



Утилизация и биодegradация отходов

УДК 661.632:14

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18018

Антислеживатель для аммиачной селитры на основе дистиллированных жирных кислот и отработанного моноэтаноламина***Н. А. Кадыров¹, А. А. Кадыров²✉, Х. И. Акбаров², М. А. Эшмухамедов¹***¹Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова, г. Ташкент, Узбекистан, e-mail: tsty_info@tdu.uz²Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, г. Ташкент, Узбекистан

Поступила в редакцию: 30.09.2020 г., после доработки: 23.12.2020 г., принята в печать: 24.12.2020 г.

Аннотация – В статье представлены результаты исследований по разработке метода получения и изучению свойств антислеживающего агента для широко применяемого в сельском хозяйстве азотного удобрения – аммиачной селитры. Аммиачная селитра, обладая повышенной гигроскопичностью, а также хорошей растворимостью в воде, при длительном хранении и транспортировке склонна к слеживанию и отверждению. Для устранения этого недостатка разработана технология синтеза гидрофобных поверхностно-активных веществ (ПАВ) на основе вторичных продуктов местной химической промышленности – дистиллированных жирных кислот и очищенного от оксида серы отработанного моноэтаноламина. Полученная композиция ПАВ состоит из следующих пяти компонентов: вторичного продукта – кубового остатка дистилляции жирных кислот хлопкового масла; отработанного моноэтаноламина, полученного после адсорбционной очистки на бентонитовых глинах; минерального масла, стабилизатора и отвердителя. Разработаны оптимальные условия синтеза ПАВ: температура, давление, время, соотношение основных компонентов. Предварительные испытания показали, что новый ПАВ обладает гидрофобизирующими свойствами, а также предотвращает отверждение аммиачной селитры при ее хранении на складе.

Ключевые слова: антислеживатель, поверхностно-активное вещество, дистиллированные жирные кислоты, отработанный моноэтаноламин, удобрение, аммиачная селитра.

Utilization and biodegradation of wastes

UDC 661.632:14

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18018

Anticaking agent for ammonium nitrate prepared from distilled fatty acids and spent monoethanolamine***Nodyr A. Kadyrov¹, Abdusamig A. Kadyrov²✉, Khamdam I. Akbarov², and Murod A. Eshmukhamedov¹***¹Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, Tashkent, Republic of Uzbekistan, e-mail: tsty_info@tdu.uz²National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Tashkent,

Abstract – The article presents the results of research devoted to the development of a method for obtaining an anti-caking agent for nitrogen fertilizer widely used in agriculture – ammonium nitrate, and studying the agent's properties. Ammonium nitrate is characterized by increased hygroscopicity and good solubility in water, and is prone to caking and hardening during long-term storage and transportation. To eliminate this drawback, a technology has been developed for the synthesis of hydrophobic surfactant based on secondary products of the local chemical industry – distilled fatty acids and spent monoethanolamine purified from sulfur oxide. The resulting surfactant composition consists of the following five ingredients: secondary product – residue of distillation of fatty acids of cottonseed oil; waste monoethanolamine obtained after adsorption treatment on bentonite clays; mineral oil; stabilizer, and hardener. The optimal conditions for the synthesis of surfactant have been developed: temperature, pressure, time, ratio of the main components. Preliminary tests have shown that the new surfactant has hydrophobizing properties and also prevents the fertilizer from caking during storage in a warehouse.

Keywords: anti-caking agent, surfactant, distilled fatty acids, spent monoethanolamine, fertilizer, ammonium nitrate

ВВЕДЕНИЕ

В сельском хозяйстве широко востребованными являются азотные удобрения. Среди них наиболее распространена аммиачная селитра (нитрат аммония, NH_4NO_3), которая считается универсальным и высокоэффективным минеральным удобрением и занимает более 70% всего мирового рынка удобрений [1].

Мировые мощности по производству аммиачной селитры растут с каждым годом и в 2019 году составили более 30 млн т [2], причем Республика Узбекистан является одним из крупнейших производителей нитрата аммония в мире [3, 4]. Производство аммиачной селитры в Узбекистане за последние годы заметно увеличилось и в настоящее время составляет 1,5–2 млн. т/год, полностью обеспечивая потребности сельского хозяйства своей страны. Комбинаты государственной акционерной компании «Узкимёсаноат» успешно экспортируют эту продукцию в соседние зарубежные страны: Иран, Китай, Вьетнам, Монголию, Пакистан, Казахстан.

Наряду с увеличением производства аммиачной селитры одновременно повысились и требования к ее качеству. Одной из проблем использования аммиачной селитры в сельском хозяйстве является ее склонность к слеживанию в процессе хранения и транспортировки [5].

Поскольку минеральные удобрения являются препаратами сезонного применения (обработка полей ведется в основном весной во время начала посевной кампании), а химические комбинаты работают круглый год, то приходится хранить продукцию в течение 5–6 месяцев.

При таком длительном хранении тонко-дисперсные минеральные удобрения слеживаются, что является их одним из основных недостатков,

влияющих на их качество и практическое применение. Особенно этот недостаток отрицательно влияет на объемы экспорта удобрений зарубежным странам.

В связи с этим решение проблемы слеживаемости азотных, калийных и фосфорных удобрений является на сегодняшний день актуальной задачей для Республики Узбекистан.

У минеральных удобрений различают понятие рассыпчатости. О сыпучести судят по слежалости, которая измеряется разрушающим усилием, приходящимся на единицу площади образца (МПа) или по количеству удобрения, просыпающегося через единицу площади горизонтального отверстия в кг/см².

Основными причинами слеживаемости аммиачной селитры являются ее высокая гигроскопичность, хорошая растворимость в воде и наличие полиморфных превращений [1].

Анализ литературы показывает, что для снижения слеживаемости применяются различные способы обработки поверхности гранул аммиачной селитры. Это могут быть способы механической обработки [6], а также обработки гранул различными химическими веществами, например, солями [7], оксидами металлов [8], кремнийсодержащими соединениями [9]. Для снижения слеживаемости также используют опудривание гранул порошкообразными тонкодисперсными веществами, например, бентонитом [10].

Известны также такие способы, как обработка гранул поверхностно-активными веществами (ПАВ), способными образовывать гидрофобные пленки [11], например, ПАВ на основе сульфокислот нафталина с водным раствором формальдегида [12].

Гидрофобизирующее действие на гранулированные минеральные удобрения оказывают также аминокислоты [13].

Показано, что аммиачная селитра, обработанная алифатическими аминами с числом углеродных атомов C₁₇-C₂₀ сохраняет 100%-ную рассыпчатость в течении трех и шести месяцев [12].

Наиболее перспективными известными антислеживающими агентами для аммиачной селитры являются ПАВ на основе смесей аминов с минеральными маслами [14]. Примером такого агента является коммерческий препарат «Novoflow» голландской компании Holland Novochem GmbH [15].

Важным обстоятельством при разработке препарата-антислеживателя (для его применения в производстве и при длительном хранении аммиачной селитры) является также вопрос снижения себестоимости конечного продукта и повышения его конкурентоспособности путем замены импортных ПАВ-гидрофобизаторов на ПАВ из местного химического сырья.

В настоящее время аммиачная селитра производится на трех химических комбинатах республики: АО «Максам-Чирчик», АО «Навои-Азот», АО «Фергана-Азот», в общем объеме более 1 млн т/год. При этом для предотвращения слеживаемости аммиачной селитры закупается в год более 1000 т антислеживателя голландской компании Holland Novochem GmbH по цене 4 евро/кг, то есть в сумме на 4 млн евро/год.

В связи с этим необходим поиск новых материалов и компонентов среди органического сырья химической и перерабатывающей промышленностей республики, а также разработка новых технологических приемов получения ПАВ в промышленном масштабе.

Перед учеными-химиками была поставлена задача:

- разработка способа и в последующем промышленной технологии производства антислеживателя из местного органического сырья;
- замена импортного реагента голландской компании Holland Novochem GmbH на местный ПАВ;
- расширение ассортимента продукции в системе компании «Узкимёсаноат»;
- обеспечение снижения себестоимости аммиачной селитры.

Таким образом, цель настоящего исследования состояла в разработке технологии, подборе состава и рецептуры компонентов и установлении оптимальных условий синтеза антислеживателя для аммиачной селитры на основе местного вторичного сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведенные предварительные исследования показали, что в состав импортного препарата входят ионогенное ПАВ, минеральное масло и парафин. С целью подбора необходимых компонентов для получения антислеживателя для аммиачной селитры мы осуществили изучение местного органического сырья химических и масложировых заводов [16–18] и отобрали в качестве сырья для синтеза кубовый остаток дистилляции жирных кислот (КО ДЖК) хлопковых соапстоков, продукты нефтепереработки, аминсоединения, вторичные продукты производства ацетилена. КО ДЖК – это кубовый остаток процесса дистилляции жирных кислот хлопковых соапстоков, в своем составе содержит предельные и непредельные жирные кислоты, а также продукты превращения госсипола – псевдополимеры (перешедшие из низкомолекулярного в высокомолекулярное соединение [19–22]) (табл. 1).

В качестве компонента с аминогруппами был использован отработанный моноэтаноламин, детали его получения описаны в следующем разделе.

В качестве минерального масла использовали индустриальное масло (Ферганский НПЗ, Узбекистан). В качестве стабилизатора применяли натриевую соль пальмитиновой кислоты, приготовленную из гидроксида натрия и пальмитиновой кислоты местного производства (Ургенческий масложирокомбинат, Узбекистан), в качестве отвердителя использовали Церезин (Ферганский НПЗ, Узбекистан).

Поверхностное натяжение раствора ПАВ определяли сталагмометрическим методом счета капель при 25°C, условную вязкость ПАВ определяли при 40°C с помощью стандартного полевого вискозиметра (СПВ-5) по времени истечения жидкости в сек.

Таблица 1. Физико-химические свойства и состав КО ДЖК**Table 1.** Physic-chemical properties of waste distilled fatty acid

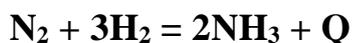
Показатель	Первый вид	Второй вид
Внешний вид	Однородная масса	Вязкотекучая
Цвет	От темно-коричневого	До черного
Кислотное число, мг КОН	70–100	50–70
Содержание золы, %	1,0	1,2
Содержание влаги и летучих веществ, %	4,0	4,0
Растворимость в ацетоне, %	80	70
Удельная масса, г/см ³	0,98–0,99	
Число омыления, мг КОН	от 80 до 130	
Примерный состав госсиполовой смолы, %		
Жирные и оксигирные кислоты	56	52
Продукты превращения госсипола	32	36
Азотсодержащие соединения	12	12

Температуру плавления компонентов ПАВ определяли методом фиксирования температуры плавления ПАВ по стеканию его капли из расширенной капиллярной трубочки в узкую часть. Температуру вспышки определяли термометром в открытом тигле, плотность определяли ареометром, температуру застывания определяли по ГОСТ 4255-75. Нефтепродукты. Метод определения температуры плавления по Жукову.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для синтеза антислеживателя типа ПАВ в качестве компонента с аминогруппами был использован отработанный моноэтаноламин, который вырабатывается на том же самом предприятии, где производятся аммиачная селитра на основе аммиака (АО «Максам-Чирчик», Узбекистан).

Промышленный синтез аммиака проводится по следующей реакции, которая протекает с выделением тепла:



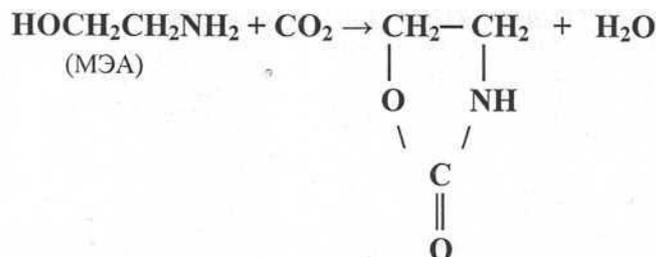
В крупнотоннажном производстве аммиака азот, необходимый для азотно-водородной смеси, получают физическим разделением воздуха, а водород – конверсией метана природного газа с последующей конверсией оксида углерода. Процесс конверсии метана с водяным паром протекает также с выделением тепла:



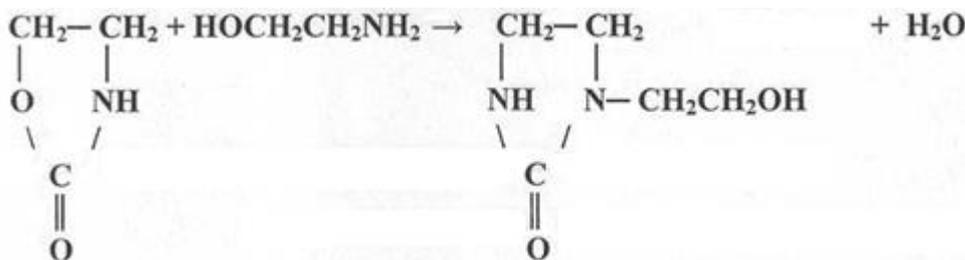
Очистку водорода от CO₂ обычно проводят путем обработки раствором моноэтаноламина (МЭА). При взаимодействия МЭА и CO₂, помимо основной реакции, протекает ряд побочных, которые ведут к образованию нежелательных нерегенерируемых и коррозионно-активных соединений (муравьиная кислота, формамид, и др.). Постепенное накопление этих веществ

в рабочем растворе МЭА вызывает коррозию оборудования и потери абсорбента. При нарастании коррозионной активности рабочий раствор МЭА меняет свой цвет от бесцветного до черного.

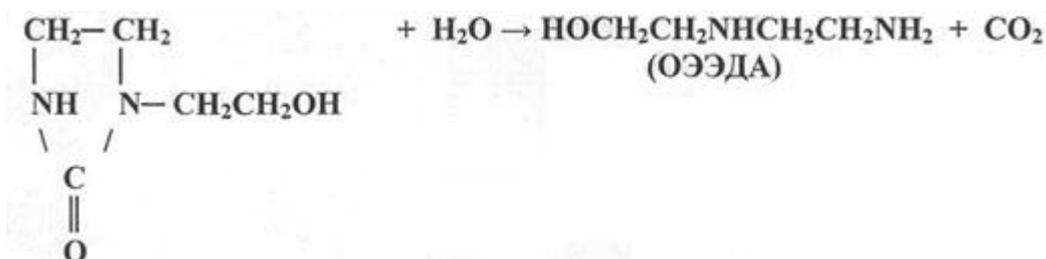
При повышенных температурах при регенерации МЭА образуется оксазолидон-2:



С целью снижения скорости образования оксазолидона-2 в рабочий раствор МЭА добавляют каустическую соду, повышающую pH раствора. Образовавшийся оксазолидон-2 реагирует со второй молекулой МЭА с образованием 1-(2-оксиэтил)-имидазолидона-2:



Далее 1-(2-оксиэтил)-имидазолидон-2 подвергается гидролизу с образованием N-(2-оксиэтил)-этилендиамина и выделением углекислого газа по реакции:



В результате, рабочий раствор абсорбента с накопленными нерегенерируемыми компонентами и коррозионно-активными соединениями приходится периодически выводить из процесса и заменять свежим.

Отработанный кубовый остаток моноэтаноламина складировать и периодически утилизируют, сжигая в печах. При этом продукты сгорания (сложная смесь токсичных оксидов азота) в виде «лисьего хвоста» с характерным желто-коричневым цветом распространяются в атмосфере, создавая неблагоприятную экологическую ситуацию.

Лабораторные исследования показали, что в отработанном МЭА содержатся первичные, вторичные и третичные амины. После проведения ряда реакций с целью увеличения содержания первичных аминов, полученный продукт был испытан в качестве компонента для получения ПАВ в виде амида

жирной кислоты.

С целью регенерации МЭА создана лабораторная установка по адсорбции смолистых веществ из отработанного МЭА. На этой установке в стационарном режиме проведены опыты по адсорбции смолистых веществ местными глинами Келесского месторождения. В результате был получен МЭА 97%-ной концентрации, который был далее использован в синтезе ПАВ.

На следующем этапе был осуществлен подбор состава и рецептуры антислеживателя на основе местного вторичного сырья: КО ДЖК и отработанного моноэтаноламина.

В состав композиции ПАВ были включены следующие пять компонентов, на основе местного сырья химической промышленности республики: дистиллированные жирные кислоты из хлопковых соапстоков (отход масложирового комбината), отработанный кубовый остаток моноэтаноламина (КО МЭА), минеральное масло, отвердитель и стабилизатор [23–28].

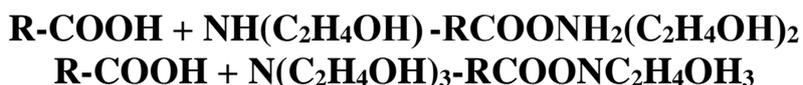
Присутствие других компонентов в композиции также играет очень важную роль. Так, реакцию получения аминсоединения проводят в присутствии стабилизатора ПАВ, представляющего собой натриевую соль предельной карбоновой (пальмитиновой) кислоты. Введение стабилизатора помогает стабилизировать и гомогенизировать композицию ПАВ, уменьшить энергетические затраты на перемешивание и ускорить процесс получения продукта [29]. Дополнительный ввод стабилизатора обеспечивает взаимодействие жирных кислот с моноэтаноламином с образованием алкилоламида. Минеральное масло в композиции служит дисперсной средой для ПАВ и способствует распространению пленки ПАВ, увеличивая охват площади и объема аммиачной селитры.

Применение отвердителя (церезин) в разработанной рецептуре улучшает гидрофобизацию, обеспечивает термостойкость образующейся пленки ПАВ. Кроме того, отвердитель предотвращает смывание пленки ПАВ при высоких температурах, а также помогает образованию скользящей твердой гидрофобной пленки.

Суть разработанного способа получения ПАВ заключается в следующем. В реактор помещают ДЖК и нагревают до температуры 70–75°C. К расплавленной массе при перемешивании, постепенно, в течение 25–30 мин, приливают кубовый остаток (полученный после абсорбционной очистки отходящих газов) моноэтаноламина в расчетном соотношении. Отбирают пробу полученного ПАВ для определения степени готовности (по основным показателям). Далее повышают температуру до 100–110°C при интенсивном перемешивании реакционной массы. Через 30 мин в реактор подают отвердитель и стабилизатор. После 10–15 мин перемешивания ПАВ для коллоидного раствора антислеживателя готов.

Взаимодействие жирных кислот с аминспиртами различной степени замещенности (моно-, ди-, три-этаноламины) происходит с образованием комплексных солей в соответствии с реакциями:





Свободные жирные кислоты, присутствующие в составе ДЖК, взаимодействуют с МЭА, находящемся в кубовом остатке, что ведет к образованию комплексной соли жирной кислоты по реакции:



В результате получают композицию ПАВ на основе ДЖК и МЭА с добавками индустриального масла, парафина, церезина, которая при нанесении путем распыления на гранулы аммиачной селитры образует тонкую, гидрофобизирующую пленку, способствующую антислеживанию.

Оптимальное соотношение исходных компонентов ПАВ подбирали по значениям поверхностного натяжения полученного конечного продукта.

На рисунках 1 и 2 приведены значения поверхностного натяжения полученного ПАВ в зависимости от содержания в конечной композиции дистиллированных жирных кислот и моноэтаноламина – в чистом виде (рис. 1) и в виде кубового остатка (рис. 2).

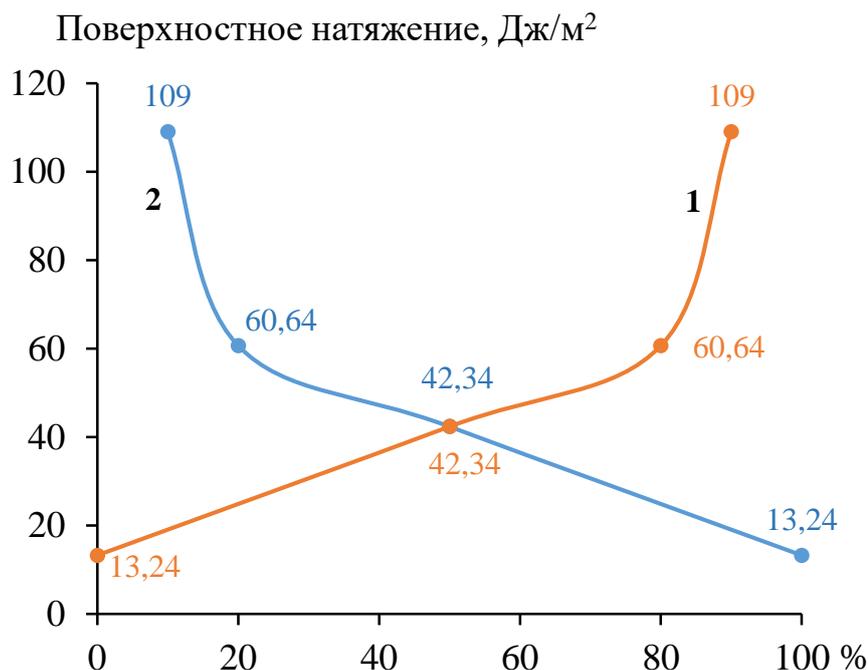


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения ПАВ от содержания в композиции ДЖК (1) и чистого МЭА (2).

Fig. 1. Dependence of surface tension of surfactant on content of distilled fatty acids (1) and pure monoethanolamine (2).

Как видно из рисунка 1, при соотношении ДЖК : МЭА = 90 : 10 поверхностная активность нового ПАВ возрастает практически в 10 раз по сравнению с чистым МЭА. Увеличение концентрации МЭА в синтезированных нами ПАВ снижает и поверхностную активность.

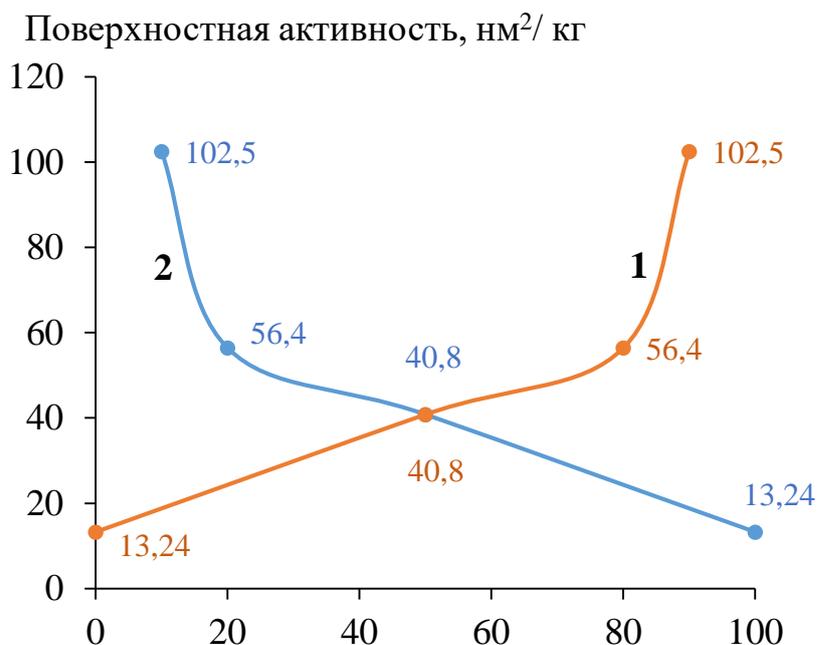


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения ПАВ от содержания в композиции ДЖК (1) и отработанного МЭА (2).

Fig. 2. Dependence of surface tension of surfactant on content of distilled fatty acids (1) and stillage residue of monoethanolamine (2).

Кроме того, сравнение рисунков 1 и 2 свидетельствует о том, что полученные результаты поверхностного натяжения конечного ПАВ при использовании чистого и отработанного МЭА близки (109,0 и 102,5 Дж/м²). Отсюда можно сделать вывод о том, что при синтезе ПАВ вместо химически чистого МЭА вполне можно использовать КО МЭА.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение свойств дисперсных систем в присутствии ПАВ, как правило, обусловлено адсорбционным закреплением молекул вводимого вещества на поверхности дисперсной фазы. Это явление, по-видимому, зависит не только от состояния молекул добавки в растворе, определяемого гидрофобно-липофильным балансом и гидрофобными взаимодействиями углеводородной части молекулы ПАВ с дисперсной средой, но и является функцией концентрации вводимого вещества, а также его физико-химических свойств.

Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать вывод о том, что с увеличением количества МЭА в составе нового ПАВ работа адсорбции уменьшается и, соответственно, уменьшается поверхностная активность ПАВ. При оптимальном соотношении исходных реагентов поверхностное натяжение раствора ПАВ увеличивается более чем в 10 раз по сравнению с чистым МЭА. Образование мицелл в растворе ПАВ начинается при концентрации 0,1 кг/м³ после достижения предельного насыщения адсорбционного слоя.

Как известно двухмерное давление адсорбированных слоев ПАВ коррелирует с поверхностной активностью, чем выше активность, тем больше максимальная величина давления в двухмерном пространстве.

В данном случае мицеллы ПАВ можно рассматривать как коллоидные образования – мицеллярные растворы, термодинамически устойчивые коллоидные растворы, в которых устанавливается равновесие между адсорбционными слоями ПАВ на поверхности раствора и мицеллами ПАВ в объеме раствора. В динамическом равновесии с ними находятся одиночные молекулы ПАВ, способные обмениваться местами с молекулами ПАВ на поверхности раствора и в объеме мицелл.

В таблице 2 приведены основные физико-химические параметры разработанного нами гидрофобного поверхностно активного вещества – антислеживателя аммиачной селитры. В качестве оптимального принято следующее соотношение компонентов ДЖК : МЭА : минеральное масло : отвердитель : стабилизатор = 9,0 : 1,0 : 66,0 : 18,0 : 1,4 (масс. ч.).

Таблица 2. Физико-химические свойства нового ПАВ

Table 2. Physico-chemical characteristics of new SAS

Наименование показателей	Характеристика
Внешний вид	Воскообразная паста с характерным запахом
Цвет	При температуре выше 50°C – мутная жидкость от светло-желтого до светло-коричневого цвета
Температура вспышки, С, не менее	240
Массовая доля ароматических соединений, не более, %	5,0
Плотность (при 20°C) г/см ³	0,90–0,95
Вязкость (при 40°C) сПз не менее	40–60
Механические примеси, не более, %	0,5
Температура застывания по ГОСТ 4255-75 (°C)	45–55
Содержание воды, не более %	0,3

Перед использованием композицию ПАВ необходимо расплавлять путем нагрева до 50–60°C.

На опытно-промышленной установке была произведена первая опытная партия разработанного ПАВ (250 кг) и применена для обработки аммиачной селитры на комбинате АО «Максам-Чирчик» методом опрыскивания 10 т готового удобрения на транспортируемой ленте перед отправкой удобрения на склад, исходя из расчета 500 г ПАВ на 1 тонну нитрата аммония.

Затем с интервалом 15 дней в течении 2-х месяцев испытали 3 других опытных образца, которые оставили на контрольное хранение. Через 6 месяцев

хранения из контрольных партий были взяты пробы, которые показали эффективность нового антислеживателя, т.е. образцы не слежались и были рассыпчаты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработана технология синтеза и определен состав композиции ПАВ, предназначенного для предотвращения слеживаемости аммиачной селитры. Для синтеза использовано местное сырье – отработанные отходы химического производства – кубовый остаток дистиллированных жирных кислот хлопковых соапстоков и отработанный моноэтаноламин, а также стабилизатор, минеральное масло и отвердитель, взятые в определенных соотношениях.

В зависимости от величины поверхностного натяжения раствора полученного ПАВ подобраны оптимальные условия синтеза: время реакции, температура, соотношение компонентов и порядок их введения в процесс, а также соотношение компонентов. Оптимальное соотношение ДЖК и КО МЭА обеспечивает 10-кратное повышение поверхностного натяжения конечного ПАВ. Показано, что использование кубового остатка МЭА дает такие же значения поверхностного натяжения ПАВ, как при использовании чистого МЭА, что позволяет сделать вывод об использовании в синтезе ПАВ вторичного аминоксодержащего компонента.

Проведенные испытания подтвердили, что полученный при оптимальном соотношении компонентов антислеживатель при обработке аммиачной селитры методом опрыскивания обеспечивает сохранение требуемой рассыпчатости гранулированных форм удобрения (при времени наблюдения 6 месяцев). Объем имеющегося вторичного сырья и остальных компонентов разработанной композиции достаточен для организации промышленного производства ПАВ.

Реализация предлагаемой технологии получения гидрофобизирующего ПАВ актуальна, поскольку позволяет не только получить новый полезный продукт и решить проблему слеживаемости аммиачной селитры, но и утилизировать имеющиеся в Республике Узбекистан отходы, содержащие ценные компоненты для получения этого продукта.

Список литературы:

1. *Аммиачная селитра: свойства, производство, применение* (2009). Под ред. Б.В. Левина, А.В. Туголукова. М.: ЗАО Инфохим.
2. Волкова А.В. (2019). *Рынок минеральных удобрений*. М.: Институт «Центр развития», НИУ ВШЭ. С. 12.
3. *Fertilizer use by crop in Uzbekistan* (2003). Rome: FAO, pp. 15 - 19.
4. <https://knoema.com/atlas/topics/Agriculture/Fertilizers-Production-Quantity-in-Nutrients/Ammonium-nitrate-production#:~:text=The%20world's%20total%20ammonium%20nitrate,6.61%20million%20tonnes%20in%202018> (дата обращения 30.10.2020).
5. Babrauskas V. (2016). Explosions of ammonium nitrate fertilizer in storage or transportation are preventable accidents. *Journal of Hazardous Materials*, 304, 134 - 149. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.040>

6. Склянов В.И., Семькин Е.С. (2020). Борьба со слеживаемостью аммиачной селитры и механизированное зарядание игданитом #П подземных зарядных машин на дневной поверхности. *Горная промышленность*, 1, 164 - 167.
7. Диденко Т.Л., Тахавиева Д.Р. (2018). Влияние нитрата цезия на технологические характеристики аммиачной селитры. *Вестник Технологического университета*, 21(1), 51 - 54.
8. Диденко Т.Л., Сысоева А.М. (2017). Взаимодействие аммиачной селитры с оксидом никеля. *Вестник Технологического университета*, 20(2), 41 - 43.
9. Gezerman A.O. (2020). A novel industrial-scale strategy to prevent degradation and caking of ammonium nitrate. *Heliyon*, 6, e03628. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03628>
10. Турдиалиев У.М., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Сейтназаров А.Р., Беглов Б.М. (2016).
 1. Неслеживающаяся аммиачная селитра с добавкой бентонитовой глины Навбахорского и Лагонского месторождений. *Химическая промышленность сегодня*, 8, 36 - 43.
 11. Elzaki B.I., Zhang Y.J. (2016). Coating Methods for Surface Modification of Ammonium Nitrate: A Mini-Review. *Materials*, 9, 502. <https://doi.org/10.3390/ma9070502>
 12. Турдиалиев У.М. (2018). Технология получения неслеживающей и взрывобезопасной аммиачной селитры на основе ее плава и бентонита. Дисс. ... д-ра техн. наук., Ташкент: ИОНХ АН РУз, С. 22 - 38.
 13. Тус А., Niewes D., Penkala S., Grzesik R., Hoffmann K., Hoffmann J. (2020). Influence of anti-caking agents on the highly effective organic coatings for preventing the caking of ammonium nitrate fertilizers. *Coatings*, 9(11), 1093. <https://doi.org/10.3390/coatings10111093>
 14. Москаленко Л.В., Василенко Е.З. (2014). Влияние поверхностных модификаторов на качество гранул удобрения. *Международный научно-исследовательский журнал*, 5-1, 92 - 95.
 15. www.hollandnovochem.com (дата обращения 30.09.2020).
 16. Кадыров А.А., Кадыров Н.А. (2015). *Поверхностно-активные вещества (получение, свойства, применение)*. Монография, Ташкент: ТГТУ.
 17. Ишбеков И.Д. (2001). Технология получения пленкообразователя из хлопкового и соевого масла. *Химия природных соединений АН РУз, Ташкент*, спец. выпуск, 117 - 120.
 18. Кадыров Н.А., Махмудов О.С., Шералиева О.А., Щербакова Л.Н. (2012). Изучение коллоидно-химических свойств ПАВ на основе госсиполовой смолы. *Вестник Всероссийского НИИ жиров*, 1, 25 - 28.
 19. Negmatova K.S., Salimsakov Yu.A., Sharifov G.N., Rakhimov Kh.Y., Kobilov N.S. (2009). Composite polymeric material is a multifunctional effective chemical agent for drilling fluids. *Proceedings of Republican scientific and technical conference "Technology and processing of local raw materials and products"*, Tashkent, October 22-23, 2009. Tashkent: TKhTI, pp. 114 - 115.
 20. Negmatova K.S. (2009). Effective composite chemical reagent for stabilizing drilling fluids. *Composite materials*, Tashkent, 4, 68.
 21. Negmatova K.S. (2010). The study of the physical-chemical properties of composite materials in relation to the production and stabilization of drilling fluids. *Composite materials*, 4, 70 - 73.
 22. Негматова К.С., Рахимов Х.Ю., Собиров Б.Б., Рахмонов Б.Ш., Негматов С.С., Салимсаков Ю.А. (2011). Технология получения порошкообразной госсиполовой смолы многофункционального назначения. *Академический журнал Западной Сибири*, 2, 64 - 65.
 23. Ортикова С.С., Алимов У.К., Намазов Ш.С. (2017). Состав и реологические свойства аммофосфатных пульп на основе забалансовой руды фосфоритов Центральных Кызылкумов. *Химическая промышленность сегодня*, 5, 17 - 24.
 24. Ortikova S.S., Namazov Sh. S., Seytnazarov A.R., Mirsalimova S.R. (2018). Single phosphoric fertilizer based on phosphorus acid activation of the balanced phosphorite ore of Central Kyzylkum. *International Journal of Recent Advancement in Engineering & Research*,

4(2), 1 - 7.

25. Ortikova S.S, Namazov Sh.S. (2018). Composition and physicochemical properties of nitrogen-phosphorus-sulphur- calcium containing fertilizers. *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*, 7-8, 54 - 58.
26. Negmatova K.S., Negmatov S.S., Salimsakov Y.A., Rakhimov Y.K., Negmatov J.N., Isakov S.S., Kobilov N.S., Sharifov G.N., Negmatova M.I. (2012). Structure and properties of viscous gossypol resin powder. *AIP Conference Proceedings*, 1459, 300 - 302.
<https://doi.org/10.1063/1.4738476>
27. Negmatova K., Negmatov S., Salimsakov Y. (2013). Research and development of surface-active powder composite material based on viscous-flow waste of oil and fat production. *Proceedings of International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, PPM-2013, Turkey*, P. 254.
28. Negmatova K., Negmatov S., Rajabov A. (2013). Research and development of composite powder materials based on industrial wastes for use in drilling of oil and gas wells. *International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, PPM-2013, Turkey*, pp. 475 - 480.
29. Negmatova K., Negmatov J., Negmatov S. (2015). Technology of obtaining the powder composite chemical reagents. *Proceedings of International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, PPM-2015, Turkey*, P. 23.

References:

1. *Ammonium nitrate: properties, production, application* (2009). Ed. by B.V. Levin, A.V. Tugolukov. M.: ZAO Infokhim (in Russ.).
2. Volkova, A.V. (2019). *Mineral fertilizers market*. M.: Institute "Development Center", Higher School of Economics. P. 12 (in Russ).
3. *Fertilizer use by crop in Uzbekistan* (2003). Rome: FAO, pp. 15 - 19.
4. <https://knoema.com/atlas/topics/Agriculture/Fertilizers-Production-Quantity-in-Nutrients/Ammonium-nitrate-production#:~:text=The%20world's%20total%20ammonium%20nitrate,6.61%20million%20tonnes%20in%202018> (accessed 30.10.2020).
5. Babrauskas, V. (2016). Explosions of ammonium nitrate fertilizer in storage or transportation are preventable accidents. *Journal of Hazardous Materials*, 304, 134 - 149.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.040>
6. Sklyanov, V.I., & Semylin, E.S. (2020). The fight against caking of ammonium nitrate and the mechanized loading with Igdanite-P of underground charging machines on the day surface. *Gornaya Promyshlennost' = Russian Mining Industry*, 1, 164 - 167 (in Russ.).
7. Didenko, T.L., & Takhavieva, D.R. (2018). Influence of cesium nitrate on the technological characteristics of ammonium nitrate. *Vestnik Tekhnologicheskogo Universiteta = Bulletin of the Technological University*, 21(1), 51 - 54 (in Russ.).
8. Didenko, T.L., & Sysoeva, A.M. (2017). Reaction of ammonium nitrate with nickel oxide. *Vestnik Tekhnologicheskogo Universiteta = Bulletin of the Technological University*, 20(2), 41 - 43 (in Russ.).
9. Gezerman, A.O. (2020). A novel industrial-scale strategy to prevent degradation and caking of ammonium nitrate. *Heliyon*, 6, e03628. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03628>
10. Turdialiev, U.M., Namazov, Sh.S., Reimov, A.M., Seitnazarov, A.R., & Beglov, B.M. (2016). Non-caking ammonium nitrate with the addition of bentonite clay from the Navbakhor and Lagon deposits. *Khimicheskaya Promyshlennost' Segodnya = Chemical Industry Today*, 8, 36 - 43 (in Russ.).
11. Elzaki, B.I., & Zhang, Y.J. (2016). Coating Methods for Surface Modification of Ammonium Nitrate: A Mini-Review. *Materials*, 9, 502. <https://doi.org/10.3390/ma9070502>

12. Turdialiev, U.M. (2018). Technology for producing non-caking and explosion-proof ammonium nitrate based on its melt and bentonite (Doctoral dissertation). Tashkent: Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan.
13. Тус, А., Niewes, D., Penkala, S., Grzesik, R., Hoffmann, K., & Hoffmann, J. (2020). Influence of anti-caking agents on the highly effective organic coatings for preventing the caking of ammonium nitrate fertilizers. *Coatings*, 9(11), 1093. <https://doi.org/10.3390/coatings10111093>
14. Moskalenko, L.V., & Vasilenko, E.Z. (2014). Influence of surface modifiers on the quality of granules fertilizers. *Mezhdunarodnyi Nauchno-issledovatel'skiy Zhurnal = International Research Journal*, 5-1, 92 - 95 (in Russ.).
15. www.hollandnovochem.com (accessed 30.09.2020).
16. Kadyrov, A.A., & Kadyrov, N.A. (2015). *Surfactants (preparation, properties, application)*. Tashkent: TGTU (in Russ.).
17. Ishbekov, I.D. (2001). Technology of obtaining a film former from cottonseed and soybean oil. *Khimiya prirodnikh soedineniy AN Ruz = Chemistry of Natural Compounds of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent*, Special issue, 117 - 120 (in Russ).
18. Kadirov, N.A., Makhmoudov, O.S., Sheralieva, O.A., & Scherbakova, L.N. (2012). Research of colloid and chemical properties of surfactants based on gossypol gum. *Vestnik Vserossiskogo NII Zhyrov = Bulletin of the All-Russian Scientific Research Institute of Fats*, 1, 25 - 28 (In Russ.).
19. Negmatova, K.S., Salimsakov, Yu.A., Sharifov, G.N., Rakhimov, Kh.Y., & Kobilov, N.S. (2009). Composite polymeric material is a multifunctional effective chemical agent for drilling fluids. *Proceedings of Republican scientific and technical conference "Technology and processing of local raw materials and products"*, Tashkent, October 22-23, 2009. Tashkent: TKhTI, pp. 114 - 115. (in Russ.).
20. Negmatova, K.S. (2009). Effective composite chemical reagent for stabilizing drilling fluids. *Composite materials*, Tashkent, 4, 68.
21. Negmatova K.S. (2010). The study of the physical-chemical properties of composite materials in relation to the production and stabilization of drilling fluids. *Composite materials*, 4, 70 - 73.
22. Negmatova, K.S., Rakhimov, Kh.Yu., Sobirov, B.B., Rakhmonov, B.Sh., Negmatov, S.S., & Salimsakov, Yu.A. (2011). Technology for obtaining powdered gossypol resin for multifunctional purposes. *Akademicheskii Zhurnal Zapadnoi Sibiri = Academic Journal of Western Siberia*, 2, 64 - 65 (in Russ).
23. Ortikova, S.S., Alimov, U.K., & Namazov, Sh.S. (2017). Composition and rheological properties of ammophosphate pulps based on off-balance ore of phosphorites of the Central Kyzyl Kum. *Khimicheskaya Promyshlennost' Segodnya = Chemical Industry Today*, 5, 17 - 24 (in Russ).
24. Ortikova, S.S, Namazov, Sh. S., Seytnazarov, A.R., & Mirsalimova, S.R. (2018). Single phosphoric fertilizer based on phosphorus acid activation of the balanced phosphorite ore of Central Kyzylkum. *International Journal of Recent Advancement in Engineering & Research*, 4(2), 1 - 7.
25. Ortikova, S.S, & Namazov, Sh.S. (2018). Composition and physicochemical properties of nitrogen-phosphorus-sulphur- calcium containing fertilizers. *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*, 7-8, 54 - 58.
26. Negmatova, K.S., Negmatov, S.S., Salimsakov, Y.A., Rakhimov, Y.K., Negmatov, J.N., Isakov, S.S., Kobilov, N.S., Sharifov, G.N., & Negmatova, M.I. (2012). Structure and properties of viscous gossypol resin powder. *AIP Conference Proceedings*, 1459, 300 - 302. <https://doi.org/10.1063/1.4738476>
27. Negmatova, K., Negmatov, S., & Salimsakov, Y. (2013). Research and development of surface-active powder composite material based on viscous-flow waste of oil and fat production. *Proceedings of International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, PPM-2013, Turkey*, P. 254.
28. Negmatova, K., Negmatov, S., & Rajabov, A. (2013). Research and development of

composite powder materials based on industrial wastes for use in drilling of oil and gas wells. *International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, PPM-2013, Turkey*, pp. 475 - 480.

29. Negmatova, K., Negmatov, J., & Negmatov, S. (2015). Technology of obtaining the powder composite chemical reagents. *Proceedings of International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, PPM-2015, Turkey*, P. 23.