

На правах рукописи



**Усмонов Камаридин Пазлидинович**

**Модифицирование  
аммиачной селитры неорганическими  
кремнийсодержащими соединениями**

05.17.01 – технология неорганических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Москва – 2013**

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» на кафедре технологии неорганических веществ

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент  
**Почиталкина Ирина Александровна**,  
доцент кафедры технологии неорганических  
веществ Российского химико-  
технологического университета имени  
Д. И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
**Беспалов Александр Валентинович**,  
профессор кафедры общей химической  
технологии Российского химико-  
технологического университета имени  
Д. И. Менделеева

кандидат технических наук,  
**Соколов Валерий Васильевич**,  
заведующий лабораторией качества и  
сертификации ОАО «Научно-  
исследовательский институт удобрений и ин-  
сектофунгицидов» имени профессора Я.В.  
Самойлова

Ведущая организация: **ОАО «Государственный институт азотной промышленности»**

Защита состоится «4» декабря 2013 г. в 10:00 час. на заседании диссертационного совета Д 212.204.05 при РХТУ им. Д. И. Менделеева по адресу: 125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9 в ауд. 443 (конференц-зал)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «1» ноября 2013 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.05



Яровая О. В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

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

Основными недостатками, ограничивающими распространение АС, являются физиологическая кислотность, гигроскопичность, слеживаемость, недостаточная механическая прочность гранул, термическая нестабильность и взрывоопасность. АС является окислителем, способным поддерживать горение и детонировать под воздействием некоторых внешних факторов. Во избежание несчастных случаев и техногенных катастроф большинство стран ввели жесткий контроль в сфере производства и обращения АС, а некоторые из них: Алжир, Китай, Филиппины, Ирландия наложил запрет на использование чистой АС в сельском хозяйстве. Существенным недостатком также является полиморфизм, приводящий к нежелательным изменениям физико-химических и механических свойств удобрения при хранении и транспортировке.

Введение добавок неорганических материалов-модификаторов в минеральные удобрения является одним из путей улучшения их потребительских свойств. С этой целью производители АС успешно используют сульфатные, кальциевые, магниевые и др. добавки, которые снижают проявление отрицательных и сохраняют положительные свойства АС.

Технология получения АС является многотоннажным производством. Ее годовой выпуск только на территории Узбекистана составляет порядка 1.7 млн. т. Модифицирование АС, в частности, на ОАО «Ферганаазот» заключается в применении магниевой добавки, закупаемой за рубежом, что увеличивает затраты на производство. Поэтому в условиях намеченной модернизации производства поиск альтернативных экономически целесообразных добавок, является актуальной задачей.

**Цель работы:** разработка рецептуры модифицированной АС на основе научного подбора доступных и эффективных неорганических кремнийсодержащих соединений, улучшающих потребительские свойства продукта.

Основными задачами диссертационного исследования являлись:

1. Получение образцов АС, модифицированной неорганическими кремнийсодержащими соединениями, в широком концентрационном диапазоне тремя способами: смешением, сокристаллизацией и сплавлением.
2. Изучение полиморфных превращений модифицированных образцов АС.
3. Изучение фазового состава модифицированных образцов.

4. Исследование физико-химических и физико-механических свойств экспериментальных образцов (показателя кислотности рН, гигроскопичности, термоустойчивости, прочности гранул и их слеживаемости в условиях длительного хранения).

5. Определение оптимального количества добавки и стадии введения модифицирующих добавок применительно к действующей технологической схеме производства АС на основе крупнотоннажного агрегата АС-72М.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

- экспериментально установлены температурные интервалы и механизм полиморфных превращений экспериментальных образцов АС (нитрата аммония (х.ч.) (НА) в присутствии неорганических соединений);
- получены новые данные по:

- влиянию влаги и скорости нагревания на полиморфные превращения и характер разложения модифицированных образцов;
- терморазложению НА в присутствии неорганических кремнийсодержащих соединений: синтетического и природного цеолитов, фосфорита и бентонита;
- определены условия положительного влияния неорганических кремнийсодержащих соединений на свойства продукта: показатель кислотности (рН), гигроскопической точки, фазовой стабилизации, прочности, слеживаемости;
- обоснован механизм ингибирующего действия неорганических кремнийсодержащих добавок на процесс термодеструкции НА.

Практическая значимость.

- определены количественные соотношения АС: добавка, обеспечивающие улучшение основных свойств продукта: уменьшение показателя кислотности, слеживаемости, увеличение прочности и термостабильности;
- обоснован выбор стадии технологического процесса получения АС – введение добавок в плав, обеспечивающий максимальный положительный эффект, предложена технологическая схема процесса.

На защиту выносятся:

- результаты физико-химических исследований системы  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – неорганическая добавка, изучения последовательности и температур фазовых полиморфных превращений НА, а также результаты исследований фазового состава осадков, образующихся в плаве в системе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  - неорганическая добавка на стадии гранулирования;
- результаты исследований основных свойств и термостабильности получаемых продуктов;

- механизм действия добавки бентонита на стабилизацию перехода модификаций АС IV↔II, кристаллической структуры и механической прочности;
- технологические решения для схемы производства модифицированной АС на базе установки АС-72М.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на: V, VII и VIII Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии “УСChT-МКХТ” (Москва, 2009, 2011, 2012); XIX Международной конференции, студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов” (МГУ, Москва, 2012); II конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (ИОНХ им. Н.С. Курнакова, Москва, 2012).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в ведущих изданиях, рекомендуемых ВАК и 5 тезисов докладов на конференциях.

Объём работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы, включающего 184 наименований. Работа изложена на 136 страницах, содержит 16 таблиц, 2 схемы и 33 рисунка.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** на основании общей характеристики проблемы обоснована актуальность модифицирования АС неорганическими добавками.

В **первой главе** рассмотрены основные физико-химические свойства и проблемы АС. Показано, что ее свойства, в значительной степени определяются механизмом и кинетикой её полиморфных превращений. Высокая гигроскопичность АС - является одной из главных причин её слёживаемости, снижения прочности гранул и потери сыпучести. Изложены физико-химические основы процесса термического разложения АС и влияние ряда примесей на ее термодеструкцию.

Обзор литературных источников и выполненные нами экспериментальные исследования показали, что выбранные нами добавки некоторых природных минералов щелочного характера являются перспективными, но малоизученными. Приведены свойства неорганических кремнийсодержащих соединений: фосфорита, бентонита, морденита и синтетического цеолита типа NaX, использующихся при получении модифицированной АС. Выбор добавок в качестве модификаторов АС обусловлен их физико-химическими и физико-механическими свойствами: щелочной реакцией, высокой температурой плавления, способностью к ионному обмену и доступностью сырьевой базы Узбекистана.

На основании проведённого литературного обзора показана актуальность выполняемой работы для производства АС и сельского хозяйства. Сформулированы

цель исследования и основные задачи по достижению поставленной цели.

Во **второй главе** приведены объекты и методы исследований, а также условия получения экспериментальных образцов. В качестве основного компонента исследуемых образцов был принят НА (х.ч.) ГОСТ 22867-77 (НА), в качестве образца сравнения - АС ГОСТ 2-85 марка Б, в качестве модифицирующих добавок были выбраны природные минералы: бентонит (БТ) ГОСТ 25795-83, морденит (МТ) ТУ 38.102123-88, фосфорит Кызылкумского месторождения (ФТ) ТУ 81-31:2008 и синтетический цеолит марки NaX ТУ 38.10281-88. Количество вводимой добавки изменяли в пределах от 0,5 до 20 % масс. Верхний предел добавки обусловлен антидемпинговыми требованиями стран-импортеров АС ( $\Sigma C_N \leq 28\%$ ).

Модифицированные образцы АС получали путем введения неорганических кремнийсодержащих соединений в плав НА при температуре 170 °С и постоянном перемешивании с последующим гранулированием пульпы приллированием на воздухе, сушкой гранул при температуре 100°С до содержания влаги 0,2 % (по Пестову), выделением товарной фракции и ее анализу.

В качестве базовых методов исследования образцов применяли химический, потенциометрический и физико-механический анализы. Для исследования процессов полиморфных превращений НА и смесей на его основе при нагревании и охлаждении, имитирующих процесс приллирования, складского хранения в условиях суточных колебаний температур и транспортирования, а также физико-химических, механических и термических свойств полученного продукта, использовались методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), дифференциального термического анализа (ДТА), совмещенные с термогравиметрическим анализом (ТГА). Применяемые термические методы позволяют определять положение и тепловые эффекты фазовых переходов, как в индивидуальных веществах, так и смесях, в т. ч. полиморфные переходы. Измерения в рассматриваемых методах производились в нестационарных условиях при скорости нагрева (охлаждения) образцов 1,25; 5,0 и 10 град/мин. Масса образцов в условиях проведения ДСК/ТГА, ДТА/ТГА выбиралась на уровне 0,05-0,50 мг. Измерения проводились на сферических гранулах диаметром ~ 2,0-3,0 мм, на прессованных образцах (таблетках). Давление прессования при изготовлении таблеток 300-600 МПа. Достигнутая плотность запрессовки составляла величину 0.90-0.95 от максимальной для монокристалла НА. Дополнительно использовались методы рентгенографии и электронной микроскопии.

В **третьей главе** представлена основная часть работы, которая содержит 2 раздела. Первый раздел посвящен изучению химического и фазового состава кремнийсодержащих добавок. Второй раздел посвящен изучению свойств модифициро-

ванных образцов аммиачной селитры.

Потенциометрическим методом изучено влияние добавок на величину рН 10%-

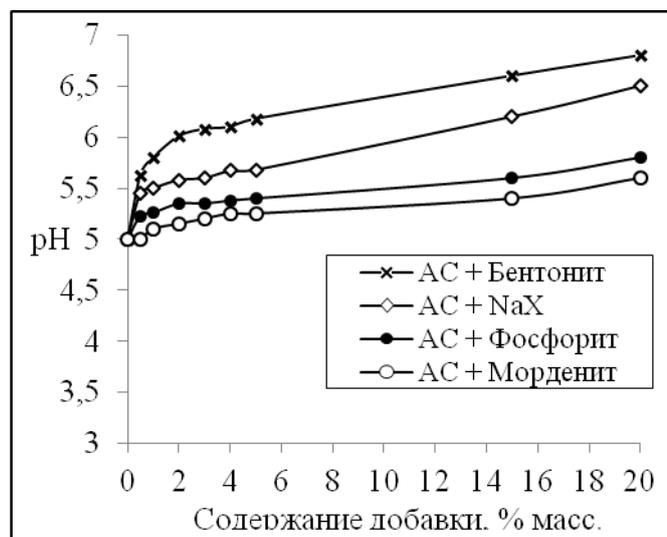


Рис. 1. Зависимость рН 10% раствора образца от количества добавки.

ных водных растворов экспериментальных образцов. Из рис. 1 видно, что с увеличением количества вводимых добавок кислотность продукта уменьшается. Наибольшим нейтрализующим эффектом обладает образец, модифицированный добавкой БТ, показатель рН раствора в этом случае на 20% выше, чем у образца сравнения. Обнаруженное свойство образца обеспечит снижение степени закисления почвы после применения АС, что позволит избежать необходимости ее известкования, сокращая затраты на сельскохозяйственное производство.

Исследование влияния кремнийсодержащих добавок на гигроскопические свойства экспериментальных образцов показало, что относительно небольшое содержание добавок (0,5-1,5 % масс.) немного понижает значение гигроскопической точки НА ( $h = 66,9\%$  отн. вл. при  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ). Так, образцы АС+БТ, АС+NaX, АС+ФТ; АС+МТ (1,5 % добавки) имеют значения 54-61%. Увеличение содержания добавки в экспериментальных образцах до 20 % приводит к уменьшению значения  $h$  до 43-54%, что приводит к потере положительного эффекта модифицирования. Следовательно, введение добавок в количестве, превышающем 1,5 %, является нецелесообразным, т.к.

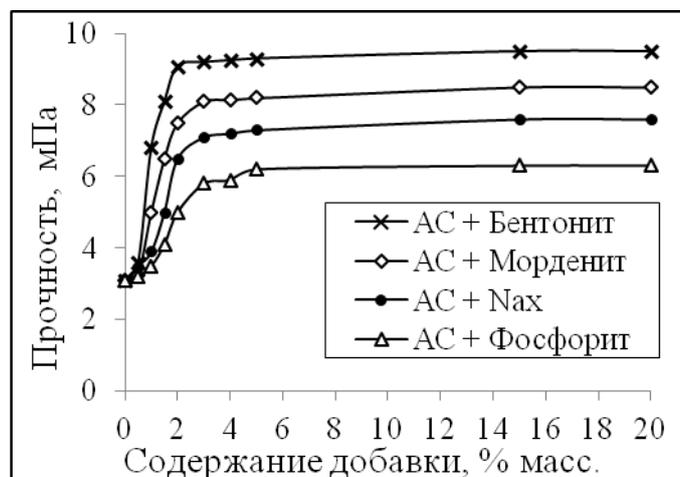


Рис. 2. Зависимость прочности гранул от количества добавки.

приводит к ухудшению качества готового продукта.

Добавки нерастворимых неорганических веществ являются центрами кристаллизации, и их введение в плав АС приводит к увеличению плотности упаковки кристаллизующегося вещества в грануле, что приводит к повышению прочности последних.

Из рис. 2 видно, что введение исследуемых добавок до 4,0 % в плав АС приводит к повышению

прочности гранул, увеличение их содержания свыше 5,0 % масс. неэффективно. Максимальной прочностью обладают гранулы АС, модифицированные добавкой БТ.

Твердый НА в интервале температур от минус 17 до 169,6 °С существует в виде пяти кристаллических модификаций, каждая из которых устойчива лишь в определенном температурном диапазоне, а переход из одной модификации в другую (полиморфный переход) сопровождается изменением кристаллической структуры и физического объема гранулы.

В частности, переход III→IV (32,3 °С) приводит к уменьшению удельного объема кристаллической решетки на 3,7%. Суточные колебания температуры в условиях длительного хранения аммиачной селитры вызывают модификационные превращения IV↔III, приводящие к ухудшению свойств гранулированной АС: разрыхлению поверхности гранул, снижению их механической прочности и увеличению слеживаемости.

Изменить температуры модификационных превращений НА, а также минимизировать полиморфный переход IV→III возможно путем снижения остаточной влажности гранул, кондиционированием АС добавками, гидрофобизирующими поверхность гранул, и введением в плав АС добавок неорганических веществ, изменяющих кристаллическую структуру АС.

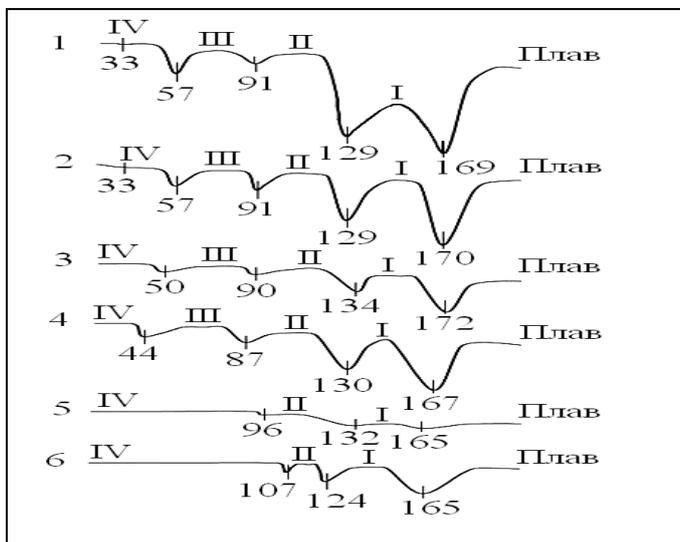


Рис. 3. Термограммы образцов АС:

1. НА хч ГОСТ 22867-77; 2. АС ГОСТ 2-85;
3. АС+ФТ (1,5%); 4. АС+NaX (1,5%);
5. АС+МТ (1,5%); 6. АС+БТ (1,5%).

лению НА при  $T_{пл}=169$  °С. Для образцов 1, 2, 3, 4, выявлены три последовательных модификационных превращения, характерных для НА: IV→III, III→II, II→I и плавление, которые при введении добавок ФТ и цеолита NaX немного, но разнонаправленно, смещаются по температуре. В образцах 5, 6 нарушается указанная последователь-

Используя метод дифференциального термического анализа (ДТА) (прибор Q-1500D системы Паулик-Паулик-Эрдей) были сняты термограммы образцов АС с неорганическими добавками (рис. 3), на которых видны эндотермические эффекты, соответствующие полиморфным и фазовым переходам экспериментальных образцов.

Образец НА (термограмма 1) имеет полиморфные переходы при температурах: 57, 91 и 129 °С, фазовый переход, соответствующие плавлению НА при  $T_{пл}=169$  °С.

ность, отсутствует модификация III и стабилизируется переход IV→II, что обеспечивает меньшую деформацию кристаллической решетки образцов, большую механическую прочность гранул и способствует более длительному хранению модифицированной АС в интервале температур 25-50 °С.

Введение исследуемых добавок приводит также к уменьшению температуры плавления образцов на 4-7 °С по сравнению с АС ГОСТ 2-85, что открывает возможности некоторой экономии энергоресурсов при грануляции. Из исследованных нами добавок БТ является одним из наиболее доступных и дешевых модификаторов, а эффективность его несколько выше, чем у синтетического цеолита типа NaX и природного МТ, поэтому дальнейшие исследования проводили с БТ.

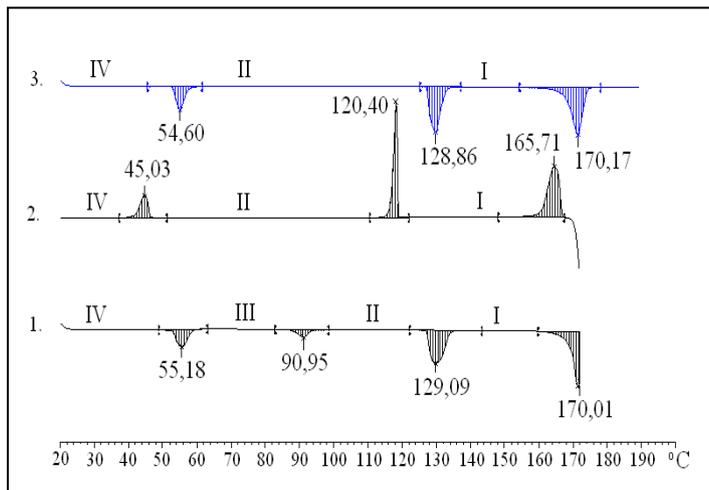


Рис. 4. Термограммы образца НА хч в цикле нагревание-охлаждение-нагревание.

модификационных превращений, и, соответствующих им значений теплоемкости и теплового эффекта. Методика исследования заключалась в следующем: исходный образец НА с постоянной скоростью 5 °С/мин нагревали до Тпл. - термограмма 3 (рис.

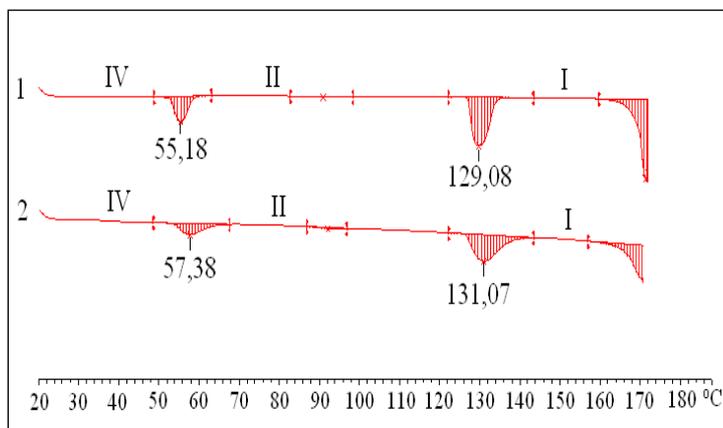


Рис. 5. Термограммы модифицированных образцов АС: 1. АС+БТ (1,0%); 2. АС+БТ (1,5%);

нагревания-охлаждения-нагревания образца с фиксацией эффекта его

исследования проводили с БТ. Методом ДСК (прибор DSC 1/TGA системы Mettler Toledo) исследованы модификационные превращения экспериментальных образцов НА (рис. 4) и АС с добавкой БТ (рис. 5). Зависимости 1, 2, 3 на рис. 4 соответствуют участкам термограмм АС, отображающим цикл

нагревания-охлаждения-нагревания образца с фиксацией эффекта его модификации и их последовательные превращения IV→III, III→II, II→I и плав); далее образец охлаждали до T=25 °С и вновь нагревали до Тпл. (термограммы 2 и 1, на которых модификация III не обнаружена и отсутствует полиморфный переход IV→III. Мы определенно связываем это явление с отсутствием в двух последних случаях

влаги в образце, что согласуется с литературными данными. В промышленных масштабах этого эффекта достичь очень сложно. Однако, использование БТ и МТ - алюмосиликатов природного происхождения, приводит к адсорбционному связыванию

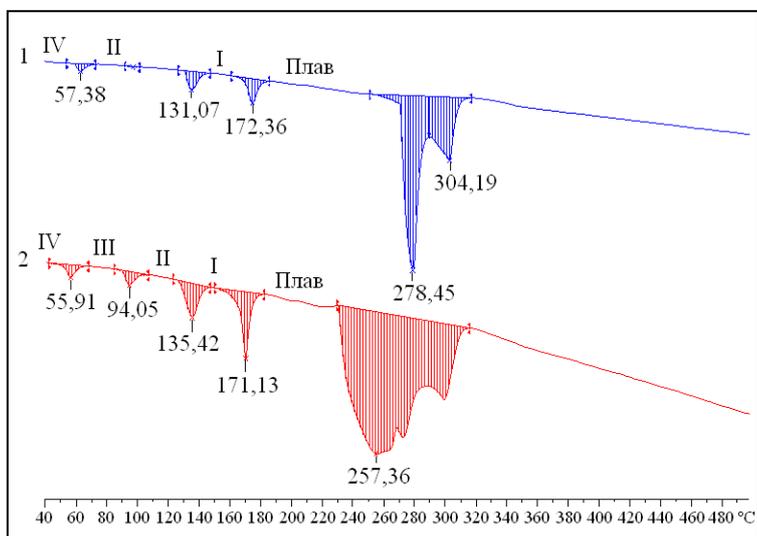


Рис. 6. Термограммы образцов аммиачной селитры: 1. АС+БТ (1,5%) сплав.; 2. АС+БТ (10%), сплав.

ими остаточной влаги в АС, что проявляется в эффектах, аналогичных для глубоковывсушенного НА (рис. 3. термограммы 5 и 6, рис. 5. термограмма 1 и 2 (АС с добавкой бентонита 1,0 и 1,5 %)). В тоже время, термограмма 2 (рис. 6) образца АС с добавкой БТ 10 % имеет серьезные отличия от термограммы 1: обнаружена модификация III, больше величина эндотермических эффектов, соответствующих модификационным превращениям и процессам плавления и разложения.

ния.

По результатам термограмм, полученных на ДСК, построены зависимости теплоемкости от температуры для образца АС с добавкой 1,5% БТ и образца НА (рис. 7). Из них видно, что переходы IV→III и III→II для НА характеризуются изменением

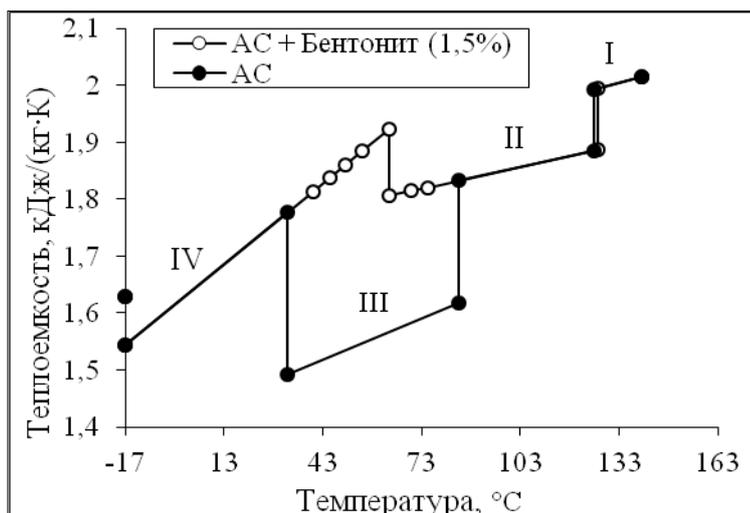


Рис. 7. Зависимость теплоемкости образцов от температуры.

теплоемкости, которые сопровождаются сначала значительным уменьшением, а затем увеличением объема гранулы, что согласуется с литературными данными. В экспериментальном образце отсутствует модификация III, стабилизируется переход IV→II, сопровождающийся незначительным изменением теплоемкости, и, соответственно, меньшим изменением объема. Параметры

кристаллических решеток (табл. 1) различных модификаций НА являются свидетельством того, что при переходах IV↔III↔II происходят существенные изменения кристаллической структуры соли. Такие превращения, сопряженные с изменением коор-

динационных чисел, влекут за собой увеличение или уменьшение межионных расстояний, следовательно, увеличение или уменьшение объема вещества.

В образцах с БТ стабилизация перехода IV→II, представляется непосредственным переходом ромбической бипирамидальной модификации в тетрагональную, миную ромбическую моноклиническую (III), что обеспечивает меньшую деформацию кристаллической решетки образцов и большую механическую прочность гранул. Это

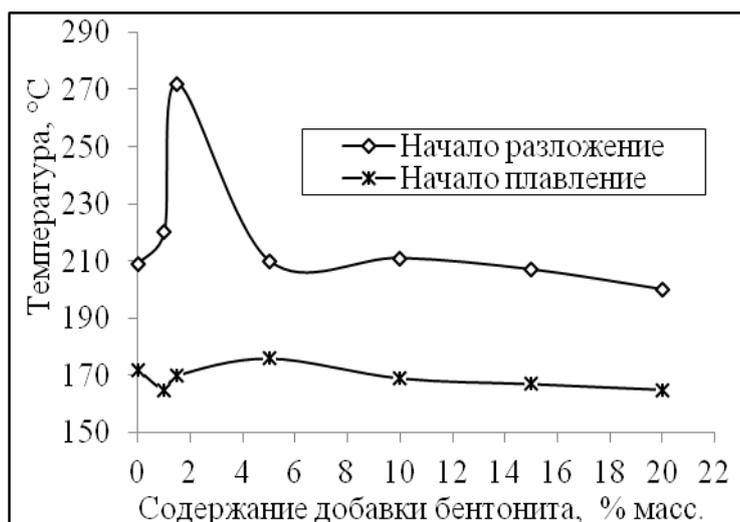


Рис. 8. Зависимость температуры плавления и разложения образцов от содержания модифицирующей добавки.

Тпл. образца с добавкой 2,5% не превышало Тпл. образцов сравнения, дальнейшее увеличение добавки до 5% БТ привело к повышению Тпл. на 8°C. Зависимость температуры начала разложения образцов АС (при скорости нагревания 5 °C/мин) от количества добавки имеет максимум соответствующий 1,5 % БТ. Т.о., оптимальное количество добавки БТ в АС, обеспечивающее синергетический эффект образцов находится в пределах 1,0-1,5 %.

С целью уточнения предполагаемого механизма действия добавки и влияния на него способа ее введения образцы АС, модифицированные БТ, получали смешением, сплавлением и сокристаллизацией. В образцах, полученных смешением, добавка не полностью реализует свои возможности, из-за неравномерного распределения.

У образца АС+БТ (1,5 %), полученного методом сплавления отсутствует модификация III, сохраняется стабилизация фазового перехода IV→II, а разложение происходит с эндотермическим эффектом (термограмма 1, рис. 9). У образца, АС+БТ (1,5%), полученного методом сокристаллизации (термограмма 2, рис. 9), появляется модификация III и последовательные модификационные превращения: IV→III,

свойство способствует более длительному хранению модифицированной АС при суточных колебаниях температур (25- 55 °C) без разрушения гранул. Исследование влияния содержания добавки БТ (0,5-20 %) на температуры плавления и разложения экспериментальных образцов показали, что эти зависимости носят экстремальный характер (рис. 8).

Уменьшение температуры плавления образцов отмечали при содержании добавки 0,5 % - 1,5 %.

III→II, II→I; при разложении образца наблюдается частичное изменение эндоэффекта на экзоэффект. Появление экзоэффекта может провоцировать взрывное разложение АС при  $T > 200$  °С. Следует отметить также, что температуры модификационных превращений, а также плавления и разложения немного смещаются в область меньших значений, тем самым уменьшая термостабильность сокристаллизованного образца.

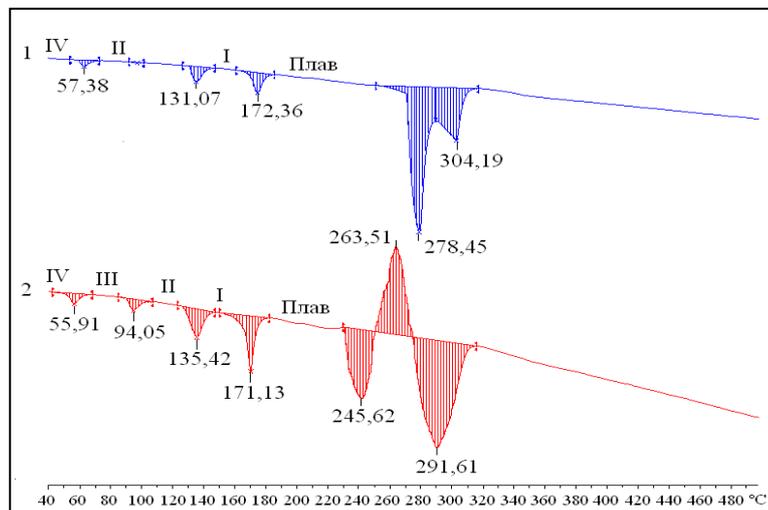
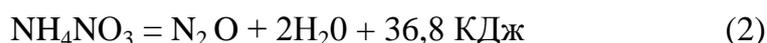
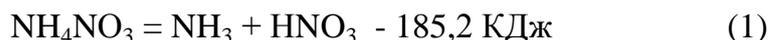


Рис. 9. Термограммы образцов: 1. АС+БТ(1,5%) сплав.; 2. АС+БТ(1,5%) сокр.

Дальнейшее увеличение добавки БТ до 10,0 % в образце АС, полученного сокристаллизацией приводит к его разложению с мощным экзоэффектом, неопределенным количеством из-за ограничения шкалы прибора.

Процесс терморазложения АС с добавкой БТ является

основным с точки зрения промышленной безопасности его производства, т.к. история производства АС связана с многочисленными случаями происходящих взрывов. Причём, взрывы случались как в технологическом оборудовании (аппарат ИТН), так и в процессе хранения и транспортировки готового продукта. Температура разложения влияет на скорость и характер разложения АС (реакции 1-3):



Влияние скорости нагревания образцов АС с добавкой БТ на температуру их разложения и потерю массы исследовали при скорости 5 и 10 °С/мин. Разложение АС начинается при температуре 209 °С, а экспериментальных образцов - при температуре 210-220 °С.

Присутствие добавки БТ оказывает ингибирующее действие на разложение селитры, сглаживая его характер и повышая температуру начала деструкции до 270 °С, что позволяет повысить безопасность проведения процесса. Из рис. 10 видно, что более высокая скорость нагревания образца вызывает автокаталитическое самоускорение процесса разложения с образованием большого количества газообразных продуктов, что выражается резкой потерей массы.

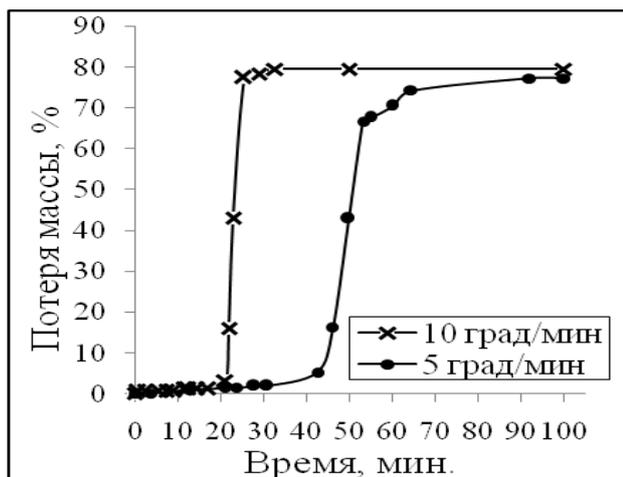
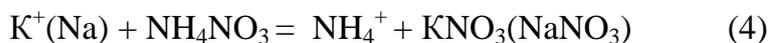


Рис. 10. Термическое разложение образцов при разных скоростях нагрева. где  $x < 1$ .

Из литературных данных известно, что катионы, ранее адсорбированные на БТ, вытесняются другими при условии их большей концентрации. В нашей системе радиусы ионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  близки и равны соответственно: 0,143 нм, 0,133 нм, и 0,098 нм, причем концентрация ионов  $\text{NH}_4^+$  намного превосходит концентрацию  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ . Это создает возможность для ионного обмена, в результате которого возможно образование сложных соединений на основе НА. В результате ионного обмена вероятно образование нитрата калия или натрия:



Экзотермический характер разложения характерен для нитрата калия и его

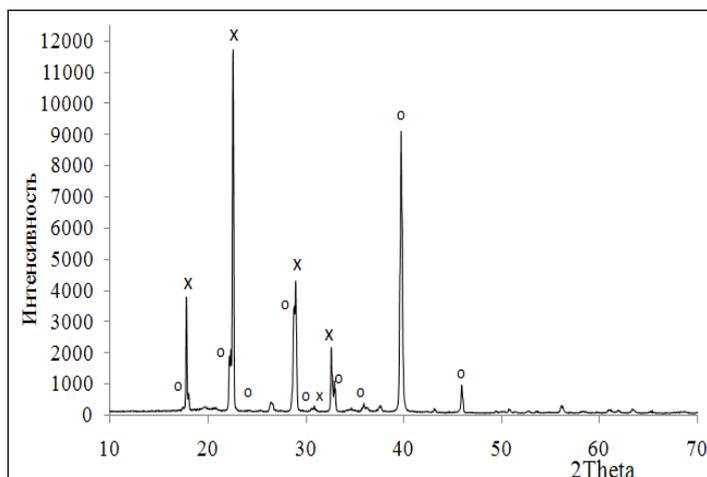


Рис. 11. Рентгенограмма образца АС с добавкой БТ (10%): х – фаза 1; о – фаза 2.

кристаллов солей для разных способов их получения: сокристаллизацией и сплавлением (табл. 1).

Методом рентгенофазового анализа образцов, модифицированных добавкой БТ, установлено присутствие в них двух фаз, содержащих НА, но имеющих несколько отличные параметры кристаллической решетки (рис. 11, табл.1).

Основной частью добавки БТ является минерал монтмориллонит, который соответствует общей формуле  $(\text{K},\text{Na})_x(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,

где  $x < 1$ .

смеси с НА. По результатам термограмм была обнаружено, что с увеличением содержания влаги увеличивался экзотермический эффект разложения экспериментальных образцов, что позволило нам предположить образование в нашей системе твердого раствора  $\text{KNO}_3$  на основе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . С помощью РСА экспериментальных образцов определены параметры элементарной ячейки

Табл. 1. Параметры ячейки в системе АС-бентонит.

Фаза	Состав образца		Параметры ячейки, нм			Объем элементарной ячейки, нм <sup>3</sup>
	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , %	KNO <sub>3</sub> , %	a	b	c	
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (IV)	100	0	0,496	0,545	0,575	0,1550
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> сокр.(фаза 1)	90	10	0,495	0,546	0,576	0,1558
KNO <sub>3</sub> * сокр.(фаза 2)	90	10	0,491	0,546	0,582	0,1561
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> спл.(фаза 1)	90	10	0,490	0,546	0,576	0,1541
KNO <sub>3</sub> * спл.(фаза 2)	90	10	0,489	0,546	0,578	0,1543

\* Незначительное содержание фазы 2 (менее 2 %) в экспериментальных образцах не позволяет провести ее прямую идентификацию РФА, но опираясь на литературные и собственные экспериментальные данные мы предполагаем, что она вероятно соответствует образованию KNO<sub>3</sub>·nNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, для которого характерен экзотермический эффект разложения.

Как видно из данных табл. 1 объем элементарной ячейки, соответствующий НА равен 0,1550 нм<sup>3</sup>, в образце, полученном сплавлением объем ячейки по двум обнаруженным фазам уменьшается, соответственно, до 0,1541 и 0,1543 нм<sup>3</sup>, а в образце, полученном сокристаллизацией, увеличивается до 0,1558 и 1558 нм<sup>3</sup>. Как правило, элементарная ячейка увеличивается в размерах при замещении иона меньшего радиуса на ион большего радиуса, при обратном замещении ячейка уменьшается. Как следует из закона Вульфа-Брэгга, увеличение параметров элементарной ячейки приводит к увеличению значений межплоскостных расстояний. Согласно другим источникам, отклонение значений атомных радиусов в пределах 10-15% характерно при образовании твердых растворов. На наш взгляд, в образцах, полученных методом сокристаллизации, присутствует захваченная кристаллами вода, это приводит к увеличению размера ячейки в пределах 10 %, в этом случае имеет место образование в системе твердого раствора KNO<sub>3</sub>·nNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, приводящее к увеличению температуры разложения образцов.

Таким образом, выполненные исследования по модифицированию АС природными кремнийсодержащими добавками щелочного характера позволяют заключить, что их положительное влияние на свойства АС обусловлено воздействием добавок на формирование более устойчивой (стабильной) компактной кристаллической структуры АС.

В четвертой главе представлена технологическая часть, которая содержит следующие разделы.

4.1. Исследование реологических свойств расплавов АС с кремнийсодержащими добавками

Для осуществления технологии получения модифицированной АС на базе действующих схем крупнотоннажного производства необходимо знание реологических свойств ее расплавов. Поэтому в ходе эксперимента были определены плотность и вязкость плава АС в присутствии добавок. Результаты исследований показали, что плотность и вязкость плава монотонно повышаются с увеличением количества вводимой добавки (Рис.12, 13).

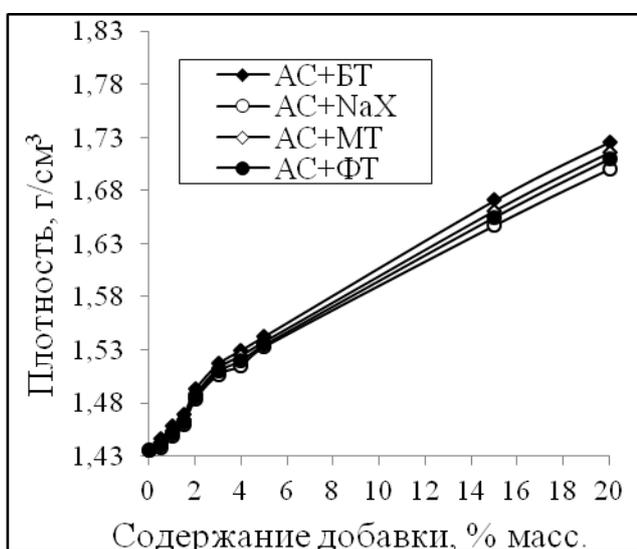


Рис. 12. Влияние содержания добавки на плотность образцов.

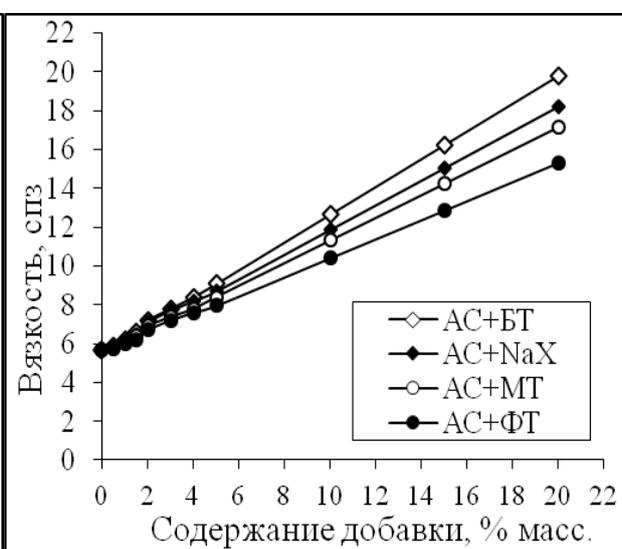


Рис. 13. Влияние содержания добавки на вязкость образцов.

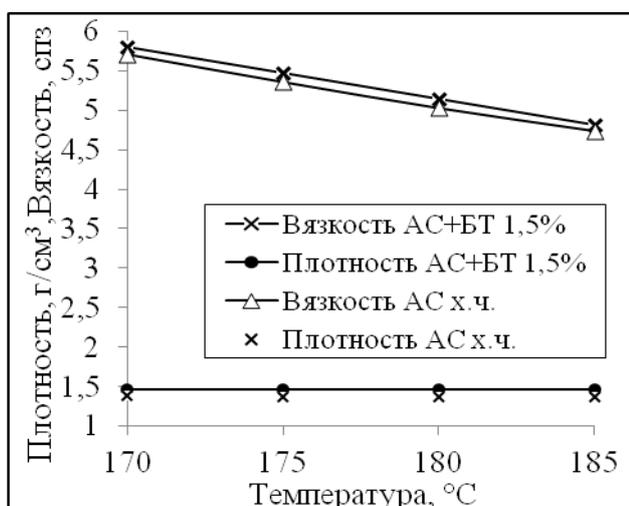


Рис. 14. Влияние температуры на плотность и вязкость образца АС+БТ(1,5%).

Следует отметить, что, несмотря на значительное увеличение плотности и вязкости, плава экспериментальных образцов имеет подвижную консистенцию и обладает достаточной текучестью. Однако, руководствуясь оптимальным количеством добавки для безопасности производства, были исследованы реологические характеристики модифицированной АС с добавкой БТ 1,5 % масс. в температурном диапазоне 168-185 °С (рис. 14).

Сводная характеристика экспериментальных образцов приведена в табл. 2. Откуда видно, что модифицированные образцы по физико-химическим и физико-механическим характеристикам превосходят АС ГОСТ 2-85, лучшими свойствами по совокупности характеристик обладают образцы с добавкой БТ.

Табл. 2. Характеристики экспериментальных образцов.

Показатель	Образцы аммиачной селитры						
	АСГОСТ 2-85	НА (х.ч.)	АС+МТ	АС+NaX	АС+ФТ	АС+БТ	$\delta$ , %
Концентрация добавки, % (масс.)	0	0	1,50	1,50	1,50	1,50	0,02
Влагосодержание, % (масс.)	0,15	0,15	0,13	0,14	0,15	0,14	0,02
Гигроскопичность, %, при 20 °С	57	66,9	58	54	56	61	0,02
Прочность гранул, МПа	1,60	1,40	8,90	9,90	6,80	8,70	4,0
Температура разложения, °С	250	267	286	272	254	272	1,0
Разрушенных гранул после 10 циклов нагрев– охлаждение (20–55°С), %	91	97	26	11	37	21	-

#### 4.2. Технологические решения по модернизации промышленного процесса получения модифицированной АС

Технологический процесс производства АС с добавкой БТ (рис. 15), осуществляется следующим образом: плав АС после выпарного аппарата 10 поступает в емкость 13, куда вводится добавка тонкомолотого БТ с размером частиц не более 0,07 мм с помощью автоматического шнекового дозатора 14, конструкция которого исключает прямой контакт плава с воздухом и облегчает процесс введения добавки. Добавка в дозатор 14 поступает с помощью шнекового питателя 15. Емкость 13 оборудована мешалкой, с помощью которой достигается максимальная гомогенизация плава с добавкой, после чего модифицированный плав проходит фильтр 16, на котором удерживаются частицы, имеющие размеры, превышающие диаметр отверстий грануляторов. Далее процесс осуществляется по традиционной схеме: гранулирование, охлаждение, рассев.

Предлагаемая модернизированная схема является универсальной, т.к. позволяет производить как магниезильную АС, так и АС с добавкой БТ.

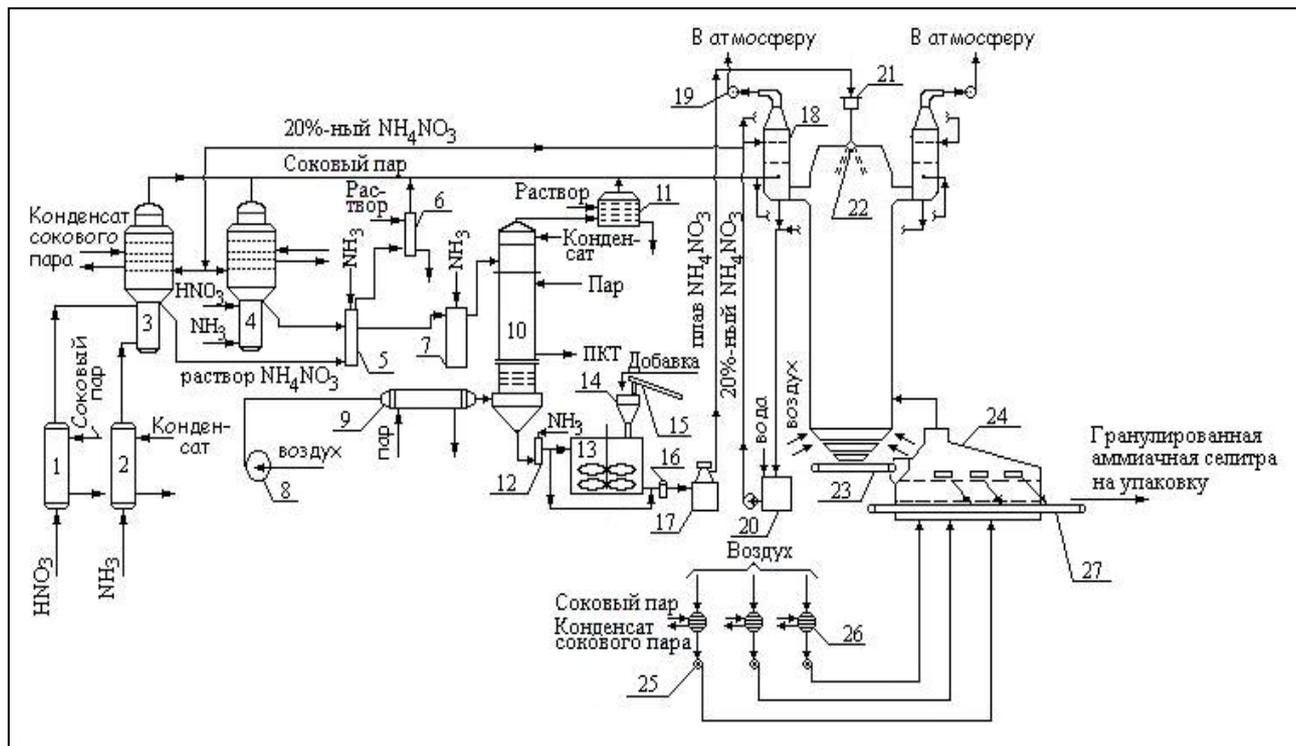


Рис. 15. Технологическая схема производства модифицированной АС: 1,2,9,26-теплообменники; 3,4-ИТН; 5,7,12-донецитризаторы; 10-выпарной аппарат; 6,11,18-скрубберы; 13-емкость для введения добавки; 14-дозатор; 15-питатель шнековый; 16-фильтр для плава; 17,21-емкости для плава; 20-емкость для раствора АС; 22-грануляторы; 23-транспортер ленточный; 25-вентиляторы; 24-аппарат КС.

## ВЫВОДЫ

1. Использование природных кремнийсодержащих добавок для модифицирования АС с целью улучшения ее потребительских свойств показало эффективность ряда добавок, в первую очередь, бентонита.

2. Для модифицированных образцов установлены интервалы и интерпретирован механизм модификационных превращений АС IV→III→II→I и IV→II в процессах нагревания и охлаждения.

3. Определено, что среди изученных добавок наилучшие результаты показал природный бентонит, оптимальная концентрация которого составляет 1,0-1,5 % масс. БТ дешев и доступен в сырьевой базе Узбекистана и других стран.

4. Обоснован и предложен механизм ингибирующего действия добавок на процесс термодеструкции АС, заключающийся в повышении температур начала разложения за счет уплотнения кристаллической структуры. Следует избегать быстрых

режимов нагревания и высоких концентраций добавки, приводящих к образованию  $\text{KNO}_3$  (и его твердых растворов с  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), провоцирующего ускорение детонации.

5. Выявленное отсутствие III модификации АС и прямого перехода  $\text{IV} \leftrightarrow \text{II}$  в присутствие добавки БТ приводит к устойчивому поведению АС при температурах 20-55 °С, в отличие от немодифицированной АС, что особенно важно для хранения и транспортирования продукта.

6. Исследованиями установлено, что из трех возможных способов введения в АС добавок наилучшим для свойств продукта является введение их в плав перед стадией гранулирования.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Усмонов, К. П., Почиталкина, И. А., Конькова, Т. В., Либерман, Е. Ю. Дифференциально-термический анализ образцов аммиачной селитры, модифицированной цеолитом // Успехи в химии и хим. технологии: сб. науч. тр. РХТУ. М.: Издательство РХТУ, 2009. Т. XXIII, № 10, С. 41-45.

2. Усмонов, К. П., Маматкулов, А. М., Эмирсалиев, С. С., Почиталкина, И. А., Кондаков, Д. Ф. Полиморфные превращения и свойства образцов аммиачной селитры, модифицированной неорганическими добавками // Успехи в химии и хим. технологии: сб. науч. тр. РХТУ. М.: Издательство РХТУ, 2011. Т. XXV. № 8, С. 61-65.

3. Почиталкина, И. А., Петропавловский, И. А., Кондаков, Д. Ф., Усмонов, К. П. Влияние неорганических добавок на свойства аммиачной селитры // Химическая промышленность сегодня. 2012, №3, С. 4-7.

4. Усмонов, К. П. Термическое разложение аммиачной селитры, модифицированной неорганическими добавками // Материалы XIX Международной конференции, студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов”, секция “Химия”. МГУ им. М. В. Ломоносова. М.: 2012, С. 298.

5. Усмонов, К. П. Рентгенографическое исследование модифицированных образцов аммиачной селитры // Сб. тр. II конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ им.Н.С. Курнакова. М.: 2012, С. 84-85.

6. Усмонов, К. П., Маматкулов, А. М., Почиталкина, И. А., Петропавловский, И. А., Петропавловская, Н. Н. Кремнийсодержащие природные модификаторы // Успехи в химии и хим. технологии: сб. науч. тр. РХТУ. М.: Издательство РХТУ, 2012. Т. XXVI. № 8, С. 60-63.

7. Почиталкина, И. А., Петропавловский, И. А., Усмонов, К. П. Кремнийсодержащие природные модификаторы аммиачной селитры // Химическая технология. 2012, №11, С. 455-460

