

Ю.А. Таран, Р.Н. Иванов, А.Л. Таран, А.В. Таран

Юлия Александровна Таран, Роман Николаевич Иванов, Александр Леонидович Таран(✉),
Алла Валентиновна Таран

Кафедра процессов и аппаратов химической технологии, Московский технологический университет
(Институт тонких химических технологий), просп. Вернадского, 86, Москва,
Российская Федерация, 119571

E-mail: blink182rrom@mail.ru, capsua2@mail.ru(✉), taran_yu@mirea.ru

ОСНОВНЫЕ АЗОТОСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ И ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ИХ КАЧЕСТВА

Проведен анализ изменения требований к параметрам качества гранулированных азотсодержащих минеральных удобрений, связанный с агротехнологией, экономическими и экологическими факторами. Предложены инженерные решения быстрого и эффективного достижения требуемых результатов с учетом создавшейся производственной реальности, проверенные на практике.

Ключевые слова: гранулирование, аммиачная селитра, карбамид, тарельчатые грануляторы, грануляционные башни

Yu.A. Taran, R.N. Ivanov, A.L. Taran, A.V. Taran

Yuliya A. Taran, Roman N. Ivanov, Alexander L. Taran, Alla V. Taran

Department of Processes and Devices of Chemical Technology, Moscow Technological University
(Institute of Fine Chemical Technology), Vernadskiy ave., 86, Moscow, Russia, 119571

E-mail: blink182rrom@mail.ru, capsua2@mail.ru, taran_yu@mirea.ru

MAIN NITROGEN CONTAINING FERTILIZERS AND TECHNICAL SOLUTIONS FOR IMPROVING THEIR QUALITY

The analysis of requirements changing to parameters of quality of granulated nitrogen-containing mineral fertilizers connected with agro technology, economic and ecological factors was carried out. Engineering solutions of fast and efficient achievement of desired results were proposed which take into account the created production reality. These solutions were checked practically.

Keywords: granulation, ammonium nitrate, urea, disc granulators, granulation columns

Финишной стадией, определяющей качественные показатели гранулированного продукта и его потребительские свойства, является гранулирование расплавов (растворов) [1-5]. Применяемые в РФ и за рубежом промышленные технологии гранулирования расплавов (растворов) минеральных азотсодержащих удобрений, подразделяют на две группы: приллирование и гранулирование. Технологический и сравнительный экономический анализы названных технологий показав-

ли: до производительности 10-15 т/ч эффективен процесс гранулирования в псевдоожиженном слое и тарельчатых грануляторах (сферодайзерах); до 30 т/ч – в барабанных грануляторах различных конструкций; свыше 40 т/ч вне конкуренции грануляционные башни [1-7].

Производство азотсодержащих минеральных удобрений сосредотачивали в агрегатах большой (от 60 т/ч) единичной мощности, что снижало расходные коэффициенты [1, 2, 4, 7] и себестои-

мость продукта, ущемляя ассортимент, отдельные показатели качества гранул: их статическую прочность и наиболее вероятный размер гранул [1, 3, 4, 7]. Динамика нормативной документации по требованиям к качеству гранулированной аммиачной селитры (ГОСТ 2-75, ГОСТ 2-85, ГОСТ 2-2013) отражает технические возможности существовавших технологий [1-7].

Предпринимаемыми за последние 25 лет [1, 4, 7] попытками улучшить качественные показатели приллированных гранул аммиачной селитры обеспечены результаты: основная фракция продукта диаметром 2-3 мм была доведена до 80-85% (усовершенствованием системы вибродиспергирования расплава [1, 3, 4, 7]). Статическая прочность гранул превышала последние требования нормативной документации более чем в 3 раза до 15-18 Н/гранулу в основном за счет использования модификаторов [1, 4, 6-8, 11]. По той же причине (до 90%) повышен выход гранул без усачных каналов на их поверхности [4, 7, 10], имеющих большую статическую прочность и пригодных для эффективного капсулирования тонкими полимерными покрытиями [1, 4, 7, 10, 11]. Параллельно на действующих агрегатах приллированием удалось существенно уменьшить выбросы компонентов производства в атмосферу и решить вопрос с водными выбросами [1, 4, 7]. Перспективны предлагаемые экологически безопасные агрегаты приллирования с замкнутым по охлаждающему воздуху циклом и использованием теплоты гранулообразования, утилизацией этого низкопотенциального источника [8, 12]. При гранулировании в псевдожизненном слое, окатывани-ем в тарельчатых, барабанных, лопастных грануляторах достигается статическая прочность гранул до 26 Н/гранулу, а гранулометрический состав определяется условиями его классификации [5, 6, 11]. Качество поверхности получаемых гранул ниже, чем у прилля. Но гибкость производства и расширение его ассортимента выше [6, 11].

Если рассматривать тенденции в производстве гранулированных минеральных азотсодержащих удобрений, то доля продуктов, произведенных по технологии приллирования, в мире снизилась за последние 35 лет с 80% до ~60% в настоящее время [4, 6-8, 11]. Строящиеся производства гранулированных минеральных азотсодержащих удобрений реализуют в основном технологии гранулирования.

Рост требований к качеству гранул оправдан, ибо у гранулированных продуктов повышенной прочности и размера с различными наполнителями, а также капсулированных тонкими биоразлагаемыми полимерными оболочками, потери

по сравнению с ныне выпускаемыми продуктами ГОСТ 2-85, ГОСТ 2-2013, ГОСТ 2081-92, ГОСТ 2081-2010 при транспортировке и хранении в 2-4 раза ниже, потери от вымывания поверхностными водами в 2-3 у не капсулированных гранул и до 5 раз у капсулированных ниже, чем у ныне выпускаемых продуктов [1, 4, 6, 7, 10, 11]. При использовании гранул повышенного качества наблюдается прирост урожайности на 12-25%.

Рост требований к статической прочности гранул, их размеру, гранулометрическому составу, гибкости производства и ассортименту продиктован требованиями потребителей и последними достижениями агротехнологии и агрохимии [4, 6, 7, 11]. К аммиачной селитре предъявляются дополнительные требования к безопасности ее транспортировки, хранения и применения [1, 4, 6], что достигается выпуском продукта с пониженным до 27% масс содержанием азота. Например, согласно рекомендации Комиссии Евросоюза [13] готовая известково-аммиачная селитра (CAN) должна отвечать техническим условиям, представленным в табл. 1.

Таблица 1
Характеристика продукта CAN по рекомендации ЕС
Table. 1. Parameters of CAN product on EC recommendation

Технические характеристики	Норма
Суммарная массовая доля нитратного и аммонийного азота в сухом веществе, % масс.	26-28
Массовая доля воды, % масс., не более	2
Массовая доля солей Са и Mg в пересчёте на СаСО ₃ , % масс., не более	20
Гранулометрический состав, %: - фракция 3-5 мм, не менее	96
Рассыпчатость, %	100
Статическая прочность гранул, Н/гранулу (г/гранулу), не менее	26 (2600)

Установлено, что такой продукт невозможно получить гранулированием суспензии расплава аммиачной селитры с наполнителем в существующих грануляционных башнях [1-4, 7, 9]. В промышленности используют гранулирование в барабанных аппаратах. Однако ретурность процесса достигает 3, качество поверхности гранул хуже, чем у прилля, возможны пыление продукта и повышение его слеживаемости [1, 4-6].

С целью улучшения качества NH₄NO₃ и соответствия ее требованиям ЕС была разработана промышленная установка получения известково-аммиачной селитры (CAN) производительностью до 80 тыс. т/г по технологии fattening окатывани-ем, которая пригодна для выпуска аммиачной селитры с различными ASN, ACN, NP, NK и др. наполнителями [11].

Предлагаемая принципиальная схема установки, апробированная при производстве CAN, пористой аммиачной селитры (ПАС) и карбамида повышенного качества производительностью до 200 тыс.т/г предусматривает, что после реконструкции, проводимой без остановки основного производства аммиачной селитры, сохраняется возможность одновременного получения традиционной аммиачной селитры (рисунок).

При работе установки (рисунок) гранулы аммиачной селитры, получаемые в башне или хранящиеся на складе при температуре окружающего воздуха, отбираются в требуемом по материальному балансу, составленному для каждой готовой формы, количестве и в качестве ретура подаются в систему спаренных тарельчатых грануляторов диаметром 2-2,5 м. Наполнители, размолотые до частиц размером не более 200 мкм, а для ряда продуктов с механическим и химическим активированием [8] подаются в спаренные тарельчатые грануляторы через дозаторы и питатели. Одновременно туда же пневматическими форсунками диспергируется горячим воздухом свя-

зующий раствор NH_4NO_3 с предлагаемыми добавками [4, 7, 8]. Готовые гранулы размером 3-3,5 мм по схеме без сушки, отсева и возврата ретура с температурой до 45 °С поступают на транспортер, далее на обработку антислеживателями, упаковку (например, в “биг-беги”) и склад. При производстве ПАС от приллированной аммиачной селитры ГОСТ 2-85 отсеивается фракция, проходящая через сито с отверстиями 2 мм. Она используется в качестве внешнего ретура, а наполнителями служат микропористые и предохранительные порошки [1, 4, 7]. Тарельчатые грануляторы комплектуются бункерами и системой весового дозирования для гранул аммиачной селитры и порошка наполнителя. Воздух из тарельчатых грануляторов очищается в рукавных фильтрах и выбрасывается в атмосферу с содержанием пыли не более 30 мг/м³. Осажденная пыль возвращается в бункер для наполнителя. Установка может быть пристроена к агрегату производства приллированной аммиачной селитры или может являться автономным объектом вблизи складов аммиачной селитры.

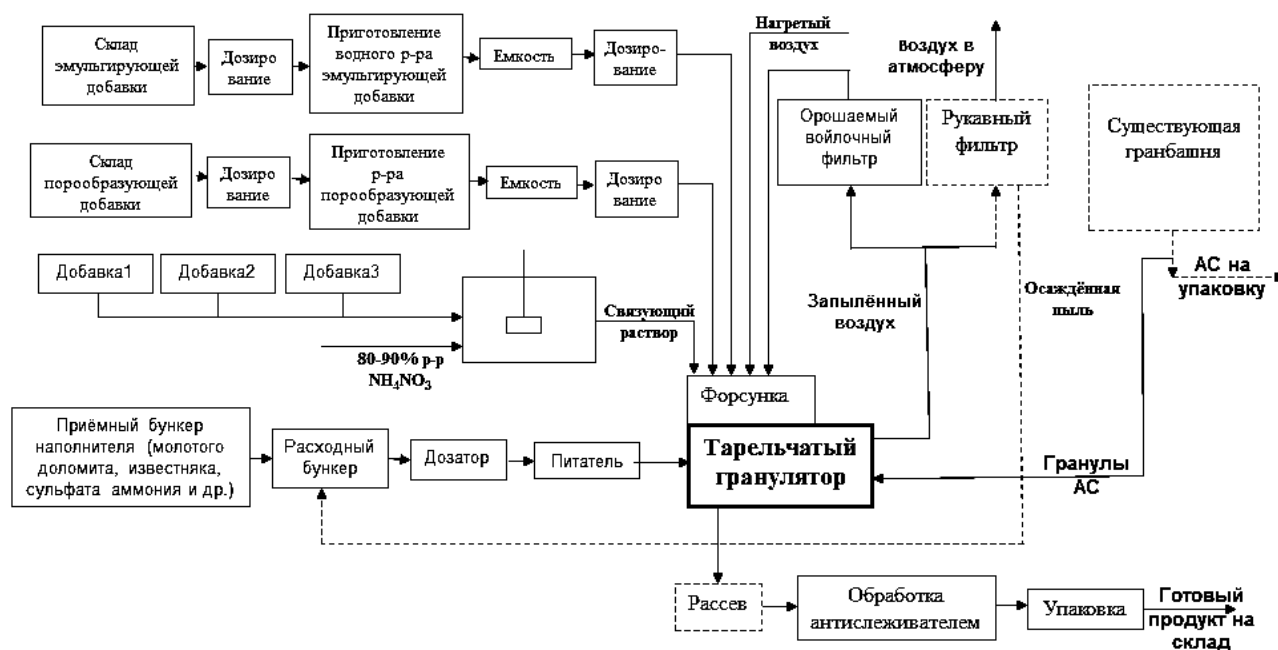


Рис. Принципиальная блок-схема реконструкции производства приллированной аммиачной селитры под дополнительный выпуск гранулированной аммиачной селитры с наполнителями и ПАС

Fig. The principal block-scheme of the production of prilled ammonium nitrate for the additional production of granulated ammonium nitrate with fillers and porous ammonium nitrate (PAN)

Производителям минеральных азотсодержащих удобрений и пористой аммиачной селитры (ПАС) следует обратить внимание на переоборудование существующих мощностей производства: аммиачной селитры, карбамида, NPK, ПАС в грануляционных башнях под возможность гибкого

(легко, максимум за 1 смену перенастраиваемого) производства аммиачной селитры с наполнителями (известково-аммиачной селитры CAN, сульфат-нитрата аммония ASN, NP, NK, азотноцеолитового NCF-удобрений с требуемым потребителем набором микрокомпонентов); карбамида

повышенного качества (статической прочности, грансостава), в том числе с наполнителями, микроэлементами, пониженной скоростью растворения в воде; NPK-удобрений гибкой формулы по составу N, P, K элементов и содержанию нитритного и аммонийного азота [1, 6].

Например, состав предлагаемой реконструкции для производства аммиачной селитры с наполнителями и ПАС включает:

1. Не реконструируемые стадии: стадия получения раствора аммиачной селитры (стадия нейтрализации и выпаривания); стадия подачи расплава аммиачной селитры на верх грануляционной башни; стадия гранулирования в башне; стадия охлаждения продукта в аппарате с псевдоожиженным слоем; стадия кондиционирования и отгрузки готового продукта;

2. Дополнительными стадиями являются: прием наполнителей, микроэлементов, компонентов предлагаемых добавок (структурирующих, водосвязывающих, порообразующих, эмульгирующих и др.), если нужно их механо-химическую активацию [8], подача наполнителей на башню с последующим смешением их с плавом или в узлы приготовления водных растворов порообразующей и эмульгирующей добавок; введение азотно-кислотной вытяжки (АКВ) добавки [4, 6, 7] в до-нейтрализатор после аппарата ИТН; смешение с плавом аммиачной селитры наполнителя с мелкодисперсными добавками, повышающими качество гранул и получение суспензий (CAN, NP, NK, NCF-удобрений); введение эмульгирующей и порообразующей составляющих комплексной до-

бавки для получения ПАС в плав АС; реконструкция системы диспергирования в гранбашне (замена на предложенные нами форсуночный (для агрегатов АС-72) и центробежный (для агрегатов АС-60 и АС-67) грануляторы суспензий [4, 9] в случае производства АС с наполнителями, и замена днища вибрационного гранулятора и отключение вибратора в случае производства ПАС [1]);

3. Реконструкция включает (новое строительство): приемные бункеры около башни; узлы транспорта и дозирования порошка в приемные бункеры; узел пневмотранспорта наполнителя и др. порошкообразных компонентов на гранбашню с одновременным подогревом; узел введения микродобавок.

Реконструируемые стадии и узлы: стадия диспергирования в башне (реконструкция напорной-смесительной емкости Е-23 с установкой дозатора наполнителя и др. порошкообразных компонентов, бака смесителя, форсуночных центробежных грануляторов); узел растворения ретур и переработки слабых растворов; изменение схемы подпитки скрубберного цикла; реконструкция и замена оборудования системы КИП и А.

Предложено получать вышеназванные продукты «догранулированием» (fattening) [11] аммиачной селитры, получаемой в грануляционных башнях, порошкообразным (мелкодисперсным) наполнителем с использованием в качестве связующего 80-90%-ного раствора (или расплава) аммиачной селитры, модифицированного предложенными нами добавками (табл. 2).

Таблица 2

Сопоставление параметров качества гранул NH_4NO_3 с предлагаемыми модификаторами и лучшими промышленными образцами (числитель, среда гранулирования - воздух, знаменатель – гексан)
Table 2. The comparison of the parameters of pellets's quality of NH_4NO_3 with the modifiers proposed and the best industrial samples (the numerator - environment of granulation is air, the denominator is hexane)

п.	Состав гранул	Прочность, МПа	Доля гранул без усадочных каналов, %	Число термических циклов 20°C↔60°C	Слеживаемость, МПа	Пористость объем усадки %
1	$\text{NH}_4\text{NO}_3+0,5\%(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [1, 3, 4, 7]	<u>1,3</u> 2,2	<u>10</u> 50	<u>8</u> 42	<u>0,5</u> 0,3	<u>4,9/3,0</u> 8,1/6,7
2	$\text{NH}_4\text{NO}_3+0,15\%(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4+0,33\% \text{P}_2\text{O}_5$ [1, 3, 4, 7]	<u>1,6</u> 2,3	<u>20</u> 68	<u>112</u> 150	<u>0,22</u> 0,1	<u>4,7/3,0</u> 8,7/6,9
3	$\text{NH}_4\text{NO}_3+0,35\%\text{MgO}$ (ГОСТ2-85)	<u>1,8</u> 2,6	<u>15</u> 25	<u>25</u> 60	<u>0,35</u> 0,15	<u>6,1/5,2</u> 9,8/7,0
4	NH_4NO_3 + Пермален 34 (США) [9]	1,6	2	150	0,25	10,6/6,0
5	«Нукло-продукт» (США) [9]	2,4	30	70	0,2	7,4/7,
6	$\text{NH}_4\text{NO}_3+2\%\text{Mg}(\text{NO}_3)_2+0,2\% \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [7, 8]	<u>3,94</u> 4,25	<u>60</u> 86	<u>110</u> 150	<u>0,15</u> 0,8	<u>6,8/5,9</u> 8,5/7,2
7	$\text{NH}_4\text{NO}_3+0,5\% \text{H}_3\text{BO}_3+0,1\%(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4+$ $+ 0,1\% \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [7, 8]	<u>2,1</u> 2,8	<u>53</u> 62	<u>150</u> 250	<u>0,15</u> 0,09	<u>9,5/6,5</u> 10/8,1
8	$\text{NH}_4\text{NO}_3+5\%(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [7, 9]	3,02	85	110	0	6,0/4,8

Проведенные в МИТХТ работы показали, что по предложенной технологии при пониженных температурах ~50° по технологически простой и безопасной схеме удается получать продукт, удовлетворяющий требованиям Комиссии ЕС и имеющий статическую прочность гранул не менее 38 Н/гранулу (табл. 3).

При производстве CAN практически исключается конверсия Ca, Mg содержащего наполнителя. Проводились опытно-промышленные испытания процесса на установке, состоящей из 4-х тарельчатых грануляторов диаметром 2 м производительностью ~10 т/ч продукта.

Кроме того, нами был проведен расчет суммарного экономического эффекта, который показал, что при получении путем «догранулирования» известково-аммиачной селитры, по качеству превосходящей требования ЕС, эффект составляет 12-13 тыс. руб/т (табл. 4), а также приведены ориентировочные оценочные значения эко-

номического эффекта от использования предлагаемой технологии [6, 8, 11].

Таблица 3

Характеристика продукта, получаемого по технологии fattening

Table 3. Product parameter obtained on fattening technology

Технические характеристики	Норма
Суммарная массовая доля нитратного и аммонийного азота в сухом веществе, % масс.	27
Массовая доля воды, % масс., не более	1-2
Массовая доля солей Ca и Mg в пересчете на CaCO ₃ , % масс., не более	20
Гранулометрический состав, %: фракция 3-5 мм, не менее	98
Рассыпчатость, %	100
Статическая прочность гранул, Н/гранулу, не менее	38

Таблица 4

Эффект от применения гранулированных азотсодержащих минеральных удобрений повышенного качества на основе аммиачной селитры, полученных с использованием предложенной нами технологии догранулирования «fattening»

Table 4. The effect from application of nitrogen-containing granular fertilizers of higher quality based on ammonium nitrate, obtained with using the technology of post granulation proposed by us («fattening»)

№	Основные характеристики продукта	Стоимость руб/т	Ориентировочная стоимость потерь при транспортировке и хранении, руб/т	Ориентировочная стоимость удобрения, внесенного на 1 Га при расходе 0,3 т/Га, руб/Га	Ориентировочный прирост урожайности при внесении удобрения % / (руб/Га)	Выгода от применения удобрений повышенного качества, тыс. руб.	Суммарный экономический эффект по сравнению с п.1, тыс. руб/т
1	Статическая прочность осн. фракции (2-3 мм) 10 Н/гранулу	8634	173	2590	-	-	-
2	Произведенный нами продукт, удовлетворяющий требованиям Еврокомиссии от 2002 г. Статическая прочность 26 Н/гранулу (осн. фракция 3-4 мм)	9066	91	2720	12/2400	8	9-10
3	Статистическая прочность укрупненных гранул для внутрипочвенного внесения 36 Н/гранул (осн. фракция 4-5 мм)	9066	73	2720	20/4000	13,3	15-16
4	Известково-аммиачная селитра (CAN), получаемая окатыванием. Статическая прочность 38 Н/гранулу (осн. фракция 3-4 мм)	8202	57	2461	15/3000	10	16-17

ВЫВОДЫ

1. Показана взаимовлияющая динамика роста требований к качеству гранул с развитием

агрохимических технологий с одной стороны и совершенствованием техники гранулообразования из расплавов.

2. Показано влияние модифицирующих добавок на показатели качества приллированной аммиачной селитры, как наиболее легко промышленно реализуемого способа их повышения, что иллюстрируется динамикой показателей ГОСТов (ГОСТ 2-75, ГОСТ 2-85, ГОСТ 2-2013).

3. Учитывая, что эффект воздействия добавок на улучшение показателей качества приллированных гранул ограничен, а строить новые производства азотсодержащих минеральных удобрений методом гранулирования затратно, предло-

жена технология «fattening». Она позволяет с минимальными затратами дооснастить действующую гранбашню блоком догранулирования.

4. Эта технология пригодна для выпуска аммиачной селитры с различными (ASN, ACN, NP, NK и др.) наполнителями.

Данные результаты были получены по научно-исследовательской работе № 2065 в рамках Государственного задания Минобрнауки Российской Федерации №2014/114.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Иванов М.Е.** Производство аммиачной селитры в агрегатах большой единичной мощности. М.: Химия. 1990. 288 с.
2. **Олевский В.М.** Технология аммиачной селитры. М.: Химия. 1978. 312 с.
3. **Казакова Е.А.** Гранулирование и охлаждение азотсодержащих удобрений. М.: Химия. 1980. 289 с.
4. **Чернышов А.К., Левин Б.В., Туголуков А.В.** Аммиачная селитра: свойства, производство, применение. М.: Инфохим. 2009. 544 с.
5. **Классен П.В., Гришаев И.Г., Шомин И.П.** Гранулирование. М.: Химия. 1991. 240 с.
6. **Таран Ю.А., Таран А.В.** // Хим. пром-сть сегодня. 2015. Вып. 1. С. 5–18.
7. **Олевский В. М., Гельперин Н.И., Иванов М.Е.** // Хим. пром-сть. 1987. № 11. С. 676–682.
8. **Таран Ю.А.** Разработка и анализ процессов гранулирования расплавов с использованием экологически безопасных энергосберегающих схем. Дис. ... к.т.н. М.: Московская гос. академия тонкой химической технологии. 2011. 254 с.
9. **Таран А.Л., Долгалёв Е.В., Таран Ю.А.** // Хим. пром-сть сегодня. 2008. № 3. С. 45–48.
10. **Гельперин Н.И., Таран А.Л.** // Теорет. основы хим. технологии. 1992. Т. 26. № 2. С. 308–312.
11. **Таран А.Л., Таран А.В., Таран Ю.А.** Патент РФ 2407721. 2010.
12. **Иванов М.Е., Беркович А.Ш., Иванов А.Б.** Патент РФ 1137631. 1990.

REFERENCES

1. **Ivanov M.E.** Production of ammonium nitrate in aggregates with large unit capacity. M.: Khimiya. 1990. 288 p. (in Russian).
2. **Olevskiy V.M.** Technology of ammonium nitrate. M.: Khimiya. 1978. 312 p. (in Russian).
3. **Kazakova E.A.** The granulation and cooling of nitrogen fertilizer. M.: Khimiya. 1980. 289 p. (in Russian).
4. **Chernyshov A.K., Levin B.V., Tugolukov A.V.** The ammonium nitrate: properties, production, application. M.: Infokhim. 2009. 544 p. (in Russian).
5. **Klassen P.V., Grishaev I.G., Shomin I.P.** The granulation. M.: Khimiya. 1991. 240 p. (in Russian).
6. **Taran Yu.A., Taran A.V.** // Khimicheskaya promyshlennost segodnya. 2015. N 1. P. 5-18 (in Russian).
7. **Olevskiy V.M., Gelperin N.I., Ivanov M.E.** // Khimicheskaya promyshlennost. 1987. N 11. P. 676-682 (in Russian).
8. **Taran Yu.A.** Development and analysis of melt granulation processes, using environmentally friendly energy-saving schemes. Dissertation for candidate degree on technical sciences. M.: MS Academy of Fine Chemical Technology. 2011. 254 p. (in Russian).
9. **Taran A.L., Dolgalev E.V., Taran Yu.A.** // Khim. promyshlennost segodnya. 2008. N 3. P. 45-48 (in Russian).
10. **Gelperin N.I., Taran A.L.** // Teoret. Osnovy Khim. Tekhnol. 1992. V. 26. N 2. P. 308-312 (in Russian).
11. **Taran A.L., Taran A.V., Taran Yu.V.** RF Patent 2407721. 2010. (in Russian).
12. **Ivanov M.E., Berkhovich A.Sh., Ivanov A.B.** RF Patent 1137631. 1990. (in Russian).

Поступила в редакцию 10.11.2015 г.

Принята к опубликованию 19.03.2016 г.