

УДК 661.152.33
МРНТИ 61.33.35

СЛОЖНО-СМЕШАННЫЕ NPK-УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ, ФОСФОРИТНОЙ МУКИ И ХЛОРИДА КАЛИЯ

КЫДЫРАЛИЕВА А.¹, БЕСТЕРЕКОВ У.¹, ПЕТРОПАВЛОВСКИЙ И.²,
БОЛЫСБЕК А.¹

¹Южно-Казахстанский государственный университет имени М. Ауэзова

²Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Аннотация: Приведены результаты исследований по получению сложно-смешанных NPK-удобрений. Задачи исследований решены с использованием раствора аммиачной селитры, состав и свойства которого идентичны характеристикам технологического раствора, прошедшего первую ступень выпарки действующего производства. Научно-прикладная значимость работы заключается в том, что целевые задачи исследований достигаются при соблюдении нормативных технологических режимов стадий первичного упаривания, последующих – сушки и грануляции производства аммиачной селитры. Исходная суспензионная смесь требуемого качества и состава готовилась на основе раствора аммиачной селитры производства АО «КазАзот» путем добавления в него расчетных масс фосфоритной муки производства ТОО «Темир Сервис», калиевой соли – хлорида калия и дополнительных минеральных добавок – сульфатов аммония и железа. В результате упаривания, сушки, грануляции и охлаждения суспензионной смеси получали целевые продукты с требуемым соотношением питательных веществ в их составе. Полученные образцы продуктов подвергались химическим и физико-химическим анализам. Изучено влияние удельных расходов аммиачной селитры, фосфоритной муки и хлорида калия на соотношения питательных элементов методом ротатбельного планирования-моделирования с получением адекватного уравнения регрессии. Установлено, что новые NPK-составы представляют собой стабилизированные комплексные удобрительные композиции, с общим содержанием азота, пятиоксида фосфора и окиси калия от 28% до 30%. В их составе содержатся также сера, кальций, магний, железо, новые продукты ценной удобрительной значимости. Выяснено, что полученные новые NPK-составы по основным физико-химическим показателям и потребительским свойствам отвечают современным нормативным требованиям, предъявляемым к удобрительной продукции. Практическая реализация результатов работы позволит упростить традиционную технологию производства аммиачной селитры, перевести ее на выпуск сложно-смешанных комплексных NPK-удобрений с улучшенными агрохимическими и потребительскими свойствами.

Ключевые слова: аммиачная селитра, фосфоритная мука, хлорид калия, NPK-удобрения, потребительские свойства

АММІАК СЕЛІТРАСЫ, ФОСФОРІТТІ ҰН ЖӘНЕ КАЛІЙ ХЛОРИДІ НЕГІЗІНДЕГІ КҮРДЕЛІ-АРАЛАС NPK-ТЫҢАЙТҚЫШТАР

Аңдатпа: Күрделі аралас NPK-тыңайтқыштарды алу бойынша зерттеу нәтижелері келтірілген. Зерттеу міндеттері құрамы мен қасиеттері жұмыс істеп тұрған өндірістің бірінші булану сатысынан өткен технологиялық ерітіндінің сипаттамаларына сәйкес аммиак селитрасы ерітіндісін пайдалана отырып шешілді. Жұмыстың ғылыми-қолданбалы

маңыздылығы зерттеудің мақсатты міндеттерінің аммиак селитрасы өндірісіндегі бірінші буландыру, одан ары – кептіру және түйіршіктеу сатыларының нормативтік технологиялық тәртіптерін сақтай отырып шешілуінде. Қажетті сапалы және құрамды бастапқы суспензиялық қоспа «ҚазАзот» АҚ өндірісінің аммиак селитрасы ерітіндісінің негізінде, оған «Темір Сервис» ЖШС өндірісінің фосфорит ұнының, калий хлориді мен қосымша минералды қоспалар – аммоний мен темір сульфаттарының есептік массаларын қосу арқылы дайындалды. Суспензиялық қоспаны буландыру, кептіру, түйіршіктеу және салқындату нәтижелерінде олардың құрамындағы қоректік заттардың арақатынасы талапқа сәйкес мақсатты өнімдер алынды. Енді осы өнім үлгілеріне химиялық және физикалық-химиялық талдау жүргізілді. Аммиакты селитраның, фосфорит ұнының және калий хлоридінің меншікті шығындарының өнімдердегі қоректік элементтердің арақатынасына әсері рототабельді жоспарлау – модельдеу әдісімен зерттеліп, регрессияның барабар теңдеуі алынды. Жаңа NPK өнімдері құрамында жалпы азот, фосфордың бес тотығы және калий тотығы мөлшерлері 28%-дан 30%-ға жететін тұрақтандырылған кешенді тыңайтқыштық құрамдас-тықтар екені анықталды. Сонымен қатар олардың құрамында күкірт, кальций, магний, темір және құнды тыңайтқыштық маңызды жаңа өнімдер бар. Аталған NPK құрамды өнімдердің негізгі физика-химиялық және тұтынушылық қасиеттері бойынша тыңайтқыштық өнімдерге қосылатын заманауи талаптарға сәйкес келетіні айқындалды. Жұмыс нәтижелерін іс-тәжірибеге енгізу аммиак селитрасын өндірудің дәстүрлі технологиясын жеңілдетуге, оны агрохимиялық және тұтынушылық қасиеттері жақсартылған күрделі аралас типті кешенді NPK тыңайтқыштарын өндіруге ауыстыруға мүмкіндік береді.

Түйінді сөздер: аммиак селитрасы, фосфорит ұны, калий хлориді, NPK-тыңайтқыштар, тұтынушылық қасиеттері

DIFFICULT-MIXED NPK-FERTILIZERS BASED ON AMMONIUM NITRATE, PHOSPHOROUS FLOUR AND POTASSIUM CHLORIDE

Abstract: The results of studies on obtaining difficult-mixed NPK-fertilizers. The research tasks were solved with the use of ammonium nitrate solution, the composition and properties of which are identical to the characteristics of the process solution, which passed the first stage of residue of the current production. The scientific and applied significance of the work lies in the fact that the research objectives are achieved in compliance with the regulatory technological regimes of the stages of primary evaporation, subsequent drying and granulation of ammonium nitrate production. The initial suspension mixture of the required quality and composition was prepared on the basis of a solution of ammonium nitrate produced by JSC «KazAzot», by adding to it the calculated masses of phosphorus flour produced by LLP «Temir Service», potassium salt-potassium chloride and additional mineral additives-ammonium and iron sulfates. As a result of evaporation, drying, granulation and cooling of the suspension mixture, the target products with the required ratio of nutrients in their composition were obtained. The obtained product samples were subjected to chemical and physico-chemical analyses. The influence of specific consumption of ammonium nitrate, phosphorous flour and potassium chloride on the ratio of nutrients by rotatable planning-modeling to obtain an adequate regression equation was studied. It was found that the new NPK compositions are stabilized complex fertilizer compositions, with a total content of nitrogen, phosphorus pentoxide and potassium oxide from 28% to 30%. They also contain sulfur, calcium, magnesium, iron, new products of valuable fertilizing significance. It was found out that the received new NPK compositions on the basic physical and chemical indicators and consumer properties meet the modern normative requirements to fertilizing production. The practical implementation of the results of the work will

simplify the traditional technology of production of ammonium nitrate, translate it into the production of difficult-mixed complex fertilizers with improved agrochemical and consumer properties.

Key words: *ammonium nitrate, Phosphorus flour, Potassium chloride, NPK-fertilizers, Consumer properties*

Введение

Широкое применение аммиачной селитры в сельском хозяйстве обусловлено ее универсальностью. Вместе с тем аммиачная селитра (АС) представляет собой окислитель, способный поддерживать горение. Под воздействием некоторых внешних факторов она может детонировать [1,2]. Обусловленные этим свойствам аммиачной селитры имели место взрывы на складах химических предприятий Франции, состоялась серия террористических актов в Юго-Восточной Азии и России. Вследствие этого были ужесточены требования, как к качеству, так и к условиям её хранения [3]. Перед производителями ее были поставлены задачи по обеспечению перевода их на выпуск на базе АС стабилизированных удобрений, одним из наиболее агрохимической важной значимости которых являются NPK-удобрения.

На сегодня уже имеется достаточный опыт практической реализации подобных задач. Разработан ряд технологических решений по получению NPK удобрительных составов на основе азот-, фосфор-, калий-содержащих твердофазных, жидкофазных и смешанных исходных веществ, представляющих собой целевые продукты или сырьевые материалы отраслевых предприятий химической промышленности. В значительной части подобных разработок, минеральное фосфатное сырье подвергается кислотной обработке одним из минеральных кислот или их смесью с образованием суспензионной вытяжки, в которую в дальнейшем добавляется хлорид калия. В последствии полученная смесь в присутствии ретурта подвергается грануляции и сушке с получением готового комплексного удобрения [4-6]. Также известно достаточно большое множество новых решений по получению NPK-удобрений на основе аммонизационитратно-фосфатного раствора, представ-

ляющего собой продукт азотно-кислотного разложения фосфатного сырья, путем выпаривания которого получают однородный сплав. В результате дальнейшей грануляции его в присутствии калийной составляющей получают NPK-удобрение [7-9]. Известен ряд разработок, отличительная особенность которых от вышеописанных заключается в том, что из продукта азотно-кислотного разложения фосфатного сырья отделяются нерастворимые примеси и нитрат кальция. Оставшийся нитратно-фосфатный раствор подпитывается фосфорной кислотой или аммиаком, смешивается с раствором калийной составляющей, подвергается выпариванию с последующим гранулированием [10-21]. В ряде работ [22] указывают на реальную возможность получения NPK-удобрений путем нейтрализации смеси фосфорной и азотной кислот аммиаком, последующим получением сплава выпариванием, дальнейшим смешением его с солями калия и грануляцией. В отдельных работах [23-30] установлено, что NPK-удобрения могут быть получены на основе аммофоса, карбамида, аммиачной селитры, сульфат аммония, фосфатного сырья, экстракционной фосфорной кислоты [31,32] диаммофоса [33] и калийной составляющей, где азотные составляющие могут быть использованы в виде растворов, сплава или тукосмесей. Вместе с тем следует отметить, что известные на сегодня разработки по способам и методам получения NPK-удобрений на данном этапе в основном представлены как предмет изобретений или результаты лабораторных, и лишь в отдельных случаях – производственных опытно-промышленных испытаний. Немногочисленные сведения о внедренных в практику производственной деятельности отраслевых предприятий России [34-36], Узбекистана [37,38] и ряда других стран технологиях про-

изводства NPK-удобрений свидетельствуют о том, что они работают нерентабельно из-за сложности, многостадийности, громоздкости технологий, дороговизны используемых композиционных составляющих, образования отходов производства и т.п.

Таким образом, на сегодня, практически повсеместно, перед производителями важнейшей удобрительной продукции – аммиачной селитры все еще стоят актуальнейшие вопросы, требующие своевременного и должного практического решения, которые обусловлены острой необходимостью повышения ее потребительских и агрохимических свойств за счет исключения ее взрыво и огнеопасности при сохранении ее основных физико-химических свойств на уровне действующих нормативных требований к удобрительного назначения продукции.

В Республике Казахстан АО «КазАзот» является единственным предприятием, который осуществляет выпуск и поставку на рынок аммиачной селитры – важного удобрительного продукта. Применительно к решению выше отмеченной особо актуальной для данного производства задачи по улучшению агрохимической ценности и повышению потребительских качеств аммиачной селитры успешно могут быть использованы собственные сырьевые запасы фосфатных руд Республики Казахстан. Как известно, Республика Казахстан по запасам фосфатного сырья является крупнейшей сырьевой базой Евразии [39,40]. Значительная часть фосфатного сырья РК перерабатывается на фосфоритную муку. Выпуск фосфоритной муки в объеме 200 тыс. т. в год налажен на ТОО «Темир Сервис» в г. Актюбинске, работающем на Чилисайском фосфорите [41]. Республика Казахстан располагает также достаточным запасом калиевых минералов в виде природного хлорида калия, сильвинита и карналлита в Актюбинской области (Жилиндское, Челкар и Сатимола), а также свыше 2500 озер высокоминерализованных соленых вод [42,43].

Согласно практическим данным работы действующего производства аммиачной сели-

тры АО «КазАзот», раствор аммиачной селитры, получаемый в аммонизаторе типа САИ, в результате нейтрализации азотной кислоты аммиаком под вакуумом, имеет рН не более 2, и концентрацию порядка 62-64%. Данный раствор в последующем направляется на первичную выпарку в условиях вакуума 0.2-0.3 атм., и при температуре порядка 110°C его концентрация повышается до 71% [44,45]. Здесь, в силу частичного разложения аммиачной селитры на исходные компоненты и преимущественного уноса, образовавшегося при этом аммиака с отходящими газами, упаренный раствор сохраняет кислотные свойства. На сегодня в литературных источниках отсутствуют сведения по использованию данного подкисленного раствора аммиачной селитры в качестве исходного состава для получения NPK-удобрений на основе аммиачной селитры, фосфоритной муки и хлорида калия, отличительная особенность которых от аммиачной селитры заключается в их повышенной агрохимической ценности, а также в полной безопасности их условий хранения, транспортировки и потребления. Поэтому постановка лабораторных исследований по получению NPK-удобрений на основе раствора аммиачной селитры, по составу и свойствам идентичного характеристикам технологического раствора, получаемого после первой ступени выпарки действующего производства аммиачной селитры, фосфоритной муки и наиболее доступной на рынке калиевой соли – хлорида калия, последующая опытно-промышленная отработка их результатов на производстве аммиачной селитры АО «КазАзот» представляет собой актуальную задачу.

Методика эксперимента

В экспериментальных условиях исследований, выполненных в ЮКГУ имени М. Ауэзова, исходные составы – водно-аммиачно-селитровые растворы готовились на основе продукционной аммиачной селитры производства АО «КазАзот», концентрации и температурные параметры которых соответствовали показателям технологических

растворов действующего производства аммиачной селитры, получаемых после первой ступени выпарки. В целевых исследованиях в качестве фосфорсодержащей стабилизирующей минеральной добавки использована фосфоритная мука производства ТОО «Темир Сервис», выпускаемая в соответствии с нормативными требованиями СТ. ТОО 930640000252-01-2011, и калийсодержащей солевой добавки - наиболее доступный на рынке калийный продукт – хлорид калия, по качеству отвечающий требованиям ТУ 2184-048-00203944-2014. В качестве дополнительных минеральных добавок – антислеживателей применены сульфаты аммония и железа ГОСТов 9097-82, 6981-94, с усредненным расходом на тонну целевого продукта в пределах 0,3%-1,0%. При реализации целевых задач экспериментальных исследований каждый раз из расчетной массы аммиачной селитры и воды готовился исходный раствор концентраций 64%-71% и температуры 110°C-130°C. В приготовленный исходный раствор аммиачной селитры вводились расчетные массы фосфоритной муки, хлорида калия и минеральных модифицирующих добавок с получением суспензионной смеси температуры 120°C-130°C, концентрации 83%-88%. Полученная суспензионная смесь при интенсивном перемешивании в течение времени 20-40 минут, достаточной для получения целевого продукта требуемого качества, подвергалась упариванию. Полученный продукт после охлаждения и сушки до конечной постоянной влажности подвергался химическим и физико-химическим исследованиям. Расходные нормы аммиачной селитры, фосфоритной муки и хлорида калия, необходимые для получения НРК-удобрений требуемого соотношения устанавливались расчетным путем по выражениям видов, $M_{\text{прод}} = \frac{ax}{c}; b = \frac{M_{\text{прод}} d}{y}; e = \frac{M_{\text{прод}} f}{z}; m_d = M_{\text{прод}} - (a+b+e)$ где: $M_{\text{прод}}$ – масса получаемого НРК-удобрения; c, d и f – ожидаемые содержания N, P_2O_5 , K_2O в нем, в %; a, b, e и x, y, z соответственно, массы аммиачной селитры в ее исходном растворе концентрации 64-71%, фосфоритной муки хлорида калия

добавляемой в него; содержания азота в аммиачной селитре ГОСТ 2-2013 и P_2O_5 , в фосфоритной муке СТ. ТОО 930640000252-01-2011 и в хлориде калия по ТУ 2184-048-00203944-2014, в %.

В лабораторных условиях получены 4 образца целевых продуктов НРК-составов. Результаты лабораторных исследований прошли испытания на опытном участке действующего производства аммиачной селитры АО «КазАзот», где на действующей модельной установке, состоящей из узла приготовления исходного раствора аммиачной селитры, суспензионной смеси, а также узла сушки и грануляции. Приготовленная в соответствии с указанными выше режимными параметрами по концентрации и температуре суспензионная смесь в реакторе узла приготовления исходной смеси интенсивно перемешивалась, в реактор подавалась расчетная масса модифицирующих добавок. Концентрированная таким образом суспензионная смесь далее подавалась на форсунки барабана гранулятора-сушилки предварительно загруженного ретуром. В барабане гранулятора-сушилки при температуре 160°C-170°C в прямоточном потоке сушильного агента образовались гранулы целевого продукта, которые впоследствии, по выходу из барабана, подвергались разделению по фракциям на грохотах и охлаждению. Продукционная часть гранул с размерами 2-4 мм собиралась в сборнике готовой продукции и подвергалась фасовке. Гранулы с размерами менее 2 мм и более 5 мм, соответственно, возвращались в барабан гранулятора-сушилки напрямую или после предварительного дробления в дробилке. В результате опытно-производственных испытаний получены 2 образца целевых НРК-удобрений с общей товарной массой 500 кг, где соотношения питательных элементов $N:P_2O_{5\text{общ}}:K_2O$, также как на лабораторных образцах составили 10:9:9; 16:7:7.

Анализ состава и свойств полученных удобрений проводился по методикам, приведенным в нормативной документации на удобрения:

- содержание азота общего – по ГОСТ 30181.6-94;
- содержания $P_2O_{5\text{общ}}$; $P_2O_{5\text{усв}}$; $P_2O_{5\text{в/р}}$ – по ГОСТ 20851.2-75;
- содержание K_2O – по ГОСТ 20851.3-93;
- содержание влаги – по ГОСТ 20851.4;
- статическая прочность гранул – по ГОСТ 21560.2-82;
- pH – по ГОСТ 26423-85.

Для этих целей также были использованы физико-химические методы исследований: микроструктурный анализ на растровом электронном микроскопе JEO1, марки JSM6490 LV, ИК-спектроскопический анализ на спек-

трофотометре ShimadzuIRPrestige-21, марки SPECORD 75 IR с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Miracle фирмы PikeTechnologies, работающем в области диапазона частот 600-4000 см^{-1} .

Результаты и их обсуждение

Результаты изучений и содержаний питательных элементов в составе полученных образцов целевых продуктов, а также их ожидаемые расчетные значения приведены в таблице 1. Из данных таблицы 1 следует, что здесь наблюдается достаточно удовлетворительная сходимость.

Таблица 1 – Расчетные ожидаемые и экспериментальные значения содержаний питательных элементов в целевых продуктах и их соотношения

№ п/п	Содержание питательных веществ, в NPK продуктах по расчету, масс. %			Содержание питательных веществ, в NPK продуктах по эксперименту, масс. %			Расхождение расчетных и экспериментальных результатов, в %		
	N,	$P_2O_{5\text{общ}}$	K_2O	N,	$P_2O_{5\text{общ}}$	K_2O	N,	$P_2O_{5\text{общ}}$	K_2O
1	10,0	9,0	9,0	9,57	9,74	8,65	-0,43	+0,74	-0,35
2	15,0	7,5	7,5	14,68	8,00	7,20	-0,32	+0,50	-0,30
3	16,0	7,0	7,0	15,96	6,75	6,65	-0,04	-0,25	-0,35
4	18,0	6,0	6,0	17,82	5,98	5,75	-0,18	-0,02	-0,25

Результаты химических исследований состава и свойств, образцов NPK-удобрений приведены в таблице 2. Как видно из данных таблицы 2, полученные удобрения, в отличие от аммиачной селитры не проявляют ярко выраженные кислотные свойства, а общее

содержание питательных элементов в них составит 28%-30%. Установлено, что в составе полученных удобрительных образцов высока доля P_2O_5 усвояемой формы – более 85.71%.

Таблица 2 – Состав и свойства производственных образцов NPK-удобрений

№ п/п	Массовое соотношение питательных веществ в продуктах, $N:P_2O_5:K_2O$	Содержания питательных веществ в продуктах, в %				Влажность продуктов в %	Прочность гранул продуктов, Н/гр	pH 10% раствора	Гранулометрический состав целевых продуктов, масс. %	
		N	$P_2O_{5\text{общ}}$	$P_2O_{5\text{усв}}$	K_2O				1-4мм	2-4 мм
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1,1:1:1	10	9,0	7,25	9,0	0,17	66,15	6,65	89-91	78-80
2	2:1:1	15	7,5	6,43	7,5	0,16	62,47	6,55	92-98	81-88
3	2,28:1:1	16	7,0	6,00	7,0	0,15	60,65	6,50	93-98	83-89
4	3:1:1	18	6,0	5,14	6,0	0,17	58,68	6,47	93-98	84-89

Полученные удобрительные NPK-составы подвергались комплексным физико-химическим исследованиям - ИК, РЭМ. На рисунке 1 и в таблице 3 по данным РЭМ анализа образца 3 полученных удобрений приведены микроструктура, элементное содержание и элементно-весовые составы, наблюдаемые при 40-кратном увеличении. Аналогичные результаты получены и на других образцах целевых продуктов. Из данных рисунка 1 и таблицы 3, следует, что исследуемый образец

целевого продукта является поликомпонентным, в его составе в общей сложности присутствуют 12 химических элементов – N, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Fe. Сравнительный анализ данных таблиц 2 и 3 показывает, что химические и физико-химические исследования по содержанию основных питательных компонентов – по азоту, пятиокиси фосфора и окиси калия дают близкие по значению результаты.

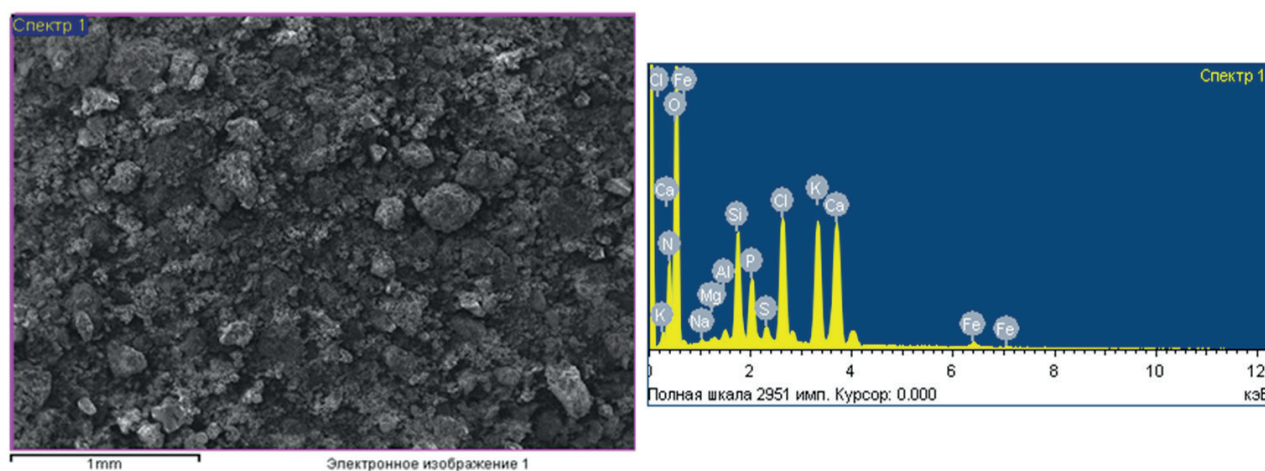


Рис. 1 – Микроструктура и элементное содержание образца 3 NPK-удобрения

Таблица 3 – Элементно-весовой состав образца 3 NPK-удобрения

Элементы	N	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Cl	Ca	Fe
Элементно-весовой состав, в %	17.94	49.46	0.26	0.19	0.34	2.28	3.18	0.48	5.85	4.82	6.56	0.64
В пересчете на оксиды, в %	-	-	0.35	0.32	0.64	5.22	6.80	1.20	7.05		9.18	0.92

Результат ИК-анализа исследуемого образца 3 NPK-удобрения приведен на рисунке 3.

Как видно из рисунка 3, ИК-спектрам исследуемого образца целевого продукта характерны интенсивные полосы поглощения 1288 см^{-1} , 825 см^{-1} , 1755 см^{-1} , 2334 см^{-1} , что свидетельствует о наличии функциональной группы типа NO_3 . Здесь также присутствуют

интенсивные полосы поглощения 3000 см^{-1} , 3450 см^{-1} , 1650 см^{-1} , что характерно для группы OH . Менее интенсивные спектры поглощения 1423 см^{-1} - 1458 см^{-1} характерны для соединений фосфора с группой P=O .

Во всех случаях проведения целевых исследований осуществлялся контроль за изменением pH суспензионной смеси (рисунок 4).

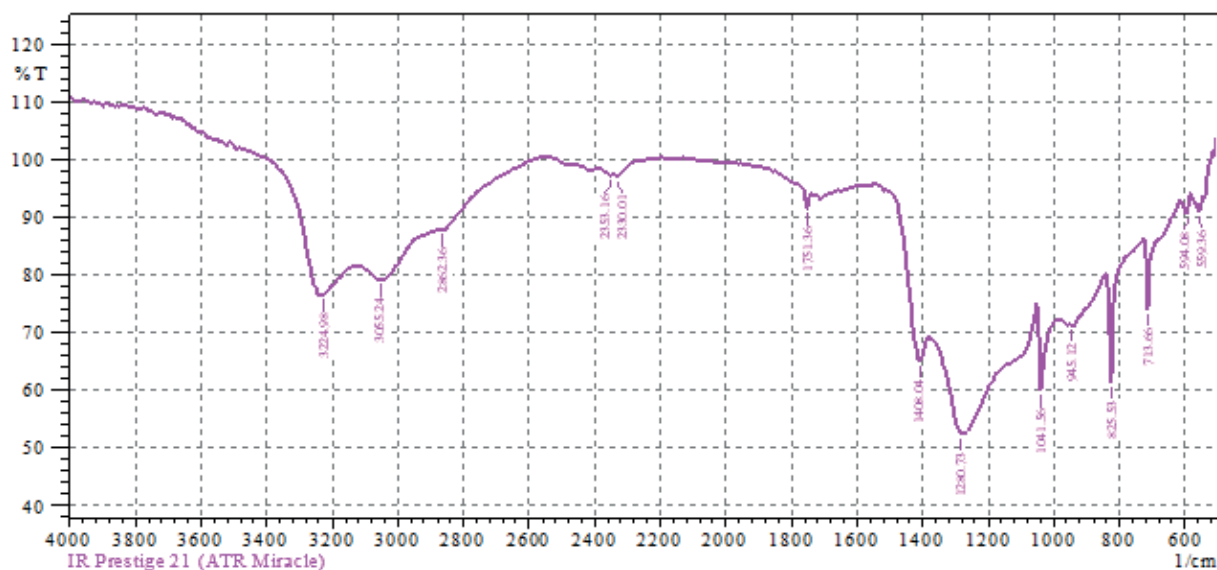


Рис. 3 – ИК-спектроскопические данные образца 3 NPK-удобрения

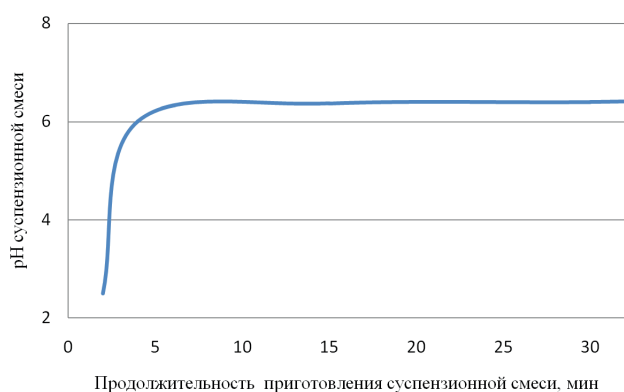
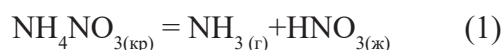


Рис. 4 – Изменение pH суспензионной смеси NPK-составов в зависимости от продолжительности процесса ее приготовления

Из данных рисунка 4 следует, что получаемые суспензионные смеси не проявляют ярко выраженные кислотные свойства. По нашему убеждению эти результаты свидетельствуют о том, что в условиях проведения настоящих целевых исследований имеют место нижеследующие физико-химические превращения:

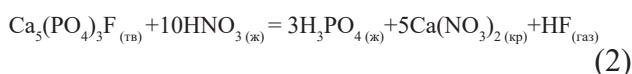
– как известно [46], при температурах 110°C-130°C. Аммиачная селитра в растворе подвергается частичному термическому разложению по реакции:



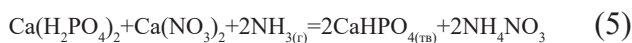
В силу этого технологический раствор

действующего производства аммиачной селитры после первой ступени упарки имеет $\text{pH} \leq 2$:

– в дальнейшем продукты реакции (1) $\text{NH}_3(\text{г})$, $\text{HNO}_3(\text{ж})$ инициируют протекание нижеследующих реакций:



– полученные по реакциям (2) и (3) вторичные и третичные продукты далее взаимодействуют между собой, химизм которых представляется нижеследующим образом:



Таким образом, как следствие реакций (2)-(5), в результате которых продукты реакции (1) нейтрализуются, образуя конечные новые солевые продукты – моно- и дикальцийфосфаты, pH получаемой суспензионной смеси повышается до 6,47-6,65, и тем самым, в последующем, продуцируя целевой продукт практически с нейтральными свойствами. При этом, в силу того, что продуктов реакции (1) в составе суспензионной смеси

образуется в количествах, достаточных лишь для протекания реакций (2) и (3), калийная композиционная составляющая – хлорид калия в суспензионной смеси не претерпевает какие-либо физико-химические изменения, и тем самым проявляет себя в качестве неиз-

менной составляющей получаемого целевого NPK-состава.

Результаты термодинамических исследований подтвердили вероятность протекания реакций 2-5 (таблица 4).

Таблица 4 – Результаты термодинамических исследований реакций 2-5

Номера реакций	Температурные значения ΔG , КДж/моль			
	373К	383К	393К	403К
2	-2606,56	-2597,90	-2586,67	-2575,53
3	-186,22	-184,25	-182,24	-180,18
4	-156,86	-182,29	-208,68	-241,32
5	-447,25	-472,38	-500,08	-530,38

Результаты лабораторно-опытно-производственных исследований использованы для оптимизации влияния удельных расходных показателей аммиачной селитры, фосфоритной муки и хлорида калия на ожидаемые соотношения питательных элементов – азота, пятиокси фосфора и окиси калия в целевых продуктах. Найдено, что при известных расходных показателях аммиачной селитры, фосфоритной муки и хлорида калия, ожидаемые соотношения питательных элементов в целевых продуктах могут быть вычислены уравнением регрессии натурального вида: $N/(P_2O_5 + K_2O)_{\text{нат}} = 1,462 + 1,362 \cdot AC - 0,722 \cdot FM - 7,214 \cdot KCl + 4,449 \cdot AC^2 - 2,189 \cdot FM^2 + 47,803 \cdot KCl^2 - 0,3251 \cdot AC \cdot FM - 26,631 \cdot AC \cdot KCl + 8,07 \cdot FM \cdot KCl$, полученного методом рототабельного планирования – моделирования второго порядка Бокса-Хантера.

Таким образом, на основе результатов, полученных при практической реализации целевых задач исследований в лабораторно-опытно-производственных условиях можно заключить:

– на основе водного раствора продукционной аммиачной селитры АО «КазАзот» концентрации 64%-71%, концентрационные и температурные параметры которого соответствуют показателям технологического раствора действующего производства

аммиачной селитры, получаемой после первой ступени выпарки, фосфоритной муки Чилисайского месторождения и продукционного хлорида калия, удастся получить достаточно широкий ассортимент NPK-удобрений. При этом, влияние независимых переменных – удельных расходов аммиачной селитры, фосфоритной муки и хлорида калия на соотношения питательных элементов в них адекватно описывается уравнением регрессии;

– полученные целевые продукты NPK-составов представляют собой стабилизированные комплексные удобрительные композиции с общим содержанием азота, пятиокси фосфора и окиси калия от 28% в минимуме и до 30% в максимуме. Отсюда следует, что они численно значительно превышают содержания отдельного фосфора, в расчете на $P_2O_{5\text{сув}}$, в суперфосфате простом (20-21%), в аммонизированном суперфосфате (15%); отдельного азота – в сульфате аммония (21%), натриевой селитре (16,4%), аммиачной воде (20,5%), практически совпадают с содержанием азота жидких азотных удобрений (30%);

– в составе полученных удобрений наряду с основными удобрительными элементами – азотом и фосфором в значительных количествах содержится большое многообразие новых удобрительных элементов – калий, сера, кальций, магний, железо и новые ми-

неральные продукты – моноаммонийфосфат и монокальцийфосфат, химизм образования которых был выяснен и обоснован термодинамически. Все это достаточно убедительно свидетельствует в пользу того, что вновь полученные NPK-удобрения представляют собой сложно-смешанный тип комплексных удобрений, которые обладают улучшенными агрохимическими и удобрительными свойствами.

Выяснено, что полученные образцы удобрительных композиций представляют собой хорошо растворимые в воде мелкодисперсные, рассыпчатые порошки от светло-серого до белого цвета, с влажностью в пределах 0,15%-0,17% и рН 6,47-6,65. За время хранения в открытом воздухе в течение нескольких месяцев не проявляют склонность к слеживанию и комкованию, сохраняя без изменений, как цвет, так и все первоначально установленные физико-химические свойства.

Установлено, что все образцы вновь синтезированных азот-фосфор-калийных удобрений легко гранулируются, образуя гранулы со средней статической прочностью порядка 58,65 Н/гр-66,15 Н/гр и со средним выходом продукционных фракций с размерами гранул 2-4 мм порядка 78%-89%. Все это свидетельствует об их достаточно удовлетворительном товарном качестве.

Выводы

Результаты целевых исследований, выполненных в лабораторных условиях ЮКГУ имени М. Ауезова, по установлению возможностей получения новых разновидностей стабилизированных комплексных NPK-удобрений на основе раствора аммиачной селитры, состав и свойства которого соответствуют показателям технологического раствора действующего производства аммиачной селитры, получаемого после первой ступени выпарки, фосфоритной муки месторождения Чилисай и хлорида калия, достаточно полноценно подтверждаются данными натурных испытаний,

полученных на опытной базе производства аммиачной селитры АО «КазАзот».

Установлено, что в составе получаемого ассортимента NPK-удобрений соотношения основных питательных элементов – азота к пятиокиси фосфора к окиси калия в % можно изменить в достаточно широком интервале от 10/9/9 до 18/6/6. В целях оптимизации результатов исследований изучено влияние независимых переменных – удельных расходов аммиачной селитры, фосфоритной муки и хлорида калия на соотношения питательных элементов методом рототабельного планирования-моделирования второго порядка Бокса-Хантера с получением адекватного уравнения регрессии натурального вида.

В составе полученных NPK-удобрений общее суммарное содержание только лишь основных видов питательных элементов сравнимо и превышает содержания питательных элементов в наиболее практичных видах общеизвестных минеральных удобрений как простой суперфосфат, аммонизированный суперфосфат, сульфат аммония, натриевая селитра, аммиачная вода, жидкие азотные удобрения. Полученные продукты представляют собой поликомпонентные составы, где наряду с основными питательными элементами – азотом, пятиокисью фосфора и оксидом калия присутствует 4 полезных элемента в микро- и макроколичествах, а также новые продукты удобрительного качества, химизм образования которых выяснен и термодинамически обоснован. Все это свидетельствует о том, что полученные целевые продукты представляют собой сложно-смешанный тип комплексных удобрений, обладают улучшенными агрохимическими и удобрительными свойствами.

Выяснено, что полученные NPK-составы по основным физико-химическим показателям и потребительским свойствам отвечают современным нормативным требованиям, предъявляемым к удобрительной продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лавров В.В., Шведов К.К. О взрывоопасности аммиачной селитры и удобрений на её основе. Научно-технические новости: ЗАО «ИНФОХИМ», 2004. Спец выпуск. 4. – С.44-49.
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. 2:13–21. 2004.
3. Дмитриева О.А., Овчинников В.М. Новые технологии в производство удобрений на основе аммиачной селитры на МХК “ЕвроХим” ОАО “Невинномысский Азот”. – СевКавГТУ, 2007. – С.62-64.
4. Получение фосфорно-калийных и азотно-фосфорно-калийных удобрений на основе простого суперфосфата, хлорида калия и аммиачной селитры. Турдалиев У.М., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Докл. Акад. Наук Респуб. Узбекистан. – 2011. – № 4. – С.49-53. библи. 6. Рус.; рез. узб., англ.
5. Получение НРК-удобрения из мытого сушеного фосфоритового концентрата // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. Назирова Р.М. [и др.]. 2016. № 10(31) . URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/3774> (дата обращения: 09.01.2020).
6. Патент № 2107055, Российская Федерация, МПК C05G1/06 (2006.01)/ Способ получения сложных удобрений/Дмитревский Б.А., Треущенко Н.Н., Филимонов А.А., Дремов А.В., Юрьева В.И., Нифонтова Т.К/ Закрытое акционерное общество «Эковита», Заявл. 1997-02-25; Оpubл. 20.03.1998.
7. Патент № 2202523; Российская Федерация, МПК C05B 11/06, C05G1/00/ Способ получения сложного удобрения/ Абрамов О.Б., Афанасен Е.В., Дедов А.С/ ОАО КЧХК (RU), № 2001123518/12, Заявл. 22.08.2001; Оpubл. 20.04.2003.
8. Патент № 218818182, Российская Федерация, МПК C05B 11/06, C05G1/00, C05C 1/02, C05D19/00/ Способ получения сложного удобрения/ Коряков В.В., Кузнецов А.Г., Богунов С.И., Полякова О.А/ ОАО «Минудобрения» (RU), № 2000125031/12, Заявл. 03.10.2000; Оpubл. 27.08.2002.
9. Патент № 2336250; Российская Федерация, МПК C05B 11/00(2006.01), C05B 11/06(2006.01)/ Способ получения сложного удобрения / Генкин М.В., Киселевич П.В. / Закрытое акционерное общество «Национальная газовая компания» (RU), №2006111047/15, Заявл. 2006.04.06; Оpubл. 2008.10.20.
10. Патент № 2216526, Российская Федерация, МПК C05B 11/06, C05B 11/04, C05G1/00/ Способ получения сложного НРК-удобрения с регулируемым соотношением питательных веществ/ Абрамов О.Б., Афанасен Е.В., Вандышев С.А., Захарова О.М/ ОАО КЧХК (RU), № 2002125154/12, Заявл. 19.09.2002; Оpubл. 20.11.2003.
11. Патент № 2439039, Российская Федерация, МПК C05B 11/06(2006.01)/Получение азотно-фосфорно-калийных или азотно-фосфорных материалов, содержащих полифосфаты/ Обрестад Т., Оксвик А/Яра ИнтернейшнлАСА(NO) №2009124418/13; Заявл. 28.11.2007; Оpubл. 10.01.2012 Бюл. №1.
12. Патент № 2223933, Российская Федерация, МПК C05B 11/06(2006.01)/ Способполучения сложного удобрения/Дринеvский С.А., Киселевич П.В., Наумов А.А., Крупин Г.А., Абрамов О.Б., Терещенко О.Л., Медянцева Д.Г./ Закрытое акционерное общество «Завод минеральных удобрений Кирово-Чепецкого химического комбината» (ЗАО «ЗМУ КЧХК») (RU),Заявл. 22.09.2008; Оpubл. 20.03.2010.
13. Патент № 218818182, Российская Федерация, МПК C05B 11/06, C05G1/00, C05C 1/02, C05D19/00/ Способ получения сложного удобрения/ Коряков В.В., Кузнецов А.Г., Богунов

- С.И., Полякова О.А./ОАО «Минудобрения» (RU), №2000125031/12, Заявл. 03.10.2000; Оpubл. 27.08.2002.
14. В.В. Бабкин, А.А. Бродский. Фосфорные удобрения России. – М.:Маргус, 1995. – С.255-263.
15. Патент, Индия, №168731, МПК C05D 11/00, 16.12.1986
16. Патент № 2141462, Российская Федерация, МПК C05B11/06, C05B7/00/Способ получения сложных удобрений/ Абрамов О.Б., Дедов А.С., Дрождин Б.И., Зуб В.В., Логинов Н.Д., Мачехин Г.Н., Селиванов В.Н., Сеземин В.А., Уткин В.В./Заявл. 1999. -05-31; Оpubл.20.11.1999
17. Патент № 2230050, Российская Федерация, МПК C05B11/06, C05B7/00/ Способ получения бесхлорного NPK-удобрения/Орлова М.А. (RU), Грошева Л.П., Горшкова Н.В., Самсонов Ю.К., Лысенко Е.В./Заявл. 2003-07-07; Оpubл. 10.06.2004.
18. Патент № 2294908, Российская Федерация, МПК C05B 11/06(2006.01), C05D 5/00(2006.01)/ Способ получения сложного удобрения/ Абрамов О.Б., Байбаков П.Я., Дедов А.С., Захарова О.М./ ОАО «Кирово-Чепецкий химический комбинат им. Б.П. Константинова» (RU), №2005124225/15, Заявл. 29.07.2005; Оpubл. 10.03.2007 Бюл. № 7.
19. Соколовский А.А., Унанянц Т.П. Краткий справочник по минеральным удобрениям. – М.: Химия, 1997. – С.297-299.
20. Патент №2233 819, Российская Федерация, МПК C05B 11/06(2006.01), C05D 5/00(2006.01), C05D 11/00(2006.01)/ Способ получения сложного удобрения/Богунов С.И., Кузнецов А.Г., Полякова О.А., Соловьев Б.А., Козырев А.Б., Лебедева Н.Н./ ОАО «Минудобрения» (RU) (RU), №2003125834/15, Заявл. 2003.08.21; Оpubл. 2004.08.10.
21. Патент №2407721, Российская Федерация, МПК C05C1/00, C05G1/00, C05C9/00(2006.01)/ Способ получения гранулированного сложного минерального удобрения/ Таран А.Л., Таран А.В., Таран Ю.А./RU), №2009125604/21; Заявл.2009-07-06; Оpubл. 27.12.2010.
22. В.Ф. Кармышов. Химическая переработка фосфоритов. – М.: Химия, 1983. – С.167.
23. Патент №2355668; Российская Федерация, МПК C05C 1/00 (2005.01), C05G 1/00 (2006.01)/ Способ получения сложного удобрения на основе нитрата аммония/Киселевич П.В., Журавлев В.Н., Наумов А.А., Нечаев В.Н./ЗАО «Завод мин-х удобрений Кирово-Чепецкого химического комбината» (RU), № 2007130567/15; Заявл. 09.08. 2007; Оpubл. 20.05.2009 Бюл. №14.
24. Патент №2355668, Российская Федерация, МПК C05C 1/00 (2005.01), C05G1/00(2006.01)/ Способ получения сложного удобрения на основе нитрата аммония/Киселевич П.В., Журавлев В.Н., Наумов А.А., Нечаев В.Н./ЗАО «Завод мин-х удобрений Кирово-Чепецкого химического комбината» (RU), №2007130567/15; Заявл.09.08.2007; Оpubл. 20.05.2009 Бюл. №14.
25. Исследование процесса получения азотно-фосфорно-калийного удобрения на основе аммофосной пульпы, аммиачной селитры и хлорида калия. Ибрагимов Г.И., Исаев Р.Д., Садыков Б.Б., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Хим. технол. – Контроль и упр. – 2010. – № 4. – С.5-9. Библи. 13. Рус.; рез. узб., англ.
26. Пак Д.Г., Маматалиев А.А., Намазов Ш.С. и др. (2017) Азотфосфоркалийсодержащие удобрения на основе аммиачной селитры, фосмуки центральных Кызылкумов, местного хлорида калия и их физико-химические и товарные свойства. Узб. Хим. ж. 1:59-66.
27. Сложно-смешанные удобрения типа NPK. Коррозионная активность сред. Сообщ. 1 Митронова Н.И., Гру Б.А., Бондаренко Т.И., Иващенко И.Г. (Украина. ГП «Институт азотной промышленности и продуктов органического синтеза» г. Северодонецк) Хім. пром-сть України. – 2007.– №3. – С.20-21. Библи. 5. Рус.; рез. укр.
28. Физико-химические свойства азотно-фосфорно-калийных удобрений, полученных на основе упаренной аммофосной пульпы, аммиачной селитры и хлорида калия. Исаев Р.Д.,

- Садыков Б.Б., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Узб. хим. ж. – 2011. – №4. – С.27-31 Библ. 4. Рус., рез. узб., англ.
29. Получение минеральных удобрений в скоростном барабанном грануляторе. Котова Н.Н. Хим.техн. – 2013. – №8. – С.34-37. Библ. 2. Рус.
30. Пути совершенствования технологии нитрат/карбамид-содержащих НРК-удобрений. Пагалешкин Д.А., Норов А.М., Малявин А.С. Труды НИУИФ 1919-2014: Сборник научных трудов. – М. 2014. – С.98-101. Библ. 3. Рус.
31. Патент №2452717, Российская Федерация, МПКС05D11/0(2006.01)/Способ получения комплексного удобрения / Абызов С. М/(RU), №2009133414/13; Заявл. 08.09.2009; Оpubл. 10.06.2012. Бюл. №16.
32. Получение и физико-химические свойства азотнофосфорнокалийных удобрений, полученных на основе экстракционной фосфорной, азотной кислот и хлорида калия. Исаев Р.Д., Садыков Б.Б., Намазов Ш.С., Закиров Б.С. Хим. технол. контроль и упр. – 2011. – № 5. – С.5-11. Библ. 6. Рус.; рез. узб., англ.
33. Физико-химические основы и оптимальные параметры процесса гранулирования НРК-удобрений на основе сульфата аммония. Чудинова О.А., Пойлов В.З., Сидельникова Э.Г. Журнал прикл. химии. – 2010. – № 6. – С.881-888. Библ. 11. Рус.
34. Патент № 2412140, Российская Федерация, МПК C05G1/06(2006.01)/Способ получения сложного удобрения/ Ракчеева Л.В., Кладос Д.К., Кочеткова В.В./ОАО «Воскресенск. минер. удобрения» (RU), № 2009116465/05; Заявл. 30.04.2009; Оpubл. 20.02.2011. Бюл. №5.
35. Патент №2626947, Российская Федерация, МПК C01C 1/00 (2006.01), C05C 1/00 (2006.01), A01P 21/00 (2006.01)/ Фосфор калий азот содержащее НРК-удобрение и способ получения гранулированного фосфоркалийазотсодержащего НРК-удобрения/ Туголуков А.В., Вальшев Д.В., Елин О.Л./ АО «Минерально-химическая компания «ЕвроХим» (RU), № 2016107776; Заявл. 03.03.2016; Оpubл. 02.08.2017. Бюл. №20.
36. Патент № 2409536, Российская Федерация, МПКС05В 7/00 (2006.01)/Способ получения бесхлорных сложных НРК-удобрений/Кошечев В.А., Наумов А.А., Шевелев А.Н., Журавлев В.Н., Киселевич П.В./ЗАО «Завод минеральных удобрений Кирово-Чепецкого химического комбината»(ОАО «ЗМУ КЧХК») (RU), №2009126348/05; Заявл. 08.07.2009; Оpubл. 20.01.2011 Бюл. №2.
37. Патент №2541641, Российская Федерация, МПК C05G 1/00(2006.01)/ Способ получения комплексного удобрения/ Левин Б.В., Норов А.М., Пагалешкин Д.А., Малявин А.С., Горбовский К.Г., Колпаков В.М., Михайличенко А.И., Калеев И.А., Глаголев О.Л., Шибнев А.В. Открытое акционерное общество «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени профессора Я.В. Самойлова» (ОАО «НИУИФ») (RU), №2013145468/13, Заявл. 2013.10.11; Оpubл. 2015.02.20.
38. Патент №2007125564, Российская Федерация, МПК C05G 1/00(2006.01)/Способ получения гранулированного минерального удобрения/Таран А.Л., Таран А.В., Таран Ю.А. (RU), №2007125564/15, Заявл.2007.07.06; Оpubл. 2009.01.20.
39. Kipermana YuA (2006) Phosphates in XXI century. Almaty-Naraz-Zhanatas, monography.
40. Reference book of Kazakhstan deposits. Official site of Ministry on investments and development of the Republic of Kazakhstan. geology.mid.gov.kz/ru/pages/spravochnik-mestorozhdeniy-kazakhstan
41. Mining company LP “Temir Service” <https://temir-servis.satu.kz/>
42. Коноплев А.В., Ибламинов Р.Г., Копылов И.С. (2014) Инженерно-геологические условия жилиндского калийного месторождения (Казахстан). Современные проблемы науки и образования. URL: <http://science-education.ru/ru/article/view?id=15023> (дата обращения: 22.11.2019).

43. Диаров М.Д., Тухфатов К.Т., Утарбаев Г.С., Морозов Л.Н. Калийные соли Казахстана. – Алма-Ата: Наука, 1983. – С.216.
44. Технологический регламент производства аммиачной селитры (2012) ТР «КазАзот» 10.53.1011.004-12.
45. Official site of LP «Kazazot» <http://kazazot.kz>.
46. Simulin N.A., Melynikov E.Ya., Furman M.S., Krichevskii I.R., Samarin B.P., Alekseev A.M., Tveretskii S.A., Kreisberg Ya.A. (1969) Reference book of a nitrogen specialist. 2:444, Khimiya, Moscow.