

COMPOSITION AND COMMODITY PROPERTY OF CARBONATE-AMMONIUM NITRATE FERTILIZERS ON A BASIS OF AMMONIUM NITRATE MELT AND LIMESTONE

Juraev N.Yo.¹, Mamataliev A.A.², Namazov Sh.S.³ (Republic of Uzbekistan)

Email: Juraev564@scientifictext.ru

¹Juraev Nodir Yodgorovich – Independent Researcher;

²Mamataliyev Abdurasul Abdumalikovich – Doctor of philosophy (PhD) in Technics, Senior scientific Researcher;

³Namazov Shafoat Sattarovich – Doctor of technical science, Professor, Academic, Chief of Laboratory, LABORATORY OF PHOSPHATE FERTILIZER,

INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF UZBEKISTAN,
TASHKENT, REPUBLIC OF UZBEKISTAN

Abstract: the article studies the process of obtaining carbonate-ammonium nitrate (CAN) based on the mixing of melt ammonium nitrate (NH_4NO_3) with limestone from the Karmana deposit. In this case, the mass ratio of NH_4NO_3 : CaCO_3 varied from 100: 5 to 100: 80. For them, the composition, strength, caking capacity, porosity, absorption of diesel fuel, hygroscopic points, sorption capacity and the dissolution rate of the granules were determined. Any amount of limestone flour dramatically reduces caking, porosity, absorption of diesel fuel, increases strength granules.

Keywords: ammonium nitrate, limestone, CAN, composition, strength, caking capacity, porosity, diesel fuel absorption, hygroscopic point, sorption moisture capacity and the rate of dissolution of the granules.

СОСТАВ И ТОВАРНЫЕ СВОЙСТВА ИЗВЕСТКОВО-АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ НА ОСНОВЕ ПЛАВА НИТРАТА АММОНИЯ И ИЗВЕСТНЯКА

Жураев Н.Ё.¹, Маматалиев А.А.², Намазов Ш.С.³ (Республика Узбекистан)

¹Жураев Нодир Ёдгорович – самостоятельный соискатель;

²Маматалиев Абдурасул Абдумаликович – доктор философии (PhD) по техническим наукам, старший научный сотрудник;

³Намазов Шафоат Саттарович – доктор технических наук, профессор, академик, заведующий лабораторией, лаборатория фосфорных удобрений, Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, г. Ташкент, Республика Узбекистан

Аннотация: в статье изучен процесс получения известково-аммиачной селитры (ИАС) на основе смешения плава нитрата аммония (NH_4NO_3) с известняком Карманинского месторождения. При этом массовое соотношение NH_4NO_3 : CaCO_3 варьировало от 100 : 5 до 100 : 80. Для них определены состав, прочность, слеживаемость, пористость, впитываемость дизельного топлива, гигроскопические точки, сорбционная влагоёмкость и скорость растворения гранул. Любое количество известняковой муки резко снижает слеживаемость, пористость, впитываемость дизельного топлива, повышает прочность гранул селитры.

Ключевые слова: аммиачная селитра, известняк, ИАС, состав, прочность, слеживаемость, пористость, впитываемость дизельного топлива, гигроскопическая точка, сорбционная влагоёмкость и скорость растворения гранул.

Аммиачная селитра (АС) является самым крупнотоннажным в мире азотным удобрением. Её мировое производство превышает 43 млн т в год [1]. Она используется в сельском хозяйстве для внесения на любых типах почв и под все сельскохозяйственные культуры. В Узбекистане самые крупные заводы производят её в количестве более 1,7 млн тонн в год. Важной задачей в настоящее время является улучшение потребительских свойств АС. Для этого во всём мире активно ведутся исследования по подбору высокоэффективных кондиционирующих добавок, повышающих прочность гранул, снижающих слеживаемость и улучшающих термостабильность селитры [2, 3]. Если со слеживаемостью научились бороться путём введения в селитру различных добавок, то проблема взрывоопасности полностью не решена. Для устранения слеживаемости селитры в неё вводят сульфатную, сульфатно-фосфатную, сульфатно-фосфатно-боратную добавки, каустический магнезит и другие вещества [2]. Но наилучшей из них оказался каустический магнезит. Взрывы с нитратом аммония привели к тому, что в ряде стран к нему стали добавлять карбонаты кальция и магния, в результате которых была устранена всякая его опасность. Этот продукт поступает в продажу под названием Calcium ammonium nitrate (CAN) – «Известково-аммиачная селитра» (ИАС) или аммиачная селитра с доломитом. Доля мощностей производства ИАС в мире оценивается примерно 7% [4]. В мире ИАС с содержанием азота 20-33,5% производят и поставляют 42 фирмы, из них в Европе – 31 фирма [5].

Создание производства ИАС с использованием известняка, с меньшим содержанием карбонатного минерала и большим содержанием азота перспективно и для Узбекистана с его нейтральными и щелочными почвами. Сырьевая база известняков и доломитов в Узбекистане обширная. Известны известняков месторождения: Жамансай, Кармана, Овхона, Фариш, Карнаб и др. Большие запасы известняков и доломитов имеются в месторождениях Джетымтау и Мурунтау, которые Они в промышленном масштабе разрабатываются. Поэтому появилась возможность организовать в Узбекистане производство и ИАС.

Требуют изучения вопросы взаимодействия известняка и доломитов Узбекистана с расплавом нитрата аммония, состав и свойства получаемых продуктов, их агрохимическая эффективность на сероземных почвах Узбекистана при выращивании различных культур.

Задача настоящей работы – изучить состав и товарные свойства продуктов, получаемых путём взаимодействия плава АС с порошковидным известняком «Кармана» (54,49% CaO; 43,12% CO₂) Навоийской области. Известняк предварительно размалывался в фарфоровой ступке до размера частиц 0,25 мм. Опыты проводили следующим образом: навеска нитрата аммония расплавлялась в металлической чашке путем электрообогрева. Затем в расплав вводили известняк при массовых соотношениях NH₄NO₃ : CaCO₃ = 100 : (5-80). Далее нитратно-карбонатный расплав выдерживали при 175°C в течение 3-х минут. После чего его переливали в лабораторный гранулятор, представляющий из себя металлический стакан с перфорированным дном, диаметр отверстий в котором равнялся 1,2 мм. Насосом в верхней части стакана создавалось давление и плав расплывался с высоты 35 м на полиэтиленовую пленку, лежащую на земле. Полученные гранулы рассеивались по размерам частиц. Частицы размером 2-3 мм подверглись испытанию на прочность по ГОСТу 21560.2-82. После чего продукты измельчались и анализировались по известным методикам [6]. Слэживаемость удобрений определяли по экспресс-методу [7]. Условия брикетирования: давление сжатия образца при грузе 2,8 кг, температура - 50°C; продолжительность пребывания цилиндрической кассеты в пресс-форме – 8 часов. Брикеты испытывали на разрушение с помощью прибора МИП-10-1. Слэживаемость образцов X (в МПа) вычисляли по формуле:

$$X = P / S,$$

где: *P* – разрушающее усилие, (кгс); *S* – площадь поперечного сечения образца (см²). Одним из показателей качества удобрений является пористость гранул. Величину пористости гранул удобрений определяли объёмным методом [2]. Для этого в бюретку на 25 мл, снабженную краном, наливают определенный объём криоскопического бензола (V₁). Затем в неё всыпают примерно 10 г образца и через 1-2 мин фиксируют изменившийся в бюретке объём (V₂). Затем открывают кран, спускают бензол, находящийся между гранулами селитры, во вторую бюретку и замеряют его объём (V₃). Пористость в % вычисляют по формуле:

$$П = V_1 - V_2 * 100 / V_2 - V_3.$$

Ещё одним из показателей, характеризующим качество гранулированной АС, является адсорбционная способность гранул к жидкому топливу. Впитывающую способность гранул по отношению к жидкому топливу (соляровому маслу) определяли по методике, предусмотренной ТУ 6-03-372-74 на гранулированную пористую АС марки «П». Этот показатель выражается числом граммов, которые могут поглотить 100г гранул (г/100г). Результаты приведены в таблицах 1 и 2.

Из данных таблицы 1 видно, что с увеличением количества известняка, вводимого в расплав NH₄NO₃, от 5 до 80 г по отношению к 100 г расплава нитрата аммония в получаемом продукте уменьшается содержание общего азота от 33,30% до 19,43%. При этом содержание CaO повышается от 2,50 до 24,28%. Основными достоинствами ИАС перед традиционной АС является то, что помимо азота она имеет несколько дополнительных компонентов – кальций и незначительные количества фосфора, калия и магния.

Таблица 1. Состав удобрений, полученных введением в расплав аммиачной селитры известняка

Массовое соотношение NH ₄ NO ₃ : CaCO ₃	Содержание компонентов, мас. %					
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO	CO ₂
100 : 5	33,30	0,004	0,005	2,50	0,047	1,37
100 : 10	31,82	0,007	0,010	4,93	0,090	2,78
100 : 15	30,41	0,010	0,013	7,06	0,130	4,09
100 : 20	29,17	0,013	0,017	9,0	0,165	5,37
100 : 25	28,02	0,016	0,020	10,85	0,198	6,52
100 : 30	27,0	0,018	0,023	12,57	0,228	7,64
100 : 40	25,04	0,022	0,029	15,61	0,282	9,77
100 : 50	23,35	0,027	0,033	18,22	0,330	11,85
100 : 60	21,86	0,030	0,037	20,46	0,371	13,78
100 : 70	20,60	0,033	0,041	22,53	0,407	15,69
100 : 80	19,43	0,035	0,044	24,28	0,440	17,42

Таблица 2. Товарные свойства известково-аммиачной селитры

Массовое соотношение $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{CaCO}_3$	Прочность гранул, МПа	Слѣживаемость, кг/см ²	Пористость, %	Впитываемость, г.
Гранулированный NH_4NO_3 марки «ч»	1,36	5,62	22,0	4,82
АС с магнизиальной добавкой (0,28% MgO)	1,58	4,67	9,10	4,33
100 : 5	3,52	3,58	8,76	3,45
100 : 10	4,42	3,40	8,39	3,21
100 : 20	5,28	3,21	7,94	2,94
100 : 25	5,30	3,02	7,61	2,70
100 : 40	5,69	2,86	7,25	2,46
100 : 60	6,73	2,53	6,88	2,18
100 : 80	8,45	2,34	6,54	1,97

Эти элементы играют большую роль в жизни растений. Её применение значительно увеличивает урожайность по сравнению с традиционной АС.

В таблице 2 приведены данные по изменению прочности, слѣживаемости, пористости впитываемости и гигроскопические точки гранул ИАС. Из неё видно, что прочность гранул чистого NH_4NO_3 составляет 1,32 МПа. Прочность же гранул ИАС, полученной при изучаемых массовых соотношениях $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{CaCO}_3$ находится в пределах 3,52-8,45 МПа. Высокая прочность гранул ИАС свидетельствует о повышении её термической стабильности [8-10].

Известняковая добавка в любом количестве значительно снижает слѣживаемость АС. Так с увеличением массовой доли известняка от 5 до 80 на 100 массовых частей селитры слѣживаемость гранул снижается от 3,58 до 2,34 кг/см². Значит, наименьшая слѣживаемость гранул имеет ИАС с массовым соотношением АС : ДМ = 100 : 80. Для сравнения – слѣживаемость гранулы чистой АС без всяких добавок составляет 5,62 кг/см², а селитры с магнизиальной добавкой - 0,28% MgO – 4,67 кг/см². Предполагаемый механизм действия известняковых добавок, повышающих прочность гранул АС и одновременно уменьшающих её слѣживаемость, основан на создании множества центров кристаллизации, ускоряющих процесс кристаллизации и вызывающих образование мелких кристаллов, которые делают гранулы более плотными и прочными.

Данные таблицы 2 показывают, что добавление известняка в плав АС, как правило, приводит к значительному снижению пористости и внутренней удельной поверхности гранул нитрата аммония. В ИАС значение пористости при массовых соотношениях $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{CaCO}_3 = 100 : 5$ составляет 8,76%, а для $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{CaCO}_3 = 100 : 80$ – 6,54%. Опять же для сравнения – пористость гранул чистой без добавок селитры составляет 22,0%, а селитры с магнизиальной добавкой – 9,10%.

Как показывают данные таблицы 2, это положение действительно увязывается между собой. В зависимости от массового соотношения исходных компонентов впитываемость гранул ИАС колеблется в пределах 3,45-1,97 г топлива по отношению к 100 г продукта. Она у гранулированного NH_4NO_3 равна 4,82 г [10].

Результаты показывают, что известняк даёт наибольший эффект в плане снижения как пористости, так и впитываемости гранул селитры. Но в любом случае все эти факты объясняют причины увеличения прочности гранул продуктов. Низкая адсорбционная способность ИАС на основе АС по отношению к жидкому топливу обеспечивает меньшую детонационную способность, следовательно, термическую устойчивость нитрата аммония.

Таким образом, введение в расплав аммиачной селитры известняка позволяет не только повысить её агрохимическую эффективность, но и улучшает её физико-химические и товарные свойства: снижает слѣживаемость, пористость и впитываемость по отношению к жидкому топливу и повышает прочность гранул.

Список литературы / References

1. Чернышов А.К., Левин Б.В., Туголуков А.В., Огарков А.А., Ильин В.А. Аммиачная селитра: свойства, производство, применение. М.: ЗАО «ИНФОХИМ», 2009. 544 с.
2. Под ред. проф. В.М. Олевского. Технология аммиачной селитры. М.: Химия, 1978. 312 с.
3. Лавров В.В., Шведов К.К. О взрывоопасности аммиачной селитры и удобрений на её основе // Научно-технические новости: ЗАО «ИНФОХИМ». Спецвыпуск. 2004. № 4. С. 44-49.
4. Жмай Л., Христианова Е. Аммиачная селитра в России и в мире. Современная ситуация и перспективы // Мир серы, N, P и K, 2004. № 2. С. 8-12.
5. Постников А.В. Производство и применение известково-аммиачной селитры // Химизация сельского хозяйства, 1990. № 9. С. 68-73.
6. Винник М.М., Ербанова Л.Н., Зайцев П.М. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М.: Химия, 1975. 213 с.

7. Олевский В.М., Поляков Н.Н. и др. Результаты промышленных испытаний аммиачной селитры на слёживаемости и рассыпчатость: Реферативный сборник «Азотная промышленность». // М.: НИИТЕХИМ, 1974. С. 6-8.
8. Жураев Н.Ё., Намазов Ш.С., Маматалиев А.А., Сейтназаров А.Р. Известково-аммиачная селитра на основе плава нитрата аммония и известняка // Узбекский химический журнал. Ташкент, 2018. № 1. С. 21-28.
9. Жураев Н.Ё., Маматалиев А.А., Намазов Ш.С. Гранулированной известково-аммиачной селитры на основе плава нитрата аммония и известняка // Электронный научный журнал (Россия). UNIVERSUM, Технические науки. 2018. № 9 (54). С. 41-45.
10. Жураев Н.Ё., Намазов Ш.С., Маматалиев А.А., Каймакова Д.А., Реймов А.М. Физико-химическая и товарная характеристика известково-аммиачной селитры // Республиканская научно-техническая конференция «Актуальные проблемы развития химии, химической технологии, нефтегазовой и легкой промышленности в Республике Каракалпакстан». г. Нукус. 24 мая 2019 г. С. 109-111.