



ТОВАРНЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТ-НИТРАТ АММОНИЯ НА ОСНОВЕ ПЛАВА АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ И СУЛЬФАТА АММОНИЯ

Маматалиев Абдурасул Абдумаликович – старший научный сотрудник лаборатории фосфорных удобрений Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, доктор философии (PhD) по техническим наукам, E-mail: abdirasul.86@mail.ru;

Намазов Шафоат Саттарович – заведующий лабораторией фосфорных удобрений Институт общей и неорганической химии АН РУз, доктор технических наук, профессор, академик АН РУз, заслуженный изобретатель и рационализатор РУз

Аннотация. Приведены результаты определения скорости полного растворения гранул в воде, гигроскопической точки, кинетики сорбции паров воды и сорбционной влагоёмкости сульфат-нитрата аммония, полученного путём смешения плава аммиачной селитры с порошковидным сульфатом аммония.

Ключевые слова: аммиачная селитра, сульфат аммония, азотсерусодержащие удобрения, состав и свойства.

COMMODITY PROPERTIES AMMONIUM-SULPHATE NITRATE BASED ON AMMONIUM NITRATE MELT AND AMMONIUM SULFATE

Mamataliyev Abdurasul Abdumalikovich – Doctor of philosophy (PhD) in technics, senior scientific researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, E-mail: abdirasul.86@mail.ru;

Namazov Shafokat Sattarovich – Doctor of science, professor, academic, Chief of Laboratory, laboratory of phosphate fertilizer, *Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, Republic of Uzbekistan.*

Annotation. The results of determining the rate of complete dissolution of granules in water, the hygroscopic point, the kinetics of sorption of water vapor, and the sorption moisture capacity of ammonium sulfate nitrate obtained by mixing ammonium nitrate melt with powdered ammonium sulfate are presented.

Keywords: ammonium nitrate, ammonium sulfate, nitrogen-sulfur-containing fertilizers, composition and properties.

АММИАКЛИ СЕЛИТРА СУЮҚЛАНМАСИ ВА АММОНИЙ СУЛЬФАТИ АСОСИДА СУЛЬФАТ-НИТРАТ АММОНИЙНИНГ ТОВАР ХОССАЛАРИ

Маматалиев Абдурасул Абдумаликович – Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси Умумий ва ноорганик кимё институти фосфорли ўғитлар лабораторияси катта илмий ходими, техника фанлари фалсафа доктори (PhD), E-mail: abdirasul.86@mail.ru;

Намазов Шафоат Саттарович – Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси Умумий ва ноорганик кимё институти фосфорли ўғитлар лабораторияси мудир, т.ф.д., проф., ЎзР ФА академиги, Ўзбекистон Республикасида хизмат кўрсатган ихтирочи ва рационализатор.

Аннотация. аммиакли селитра суюқланмаси билан кукун ҳолдаги аммоний сульфатини аралаштириш йўли орқали олинган сульфат-нитрат аммоний доналарининг эриш тезлиги, гигроскопик нуқтаси, сув буғларини ютиш кинетикаси ва намликни ютиш сифимларини аниқлаш натижалари келтирилган.



Калит сўзлар: аммиакли селитра, аммоний сульфат, азотолтингуртли ўғит, таркиб ва хосса.

Введение. Аммиачная селитра является самым распространенным в мире и эффективным азотным удобрением. В 2007 г. мировые мощности её производства составляли 43 млн. т в год [1]. В Узбекистане совокупные мощности трёх заводов, производящих аммиачную селитру (АО «Максам-Чирчик», «Навоиазот» и «Ферганаазот»), превысили 1 млн. 700 тыс. т в год. Она используется в сельском хозяйстве под все виды культур и на любых типах почв. Но у неё есть один очень серьезный недостаток – это её взрывоопасность. Поэтому перед производителями аммиачной селитры стоит актуальная задача обеспечить переход на выпуск удобрений на базе селитры, сохраняющих агрохимическую эффективность, с существенно большей устойчивостью к внешним воздействиям и, соответственно, меньшей взрывоопасностью. В качестве веществ добавок, снижающих уровень потенциальной опасности аммиачной селитры, используются:

- 1) карбонатсодержащие соединения природного и техногенного происхождения (мел, карбонат кальция, доломит);
- 2) калийсодержащие вещества (хлористый калий, сульфат калия);
- 3) вещества, содержащие одноименный катион – аммоний: сульфат аммония, орто- и полифосфаты аммония;
- 4) прочие балластные вещества, не несущие полезной нагрузки, а определяющие только механическое разбавление аммиачной селитры (гипс, фосфогипс и прочие) [2].

Одним из вариантов является организация производства NS-удобрений на основе нитрата и сульфата аммония. Наблюдаемое в последнее время возрастающее обеднение почв серой повышает потребность в таких серосодержащих удобрениях.

Впервые механическую смесь, а также сплав нитрата аммония с сульфатом аммония стали изготавливать в Германии [3]. Чем выше содержание в сульфат-нитрате сульфата аммония, тем меньше его гигроскопичность, слеживаемость и взрывоопасность. Об уменьшении взрывоопасности аммиачной селитры в присутствии сульфата аммония говорят работы [4-6]. В работе [4] исследовано влияние ионов хлора, сульфата и нитрита на разложение нитрата аммония в сильноокислом водном растворе при температуре его кипения. Обнаружено, что ионы сульфата не проявляют каталитической активности при разложении NH_4NO_3 в отличие от ионов хлора, которые делают возможным быстрое разложение NH_4NO_3 на N_2O и H_2O . В работе [5] нитрат аммония модифицирован химическими удобрениями, в частности $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2SO_4 и NH_4Cl , а затем смешан с жидким топливом и древесными опилками для получения взрывчатых веществ. Установлено, что детонация взрывчатых веществ не начинается в присутствии 25 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в модифицированном NH_4NO_3 .

В работе [6] патентуется невзрывоопасный композитный материал, содержащий сульфат-нитрат аммония. Он имеет следующий состав: 14-35% сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 60-85% двойной соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$; до 5% комбинации двойной соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ и нитрата аммония. Этот материал применяют в качестве удобрения, обладающего необходимым уровнем нитрат-ионов. Он обладает превосходной устойчивостью против детонации, высокой плотностью и устойчивостью к влажности.

Расплав с содержанием 80% аммиачной селитры и 20% сульфата аммония можно гранулировать и в грануляционных башнях [7-9].

В настоящее время в России осваивается производство сложного удобрения азотосульфата NS 32 : 5 (нитрат аммония с добавкой 21% сульфата аммония. Это



соответствует мольному соотношению $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{NH}_4\text{NO}_3 = 1 : 6$ [10]. Это новое серосодержащее азотное удобрение не уступает, а в некоторых случаях превосходит стандартные формы азотных удобрений по влиянию на урожайность и качество зерна яровой пшеницы. Азот этого удобрения лучше поглощается растениями, коэффициент его использования больше на 21%, а вымывание азота из почвы меньше по сравнению с аммиачной селитрой [11, 12]. В работе [10] было показано, что введение сульфат-анионов в виде сульфата аммония в расплав нитрата аммония приводит к снижению начальной скорости термического разложения нитрата аммония и отсутствию увеличения скорости разложения по ходу процесса по сравнению с кинетическими закономерностями разложения чистого нитрата аммония. Наблюдаемый эффект связан со снижением концентрации молекулярной азотной кислоты в расплаве за счёт её ионизации сульфат-анионом. При одинаковых внешних условиях взрывобезопасность высокотемпературной переработки сложных удобрений на основе смесей нитрата и сульфата аммония выше, чем для нитрата аммония, выпускаемого в качестве удобрения.

В Узбекистане в 2015 г. произведено 192,65 тыс. тонн сульфата аммония. Его можно применять в качестве как добавки к АС для устранения её слёживаемости, так и в составе азотносерного удобрения – сульфата-нитрата аммония.

В качестве добавки к аммиачной селитре произведенной АО «Максам-Чирчик», мы решили использовать сульфат аммония. В лабораторных условиях изучен процесс получения калийно-аммиачной селитры на основе взаимодействия 99,8 %-ных пластов АС с порошковидным сульфатом аммония. Кристаллический $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, предварительно размолотый в фарфоровой ступке до размера частиц 0,25 мм.

Таблица 1

Химический состав и гигроскопическая точка сульфат-нитрат аммония

№	Массовое соотношение $\text{NH}_4\text{NO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Содержание в продуктах, %				Влажность, %	Гигроскопическая точка, %
		N _{общ.}	N _{аммиач.}	N _{нитр.}	S		
1	Гранулированная NH_4NO_3 марки «Ч»	34,9	17,45	17,45	-	0,20	62,0
2	97 : 3,0	34,53	17,57	16,96	0,70	0,33	50,6
3	93 : 7,0	34,0	17,73	16,27	1,64	0,37	51,0
4	86 : 14	33,02	18,02	15,0	3,35	0,42	51,5
5	80 : 20	32,12	18,17	13,95	4,76	0,48	52,1
6	70 : 30	30,71	18,48	12,23	7,14	0,51	52,7
7	60 : 40	29,26	18,85	10,41	9,59	0,54	53,0

Затем в расплав вводили $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при массовых соотношениях $\text{NH}_4\text{NO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ от 97 : 3 до 60 : 40. Далее нитратно-сульфатный расплав АС выдерживали в течение 3-5 мин. при 180-185°С, после чего его переливали в лабораторный гранулятор, представляющий из себя металлический стакан с перфорированным дном диаметр отверстий в котором равнялся 1,2 мм. Насосом в верхней части стакана создавалось давление и плав распылялся с высоты 35 м на полиэтиленовую пленку, лежащую на земле. Полученные гранулы охлаждались, а затем рассеивались по размерам частиц. Частицы размером 2-3 мм подвергались анализу на прочность гранул по ГОСТу [13]. Затем продукты измельчались и анализировались по известным методикам [14].

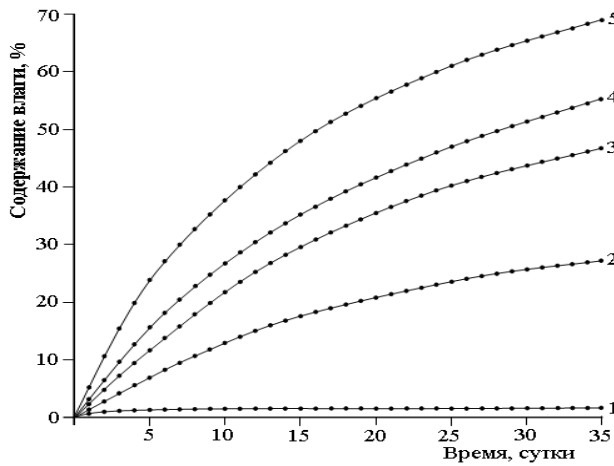


Рис. 1. Кинетика сорбции паров воды первым образцом при относительных влажностях воздуха: 1-62,5%; 2-69,5%; 3-80%; 4-90%; 5-100%.

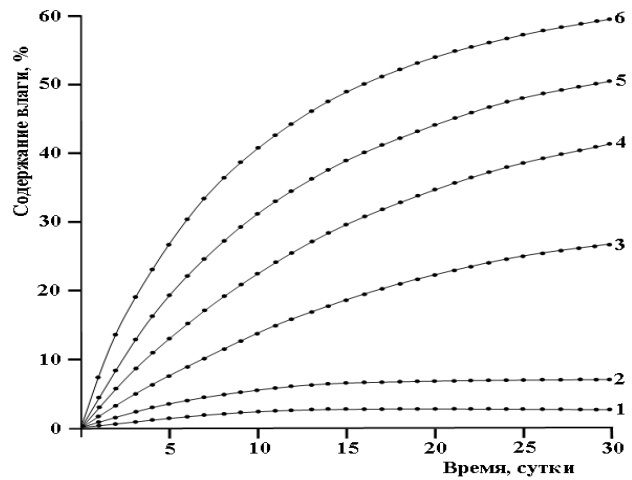


Рис. 2. Кинетика сорбции паров воды вторым образцом при относительных влажностях воздуха: 1-52,5%; 2-62,5%; 3-69,5%; 4-80%; 5-90%; 6-100%.

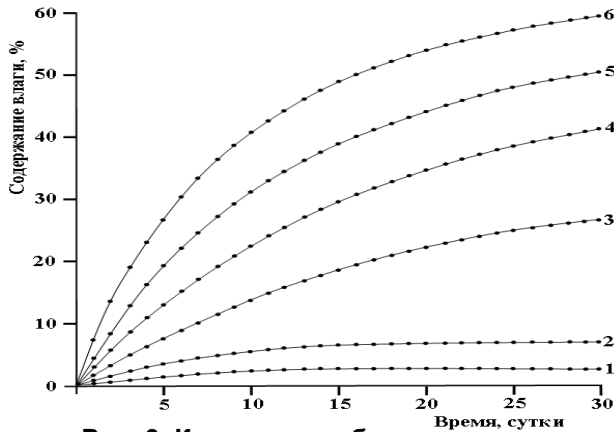


Рис. 3. Кинетика сорбции паров воды третьим образцом при влажностях воздуха: 1 – 50%; 2 - 62,5%; 3 - 70%; 4 - 80%; 5 - 90%; 6 - 100%.

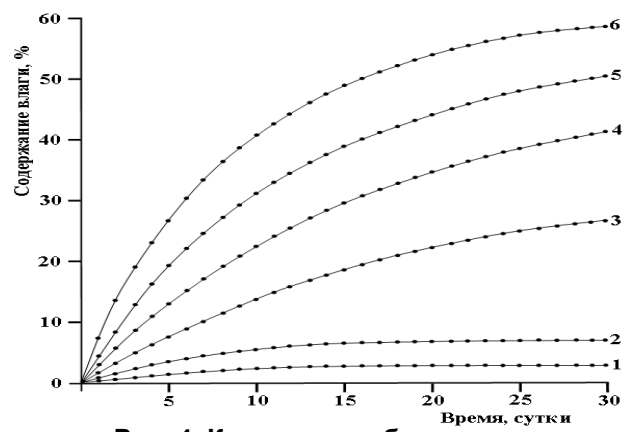


Рис. 4. Кинетика сорбции паров воды четвёртым образцом при влажностях воздуха: 1 – 50%; 2 - 62,5%; 3 - 70%; 4 - 80%; 5 - 90%; 6 - 100%.

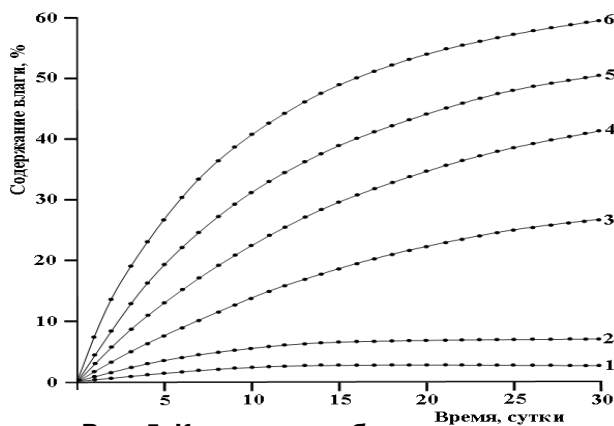


Рис. 5. Кинетика сорбции паров воды пятым образцом при влажностях воздуха: 1 – 52,5%; 2 - 62,5%; 3 - 70%; 4 - 80%; 5 - 90%; 6 - 100%.

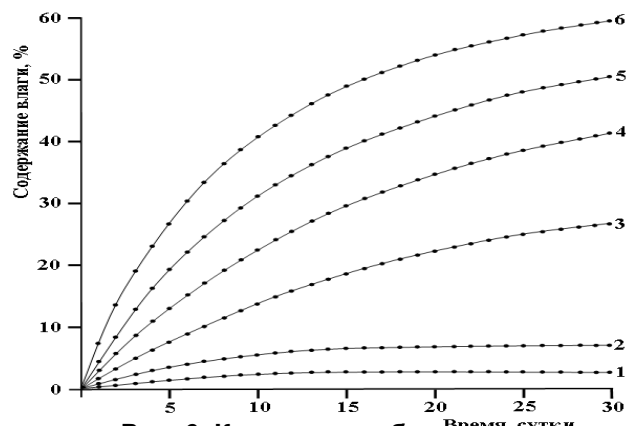


Рис. 6. Кинетика сорбции паров воды шестым образцом при влажностях воздуха: 1 – 52,5%; 2 - 62,5%; 3 - 70%; 4 - 80%; 5 - 90%; 6 - 100%.

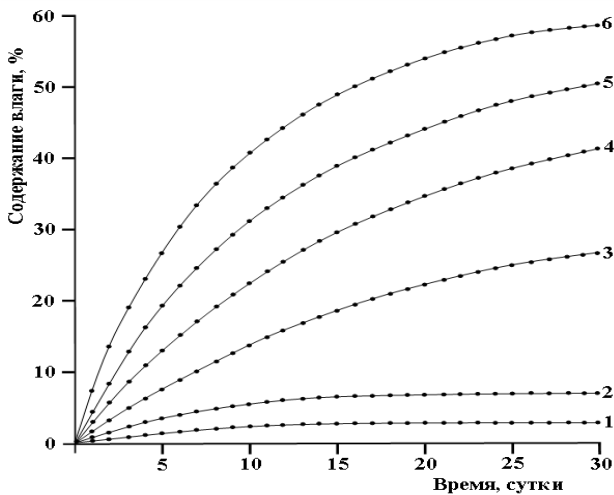


Рис. 7. Кинетика сорбции паров воды седьмым образцом при влажностях воздуха: 1 – 52,5%; 2 - 62,5%; 3 - 70%; 4 - 80%; 5 - 90%; 6 - 100%.

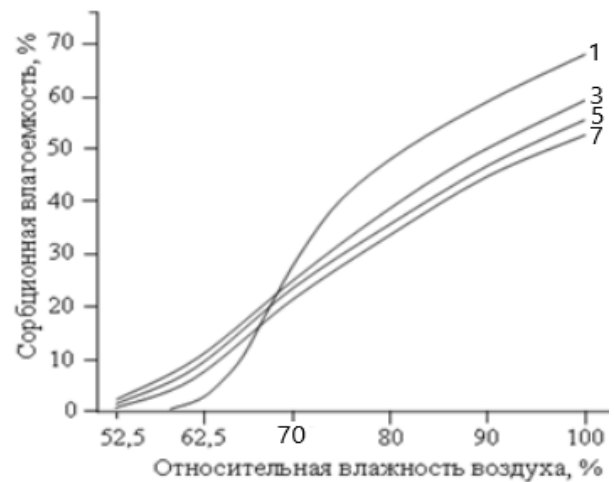


Рис. 8. Зависимость сорбционной влагоемкости удобрений от относительной влажности воздуха.

Результаты показывают, что в получаемом сульфат-нитрате аммония при массовых соотношениях $\text{NH}_4\text{NO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ от 97 : 3 до 60 : 40 содержание общего азота от 34,53% до 29,26%, нитратного азота от 16,96 до 10,41%, при этом содержание аммиачного азота увеличивается от 17,57 до 18,85%, а содержание S увеличивается от 0,70 до 9,59%, и в этом случае сумма питательных компонентов, в образцах азотносерных удобрений колеблется в пределах 35,23-38,85%.

Прочность гранул чистой аммиачной селитры составляет 1,32 МПа, а АС с магниальной добавкой (0,28% MgO) 1,58 МПа. Прочность же гранул сульфат-нитрат аммония, полученной при изученных соотношениях $\text{NH}_4\text{NO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ от 97:3 до 60:40 находится в пределах 3,85-7,75 МПа. Высокая прочность гранул сульфат-нитрата аммония свидетельствует о её термической стабильности.

В настоящем сообщении мы приводим результаты определения гигроскопической точки, кинетики сорбции паров воды и сорбционной влагоёмкости гранул сульфат-нитрата аммония на основе плава аммиачной селитры и сульфата аммония. Для изучения гигроскопических точек подобрали некоторые образцы удобрений, которые приведены в таблице 1. Гигроскопическую точку образцов удобрений с размерами гранул 2-3 мм определяли эксикаторным методом [15] при температуре 25°C.

Из таблицы видно, что исходная влажность первого образца (аммиачная селитра) была 0,20%, второго – 0,33%, третьего – 0,37%, четвертого – 0,42%, пятого – 0,48%, шестого – 0,51% и седьмого – 0,54%. Определение привеса или убыли влаги в веществе при постоянной температуре и определенных относительных влажностях воздуха проводили в течение 3-х часов. Требуемая относительная влажность воздуха создавалась в закрытом эксикаторе над слоем налитой в него серной кислоты известной концентрации. Относительная влажность воздуха, при которой вещество не увлажняется и не подсыхает, называется гигроскопической точкой вещества.

Если гигроскопическая точка меньше относительной влажности воздуха, то вещество поглощает влагу из воздуха. Если она больше относительной влажности воздуха, вещество подсыхает. Значения гигроскопических точек для наших удобрений оказались равными: для образца 1 - 62,0%, для образца 2 - 50,6%, для образца 3 – 51,0%, для образца 4 – 51,5%, для образца 5 – 52,1%, для образца 6 – 52,7% и для образца 7 – 53,0%.



Причина низкого значения гигроскопической точки продуктов, объясняется тем, что смесь солей более гигроскопична, чем составляющие её компоненты [16]. Относительная влажность воздуха для Узбекистана характеризуется следующими цифрами: среднемесячная минимальная – 46%, среднемесячная максимальная – 74%, среднегодовая – 60%. По шкале гигроскопичности Н.Е.Пестова все наши азотнокалийные удобрения (образцы 2-7) относятся к гигроскопичным веществам, они более гигроскопичны, чем исходная аммиачная селитра.

На рисунках 1-7 приведены кинетические кривые сорбции паров воды гранулами удобрений в изотермических условиях при 25°C и при относительной влажности воздуха 52,5; 62,5; 70; 80; 90 и 100%.

Нумерация рисунков соответствует номерам удобрений в таблице 1.

Как видно из рисунков 1-7 при высоких относительных влажностях воздуха 80, 90 и 100% для всех образцов равновесие не достигается в течение всего периода испытаний. При относительной влажности воздуха 70% для образцов 1,2,4 и 6 также не устанавливается равновесие в течение всего периода испытаний. Равновесие наступает через 30 суток для третьего, пятого и седьмого образцов. При относительной влажности воздуха 62,5% равновесие наступает для первого образца через 4 суток, а для 2-7 образцов через 11-15 суток. При относительной влажности воздуха 52,5% для образцов 2-7 равновесие устанавливается на 5-7 сутки, а образец 1 не увлажняется, а подсыхает.

Сорбционную влагоемкость удобрений определяли также эксикаторным методом [15] при относительной влажности воздуха 52,5; 62,5; 70; 80; 90 и 100%. Образцы удобрений над кислотой выдерживались в течение 30 суток. Сорбционная влагоемкость является очень важным показателем качества удобрений, так как указывает на то максимальное количество поглощенной влаги, при котором удобрение сохраняет свой внешний вид и рассыпчатость.

На рисунке 8 приведены кривые сорбционной влагоемкости для образцов удобрений 1, 3, 5 и 7. Кривые для образцов 2, 4 и 6 не приведены на рисунке, так как они очень близки кривым для образцов 3, 5 и 7.

Из рисунка видно, что аммиачная селитра при 52,5 %-ной относительной влажности воздуха не поглощает влагу, а третий, пятый и седьмые образцы сорбируют 3,12, 2,57 и 2,61% влаги, соответственно. Но при этом гранулы сохраняют свой внешний вид и рассыпчатость. При относительной влажности воздуха 62,5% содержание влаги в аммиачной селитре достигает 1,80%, в третьем образце 7,83%, в пятом 7,62% и в седьмом 7,47%. Гранулы при этом сохраняют свой внешний вид, но слегка комкуются. При относительной влажности воздуха 70% прирост влаги в селитре составляет 27,3%, в третьем образце 27,07%, в пятом - 24,28% и в седьмом - 23,39%. Все образцы переходят в жидкое состояние. Было отмечено следующее: аммиачная селитра при достижении влаги 3,5% сильно слеживается и теряет рассыпчатость, а образцы азотносерных удобрений сохраняют внешний вид и рассыпчатость при содержании влаги 5-6%. При влажности 6-7% они теряют способность к рассеву.

Таким образом, удобрения на основе плава аммиачной селитры с добавлением порошковидного сульфата аммония нужно затаривать в бумажные или полиэтиленовые мешки.

Список 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. 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.
3. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Часть II. – Л.: “Химия”, 1970, 1558 с.
4. Biskupski A., Kolaczowski A., Masal C., Schroeder J., Simonides J., Sorich B. Влияние присадок на разложение аммиачной селитры. I. Влияние ионов хлора, сульфата, нитрита // Pr. Nauk. Inst. technol. nieorg. i nawoz. miner. PWrocl. – 1981, № 22, 15-30.
5. Tang Shuang-Ling, Lü Chun-Xu, Zhou Xin-Li, Wang Yi-Lin, Liu Zu-Liang. Исследование модифицированного нитрата аммония II. Влияние неорганических химических удобрений // Chin. J. Appl. Chem. – 2004, 21, № 4, 400-404.
6. Патент 6689181 США. МПК C05 C 1/00. Сульфат-нитрат аммония / Highsmith R.E., Kweeder J.A., Correale S.T. – Оpubл. 10.02.2004 – РЖХим 2004, № 19 (II).
7. Таран А.Л., Шмелев С.Л., Олевский В.М., Кузнецова В.В., Рустамбеков М.К., Филонов А.М., Таран А.В. Исследование возможности гранулирования в башнях аммиачной селитры с добавкой сульфата аммония // Химическая промышленность. – 1991, № 12, с. 743-749.
8. Таран А.Л., Конохова Н.В. Исследование процесса и разработка технологии производства NS – содержащего минерального удобрения в грануляционных башнях // Успехи в химии и химической технологии. – 2009, т. 23, № 7, с. 72-75.
9. Таран А.Л., Конохова Н.В., Таран Ю.А., Яковлев Д.С. Проверка адекватности математического описания процесса гранулирования аммиачной селитры с сульфатом аммония в качестве наполнителя в башнях по ходу реального процесса // Химическая промышленность сегодня. – 2011, № 6, с. 21-27.
10. Казаков А.И., Иванова О.Г., Курочкина Л.С., Плишкин Н.А. Кинетика и механизм термического разложения смесей нитрата и сульфата аммония // Журнал прикладной химии. – 2011. т. 84. № 9, с. 1465-1472.
11. Завалин А.А., Шафран С.А., Чернова Л.С., Дубровских Л.Н. Новая форма азотного удобрения под яровую пшеницу // Плодородие. – 2009, №1, с. 19-20.
12. Завалин А.А., Шафран С.А., Чернова Л.С., Благовещенская Г.Г., Духанина Т.М., Байрамов Л.Э., Дубровских Л.Н. Оценка эффективности применения новой формы азотного удобрения // Агрохимия. – 2009, №12, с. 11-17.
13. ГОСТ 21560.2 – 82. Удобрения минеральные. Методы испытаний. – М.: Госстандарт, 1982, 30 с.
14. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М.М.Винник, Л.Н.Ербанова, П.М.Зайцев и др. – М.: Химия, 1975, 213 с.
15. Пестов Н.Е. Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных химических продуктов. – М.: Изд-во АН СССР, 1947. – 239 с.
16. Позин М.Е., Зинюк Р.Ю. Физико-химические основы неорганической технологии: Учеб. Пособие для вузов. - Л.: Химия, 1985. – 384 с.