

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИ ЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ, РАЗРАБОТАННЫЕ В МИТХТ

А.Л. Таран, Е.В. Долгалёв, А.Ю. Холин

В работе представлены наиболее современные и востребованные промышленностью способы производства технологически и экологически безопасных азотсодержащих минеральных удобрений. Это производство известково-аммиачной селитры (CAN), «догранулированного» карбамида для внутрпочвенного внесения и эффективного тукосмешения, капсулированных NK, NS, NPK удобрений с регулируемым выделением целевых компонентов и др.

Анализ источников потерь и нерационального использования традиционных азотсодержащих удобрений в сельском хозяйстве и связанного с этим экологического ущерба позволяет разработать технологии получения экологически более безопасных азотсодержащих минеральных удобрений. Наиболее значимыми составляющими потерь азотсодержащих удобрений являются: вымывание и нитрификация (до 50-70%), а также потери при транспортировке, хранении и внесении в почву (до 10%) [1]. Кроме экономического данная проблема имеет экологический аспект, связанный с попаданием удобрения в поверхностные и грунтовые воды, накоплением нитритов и нитратов в растениях из-за их нерационального питания на различных стадиях роста и «зарастанием» ливневых канализаций крупных городов [2].

В работах Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ) показано, что увеличение статической прочности и размера гранул в 1.5-2 раза и пролонгированное (в соответствии с фазами развития растения) выделение азотной и калийной составляющих снижает упомянутые потери и негативный эффект, наносимый ими экосистеме (почва (вода) – растение – человек) в 1.5-3 раза. Например, при использовании запатентованных нами укрупнённых (диаметром до 5-6 мм) капсулированных гранул азотсодержащих удобрений для внутрпочвенного внесения (в частности, капсулированных NK – удобрений для защищенного грунта [1, 2]) удаётся создать взаимосвязанную систему «растение – источник удобрений и микроэлементов», обеспечивающую требуемое

растению выделение целевых компонентов. При этом потери удобрения минимальны, обеспечивается рост урожайности до 15%, продукция растениеводства содержит лишь следы нитратов, нитритов и имеет оптимальное соотношение микроэлементов [3].

В случае широкого внедрения предлагаемых [3] технологий можно экономить от 10 до 30% производимых в России азотсодержащих удобрений. Это кроме экономического эффекта приводит к снижению нагрузки на экосистему, ибо производство удобрений связано с энерго- и ресурсозатратами и вносит существенный «вклад» в загрязнение воздушного бассейна. Почва и водоёмы загрязняются отвалами из твёрдых отходов производства NPK удобрений (фосфогипсом, конверсионным мелом). Значительно тепловое «загрязнение» атмосферы и потребление энергии (прежде всего природного газа) [3]. Негативное экологическое воздействие можно снизить на 10-30% при производстве гранул повышенной статической прочности (без дефектов в виде усадочного канала на поверхности), укрупнённого, близкого к монодисперсному грансостава, пригодных для внутрпочвенного внесения, в том числе в капсулированном виде [3, 4]. Эти задачи были решены одним из авторов сообщения в МИТХТ и его коллегами в ГИАПе в ходе проводимых последние 25 лет совместных работ [3, 4].

Прежде всего в начале 1980-х годов решалась задача укрупнения грансостава, снижения его полидисперсности и увеличения статической прочности гранул азотсодержащих удобрений (NH_4NO_3 , карбамида, NPK, и NP -удобрений), производимых в

грануляционных башнях. Первые два вопроса были быстро разрешены за счёт строительства грануляционных башен с увеличенной рабочей высотой (агрегаты АС-72, $H_p=50$ м в производстве аммиачной селитры, агрегаты с $H_p=50$ и 80 м в производствах карбамида) и с использованием диспергаторов расплава с виброраспадом его струй. Увеличения статической прочности и выхода гранул без усадочных каналов на поверхности, повышения их устойчивости к циклам нагрев↔охлаждение $-20^{\circ}\text{C} \leftrightarrow 60^{\circ}\text{C}$ мы добились использованием добавок (модификаторов), вводимых в жидком (в виде водных растворов) и твердом мелкодисперсном состоянии в расплав (раствор) удобрения с целью изменения кинетических параметров кристаллизации расплава и полиморфных превращений в кристаллической фазе.

Этой работе предшествовали теоретические и экспериментальные исследования по кинетике кристаллизации и полиморфных превращений, создание математических моделей и экспериментальные исследования процессов гранулирования кристаллизацией капель расплавов [3].

В качестве модификаторов нами предложены композиции из уже используемых промышленностью минеральных удобрений добавок (магнезиально-железистая, модификатор с повышенным содержанием сульфата аммония, карбамид-формальдегидный модификатор, обработанные ПАВ пылевидные частицы того же удобрения и др.) [2, 3]. Модификаторами могут быть любые пылевидные продукты, обработанные запатентованным нами методом физического активи-

рования, т.е. смешением их с раствором (расплавом) или твёрдым удобрением при совместном измельчении до размера 20-60 мкм. При этом в порах носителя, неплавящегося (нерастворяющегося) в перегретом расплаве удобрения, содержатся в большом количестве центры кристаллизации требуемой кристаллической модификации [2, 3]. Нами предложен и запатентован также метод химического активирования модификаторов, когда в ходе обменной химической реакции в расплаве удобрения образуется мелкодисперсный твердый носитель, содержащий в порах центры кристаллизации удобрения [2, 3]. С помощью этих модификаторов удалось повысить статическую прочность и выход гранул без усадочных каналов для аммиачной селитры и карбамида не менее, чем в 2 раза, сделать гранулы NH_4NO_3 устойчивыми к термическим циклам нагрев ↔ охлаждение $-20^{\circ}\text{C} \leftrightarrow 60^{\circ}\text{C}$. Однако гранулированием в башнях получать продукт, пригодный для внутривнесения и эффективного капсулирования тонкими полимерными покрытиями невозможно.

Оценка себестоимости аммиачной селитры и известково-аммиачной селитры на основе доломита и конверсионного мела позволила оценить сроки окупаемости предлагаемой реконструкции агрегатов АС-60 и АС-72 (табл. 1).

Таблица 1. Сравнение себестоимости аммиачной и известково-аммиачной селитры (расчет на 1 тонну готового продукта).

| Наименование продукта | Себестоимость 1 тонны, руб. | Разница в себестоимости, руб. |
|--|--------------------------------|----------------------------------|
| Аммиачная селитра | 943 | 192 |
| ИАС с использованием доломита | 751 | |
| Аммиачная селитра | 943 | 276 |
| ИАС с использованием конверсионного мела | 667 | |

На основе проведенных работ создан типовой проект данной технологии, рассчитанный на производительность одной грануляционной башни $\sim 30 \div 50$ т/час. Стоимость реконструкции $\sim 40-100$ млн. руб. Окупаемость с начала производства – 2-4 мес.

Окупаемость обеспечивается, даже по грубым подсчетам, за счет меньшей себестоимости. Себестоимость ниже на $\sim 26\%$ за счет

содержания наполнителя (доломит, мел или известняк), что при цене аммиачной селитры $\sim 3000-3500$ руб. за тонну и, принимая цены на САН и аммиачную селитру равными, составляет выигреш $\sim 800-900$ руб. При неуплате пошлины (~ 1400 руб./тонна) введенной на ввоз аммиачной селитры в страны ЕС оценочная выгода составит $\sim 2200-2300$ руб./тонну или, при производительности ~ 300000 т/год, $\sim 650-700$

млн. руб./год.

Нами установлено, что для получения высококачественных капсулированных гранул последняя должна быть прочной (не менее 1500 – 2000 г/гранулу), не содержащей пылевидных частиц, для аммиачной селитры и удобрений на её основе она должна быть устойчивой к термическим циклам нагрев↔охлаждение $-20^{\circ}\text{C} \leftrightarrow 60^{\circ}\text{C}$, быть достаточно крупной (диаметром не менее 3-5 мм), иметь сферическую форму и гладкую (без дефектов, трещин и шероховатостей), хорошо смачиваемую расплавом (раствором) капсулянта поверхность. Такая гранула и без капсулирования является удовлетворяющим всем современным требованиям продуктом для внутривнесения. Применяемые в промышленности методы гранулирования не обеспечивают выполнение этих требований.

Нами предложено [3] для достижения поставленной цели «догранулировать» выпускаемые (прежде всего в гранбашнях) гранулы NH_4NO_3 и карбамида окатыванием их расплавом с запатентованными нами добавками. При этом расплав с добавками может служить связующим для «накатываемой» мелкодисперсной составляющей при получении многокомпонентных, многослойных укрупнённых гранул. Снимаются также ограничения на использование компонентов, реагирующих с расплавом [4]. Во всех случаях улучшаются традиционные показатели качества гранул и появляется возможность гибкого изменения их состава (варьирование соотношения питательных компонентов, введение микроэлементов, ростовых веществ, ингибиторов нитрификации и дезинфектантов). Это обеспечивает полифункциональность удобрений, улучшение их «усваиваемости» растением, снижение потерь удобрений, а в конечном итоге повышение урожайности экологически чистой продукции, снижение негативной экологической нагрузки в системе почва (вода) – растение – человек (животное).

Ещё большего эффекта можно добиться сочетанием внутривнесения с капсулированием гранул (в том числе тонкими не более 1-2% об. водоустойчивыми оболочками из хорошо разрушаемых в почве полимеров: композиции полиэтиленовых восков, смеси полиэтилена низкой плотности и полигидроксипропирилата и других предложенных нами композиций [2, 3]).

Технологически несложно, экологически безопасно, а, следовательно, более перспек-

тивно нанесение на гранулы расплавов капсулянтов с целью получения азотсодержащих удобрений пролонгированного действия. Применительно к карбамиду, NK, NP, NPK – удобрениям нами предложены и апробированы расплавы разлагающихся в почве композиций на основе полиэтиленовых восков, а также капсулирование расплавом серы с повышенным содержанием полимерной серы, что по сравнению с продуктом «Gold-N», выпускавшимся фирмой «ICI», позволило при одинаковых скоростях растворения снизить расход капсулянта в 3-4 раза (с ~20% об. до 6-8%) [1-3]. Разработана технология получения медленно действующего NK – удобрения состава ($\text{N}_2 : \text{K}_2\text{O} = 1:1.6$ мольн.) для защищенного и открытого грунта под овощные культуры. Для изменения соотношения скоростей выделения компонентов в расплав (раствор) капсулянта вводили мелкодисперсные (20-40 мкм) частицы неорганических наполнителей, концентрацией которых регулировали селективность покрытия [1, 3]. Большая селективность достигнута при предварительной обработке частиц наполнителя холодной ($780-950^{\circ}\text{C}$) плазмой на СВЧ – плазматроне и при использовании свежеразмолотых частиц, видимо, за счет эффекта механоактивации [1, 3]. Скорость выделения питательных компонентов меняли и за счёт создания многослойных гранул, слоёв удобрений в которых отделены друг от друга капсулирующими оболочками (табл. 1) [3]. Применительно к капсулированию растворами капсулянтов были предложены, изучены и запатентованы совмещённые процессы гранулирования и капсулирования [1, 3]. Расплав удобрения диспергировали на капли, кристаллизующиеся в потоке жидкого, кипящего, паро-капельного капсулянта. Гранулы, «захватывающие» ~6% масс, раствора капсулянта, отделяли в нижней части аппарата от раствора капсулянта. Частично капсулированные гранулы поступали в барабанный аппарат, где завершался процесс капсулирования. Испарение растворителя осуществляли за счёт тепла кристаллизующихся капель расплава. Его пары улавливали конденсацией и возвращали на растворение новых порций капсулянта. Резкого снижения (~2 раза) расхода капсулянта за счёт повышения качества покрытия можно добиться, если совместить «первичное» капсулирование с гранулированием в раствор капсулянта с инициированной (радиационной) полимеризацией паров мономера [1, 3].

Технологически наиболее опасной является аммиачная селитра и NPK удобрение на её основе (нитрофоска). Аммиачная селитра является слабым взрывчатым веществом, с отсутствующим кислородным балансом, который несложно восстановить, добавив в неё ~ 6% масс. углеводородной составляющей. Аммиачная селитра входит в состав большинства промышленных взрывчатых веществ. Поэтому заводы начинают уделять внимание организации выпуска аммиачной селитры с пониженным с 34.2 до максимум 28% масс. азота. Поэтому заводами делаются попытки организации на базе существующего производства аммиачной селитры выпуска её с пониженным содержанием азота. Для этого используют добавление мела, известняка, доломита, сульфата и нитрата калия, сульфата аммония и различных вариантов фосфорной составляющей в расплав NH_4NO_3 . Такие удобрения не только технологически, но и экологически более безопасны и агрохимически эффективны. Заводы стремятся производить эти удобрения в существующих гранбашнях.

Как показали проведенные нами исследования, такой путь не является лучшим ни с экологической, ни с экономической, ни с технологической точек зрения. Он не

обеспечивает гибкой переналадки производства на различные наполнители и повышенного качества продукта.

Предложенный нами способ «догранулирования» решает все упомянутые проблемы и позволяет не только параллельно сохранить производство аммиачной селитры, но и гибко регулировать соотношение произведённого продукта с обычным 34.2% масс. и пониженным < 28% масс содержанием азота. Кроме того, с использованием предложенных добавок [1, 3] мы получаем продукт требуемого грансостава, повышенной прочности и устойчивости к термическим циклам нагрев ↔ охлаждение (в том числе гранулы, пригодные для внутрпочвенного внесения и капсулирования) [3, 4].

Изложенное показывает, что практически созданы теоретические и технологические основы для решения межотраслевой задачи производства и агрохимического использования технологически безопасных удобрений, обеспечивающих создание взаимосвязанной системы «растение – источник питательных веществ и стимуляторов роста» и позволяющих решить большинство экологических и экономических проблем производства и применения азотсодержащих минеральных удобрений.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Таран, А. Л. Эффективные технологии капсулирования гранул азотсодержащих удобрений / А. Л. Таран // Хим. промышленность сегодня. – 2003. – № 7. – С. 5–10.
2. Таран, А. Л. Технологии капсулирования гранул азотсодержащих удобрений, как способ снижения экологической нагрузки от их применения / А. Л. Таран // Безопасность жизнедеятельности. – 2003. – № 3. – С. 41–43.
3. Таран, А. Л. Теория и практика процессов гранулирования расплавов и порошков : автореф. дисс... докт. техн. наук : 05.17.08 / Таран Александр Леонидович. – М., 2001. – 50 с.
4. Olevsky, V. M. Prospective methods of production of slow-rheas capsulated fertilizers wits regulable nutrient release / V. M. Olevsky, A. L. Taran, M. K. Rustambekov // Mat. IFA Technical Conferenze, Амман (Иордания), October 1994. – Амман, 1994. – P. 207–227.