976 г., № 31.
89. Фридман С.Д., Скум Л.С., Демченко В.А., Кириндасова Р.Я., Дубова В.Н., Беляева Н.Н. Получение и свойства гранулированной аммиачной селитры с бентонитовой добавкой. // Тр. Гос. науч.-исслед. и проект. ин-та азотной промышленности. – 1974, Вып. 24, с. 15-21.

90. Овчаренко Ф. Д., Минакова Е. А. Исследование физико-химических свойств советских и зарубежных бентонитов // Бентонитовые глины Украины. Киев.-1960. - С. 56–65.
91. Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев. - 1961. – 292 с.
92. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М.М. Винник, Л.Н. Ербанова, П.М. Зайцев и др. – М.: Химия. - 1975 г. - 218 с.
93. ГОСТ 21560.2-82. Удобрения минеральные. Методы испытаний. – М.: Госстандарт, 1982. – 30 с.
94. Олевский В.М., Поляков Н.Н. и др. Результаты промышленных испытаний аммиачной селитры на слеживаемость и рассыпчатость // Реферативный сборник «Азотная промышленность». – М.: НИИТЭХИМ, 1974. – С. 6-8

**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ТЕМЕ
ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ**

1. Низамов У.Ш., Турдиалиев У.М., Намазов Ш.С. Реологические свойства пульпы, полученной на основе концентрированного раствора аммиачной селитры и бентонитовой глины. // Республиканская научно-практическая конференция с международным участием «ИННОВАЦИОННЫЕ ИДЕИ В ПРОИЗВОДСТВЕ И ОБРАЗОВАНИИ». – 13-14 июня 2014 г. - г. Бухара, 2014. – С. 12-13.
2. Низамов У.Ш., Турдиалиев У.М., Намазов Ш.С. Применение бентонитовых глин в сельскохозяйственном производстве. // Республиканская научно-практическая конференция с международным участием «ИННОВАЦИОННЫЕ ИДЕИ В ПРОИЗВОДСТВЕ И ОБРАЗОВАНИИ». – 13-14 июня 2014 г. - г. Бухара, 2014. – С. 13-14.

ПРИЛОЖЕНИЯ