

**NITROGEN-SULFUR FERTILIZERS BASED ON THE MELT OF
AMMONIUM NITRATE AND NATURAL GYPSUM**

**Sodikova D.G.¹, Mamataliyev A.A.², Iraliyev B.H.³, Namazov Sh.S.⁴
(Republic of Uzbekistan) Email: Sodikova514@scientifictext.ru**

*¹Sodikova Dilfuza Gaffarovna – Teacher,
DEPARTMENT OF PRE-SCHOOL AND PRIMARY EDUCATION;
DENAU BRANCH*

TERMEZ STATE UNIVERSITY, SURKHANDARYA REGION;

*²Mamataliyev Abdurasul Abdumalikovich – Doctor of philosophy (PhD) in
Technics, Senior Scientific Researcher,
PHOSPHATE FERTILIZER LABORATORY,
INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY OF THE ACADEMY
OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF UZBEKISTAN, TASHKENT;*

*³Iraliyev Boymurza Holmirzayevich – Candidate of Technical Sciences, deputy
Director of science,
DENAU BRANCH*

*TERMEZ STATE UNIVERSITY,
SURKHANDARYA REGION;*

*⁴Namazov Shafoat Sattarovich – Doctor of science, Professor, Academic, Chief of
Laboratory,
PHOSPHATE FERTILIZER LABORATORY,
INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY OF THE ACADEMY
OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF UZBEKISTAN, TASHKENT,
REPUBLIC OF UZBEKISTAN*

Abstract: to obtain samples of nitrogen-sulfur fertilizers, the mass ratio of AN : NG varied from 100: 0,5 to 100:45. It is shown that the crystallization temperature of the saltpeter melt decreases from 165 to 148,6°C. In products, an increase in the water-soluble form of calcium (CaO aq) and sulfur (SO₃ aq) from 40,62 to 18,93% and from 37,39 to 16,25% indicates the reaction of ammonium nitrate with calcium sulfate dihydrate with the formation of calcium nitrate and ammonium sulfate. When studying ratios of AN : NG = 100 : (0,5÷45) strength of granule is increased from 2,33 to 7,83 MPa.

Keywords: ammonium nitrate, natural gypsum, crystallization temperature, nitrogen-sulphuric fertilizer, composition, strength.

**АЗОТНОСЕРНЫЕ УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПЛАВА НИТРАТА
АММОНИЯ И ПРИРОДНОГО ГИПСА**

**Садикова Д.Г.¹, Маматалиев А.А.², Иралиев Б.Х.³, Намазов Ш.С.⁴
(Республика Узбекистан)**

¹Садикова Дилфуза Гаффаровна – преподаватель,

кафедра дошкольного и начального образования,

Денауский филиал

Термезский государственный университет,

Сурхандарьинская область;

²*Маматалиев Абдурасул Абдумаликович – доктор философии по
техническим наукам, старший научный сотрудник,*

лаборатория фосфорных удобрений,

Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики

Узбекистан, г. Ташкент;

³*Иралиев Боймурза Холмирзаевич – кандидат технических наук,
заместитель директора по науке,*

Денауский филиал

Термезский государственный университет, Сурхандарьинская область;

⁴*Намазов 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: для получения образцов азотносерных удобрений массовое соотношение АС : ПГ варьировалось от 100 : 0,5 до 100 : 45. Показано, что температура кристаллизации плава селитры понижается с 165 до 148,6°С. В продуктах увеличение водорастворимой формы кальция ($\text{CaO}_{\text{водн.}}$) и серы ($\text{SO}_{\text{водн.}}$) с 40,62 до 18,93% и с 37,39 до 16,25% свидетельствует о прохождении реакции взаимодействия нитрата аммония с дигидратом сульфата кальция с образованием нитрата кальция и сульфата аммония. При изучаемых соотношениях АС : ПГ = 100 : (0,5÷45) прочность гранул продукта повышается от 2,33 до 7,83 МПа.

Ключевые слова: нитрат аммония, природный гипс, температура кристаллизации, азотносерное удобрение, состав, прочность.

Введение. Аммиачная селитра является самым распространенным и эффективным в мире азотным удобрением. В 2007 году мировые мощности её производства составили 43 млн. т в год [1]. В Узбекистане совокупные мощности трёх заводов, производящих аммиачную селитру (АО «Максам-Чирчик», «Навоиазот» и «Ферганаазот»), превысили 1 млн. 750 тыс. т в год. Она используется в сельском хозяйстве под все виды культур и на любых типах почв. Но ей присущ один очень серьёзный недостаток – взрывоопасность [2]. В связи с этим, были ужесточены требования к качеству аммиачной селитры и к условиям её хранения. Перед производителями поставлена задача – обеспечить переход на выпуск удобрений на базе аммиачной селитры, сохраняющих агрохимическую эффективность, с

существенно большей устойчивостью к внешним воздействиям и, соответственно, меньшей взрывоопасностью.

В качестве веществ – добавок, снижающих уровень потенциальной опасности аммиачной селитры, используются:

- 1) карбонатсодержащие соединения природного и техногенного происхождения (мел, карбонат кальция, доломит);
- 2) калийсодержащие вещества (хлористый калий и сульфат калия);
- 3) вещества, содержащие одноимённый катион – аммоний (сульфат аммония, орто- и полифосфаты аммония);
- 4) прочие балластные вещества, не несущие полезной нагрузки, а определяющие только механическое разбавление аммиачной селитры (гипс, фосфогипс и прочие) [3].

Добавки первой группы используются в производстве, так называемой, известково-аммиачной селитры [4-8]. В Европе её производит 31 фирма, в России – пять промышленных предприятий. Но применение её эффективно только на кислых Европейских почвах. На щелочных карбонатных почвах Узбекистана она неэффективна. К тому же известково-аммиачная селитра в пылевидном состоянии также взрывоопасна.

Из веществ – добавок второй группы широко используется хлорид калия для производства калийно-аммиачной селитры. Последняя в некоторых зарубежных странах выпускается в довольно значительном количестве с содержанием 16-16,5% N и 25-28% K_2O [9]. Пуск в Узбекистане Дехканабадского комбината калийных удобрений, мощность которого в ближайшее время достигнет 360 тыс. т K_2O в год в виде хлорида калия, открывает широкие перспективы для создания производства азотно-калийного удобрения на базе аммиачной селитры.

В работах [10-12] изучены состав и свойства калийно-аммиачной селитры на основе плава нитрата аммония и хлорида калия при различных массовых соотношениях N : K_2O . Результаты показывают, что при соотношении N : K_2O = 1 : 0,1 с использованием 99,8 %-ного плава селитры получается продукт с содержанием 32,60% N, 3,26% K_2O , в котором 89,0% NH_4NO_3 , 3,72% NH_4Cl , 7,02% KNO_3 , 0,26% KCl и прочностью гранул 4,37 МПа. А при N : K_2O = 1 : 1,4 с использованием того же самого плава селитры, полученный продукт содержит 19,10% N, 26,76% K_2O , 33,76% NH_4NO_3 , 14,47% NH_4Cl , 27,35% KNO_3 , 24,42% KCl и имеет прочность гранул 9,23 МПа, против значения прочности гранул 1,6 МПа исходной АС. Присутствие NH_4Cl в селитре в количестве 0,1% приводит к бурному её разложению при температурах ниже 175°C [1]. А введение в состав АС сульфата калия вряд ли стоит ожидать в ближайшее время из-за его высокой стоимости и незначительного количества производства.

Вещества – добавки третьей группы использованы на ОАО «Череповецкий азот», где в 2002 г. было налажено производство стабилизированной аммиачной селитры состава 32% N и 5% P_2O_5 мощностью 400 тыс. т

удобрения в год путём введения в расплав селитры жидкого комплексного удобрения, содержащего 11% N и 33% P_2O_5 и получаемого из суперфосфорной кислоты, то есть использована добавка из смеси орто- и полифосфатов аммония. Эта добавка повысила температуру начала разложения селитры на 22-24°C, замедлила скорость её терморазложения, увеличила прочность гранул, уменьшила пористость продукта, сделала селитру более устойчивой к многократно повторяющимся фазовым превращениям, и главное – уменьшила способность селитры к детонации [13]. Но суперфосфорная кислота в Узбекистане не производится. К тому же она очень дорогая.

Перспективны и представители четвертой группы добавок к аммиачной селитре: гипс и фосфогипс [14-16]. В этих работах разрабатывалась технология получения термостабильного удобрения на основе аммиачной селитры путём введения в её расплав дигидрата, полугидрата фосфогипса и природного гипса. Получаемый продукт с 5-ти процентной добавкой фосфополугидрата и содержащий 33,6% N имел в два раза большую прочность гранул, чем чистая селитра, сохранял 100 %-ную рассыпчатость в течение 4-х месяцев, выдерживал 7 термоциклов при температурах 20-60°C без значительного снижения статической прочности гранул, имел более слабую растворимость по сравнению с чистой селитрой. Продукт обладал значительно более высокой термической стабильностью по сравнению с чистой аммиачной селитрой (энергия активации для чистой селитры 160 кДж/моль; с максимальным количеством добавки фосфогипса составила 240 кДж/моль).

Мы решили апробировать процесс получения азотсеросодержащих удобрений на основе аммиачной селитры (АС) путём введения в её расплав перспективных добавок – природного гипса (ПГ) Шурсуйского месторождения Ферганской области. ПГ содержит в своем составе 32,18% CaO и 46,09% SO_3 , его рН 10 %-ной водной суспензии – 9,56. Обезвоживание ПГ методом сушки показывают, что его состав соответствует $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Прежде чем добавить ПГ к плаву АС, его измельчали и высушивали при 80°C до постоянного веса. Кристаллический ПГ - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ предварительно размалывался в фарфоровой ступке до размера частиц 0,25 мм. А в качестве образцов для сравнения выбраны гранулированный NH_4NO_3 и промышленный продукт – АС с содержанием 34,6% N и 0,28% магнезита в пересчете на MgO.

Эксперименты проводили следующим образом. Навеска АС расплавлялась в металлической чашке путём электрообогрева. Затем в расплав вводили ПГ при массовых соотношениях АС : ПГ от 100 : 0,5 до 100 : 45. Далее гипсово-нитратный расплав АС выдерживали в течение 10 мин. при 170-175°C, 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 расплылся 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 [17]. Измерение величины рН 10 %-ных водных суспензий готовых удобрений осуществляли в лабораторном ионмере И-130М с точностью до 0,05 единиц рН.

Результаты приведены в таблицах 1 и 2. Добавление ПГ в расплав АС значительно снижает температуру кристаллизации плава (таблица 1). При изучаемых соотношениях АС : ПГ = 100 : (0,5÷45) температура кристаллизации плава селитры понижалась от 165 (исходная NH_4NO_3) до 148,6°C. То есть введение ПГ в плав NH_4NO_3 приводит к уменьшению температуры её плавления до 16,4°C. Снижение теплоты кристаллизации АС в присутствии добавки ПГ можно объяснить тем, что нерастворимые компоненты добавки, являясь центрами кристаллизации, облегчают процесс затвердевания плава. Из таблицы 1 видно, что с увеличением количества ПГ с 0,5 до 45 г по отношению 100г плава NH_4NO_3 приводит к уменьшению содержания азота в продукте с 34,72 до 24,12%, но при этом содержание $\text{SO}_{3\text{общ}}$ повышается с 0,23 до 14,32%, а $\text{CaO}_{\text{общ}}$ с 0,16 до 10,15%.

Таблица 1. Химический состав удобрений, полученных введением в расплав аммиачной селитры природного гипса

Массовое соотношение АС : ПГ	Содержание компонентов, вес. %					$\frac{\text{CaO}_{\text{вод}}}{\text{CaO}_{\text{общ}}},$ %	$\frac{\text{SO}_{3\text{водн}}}{\text{SO}_{3\text{общ}}},$ %	Температура кристаллиза- ции, °C
	N	CaO _{общ}	CaO _{водн.}	SO _{3общ.}	SO _{3водн.}			
NH_4NO_3	35,0	-	-	-	-	-	-	165,0
100 : 0,5	34,72	0,16	0,065	0,23	0,086	40,62	37,39	163,2
100 : 1,0	34,38	0,34	0,133	0,47	0,171	39,11	36,38	162,6
100 : 2,0	34,16	0,65	0,246	0,90	0,312	37,85	34,67	161,4
100 : 3,0	33,62	0,96	0,351	1,36	0,456	36,56	33,53	160,7
100 : 5,0	32,98	1,58	0,558	2,24	0,722	35,32	32,23	159,3
100 : 8,0	32,08	2,44	0,827	3,45	1,06	33,90	30,72	158,8
100 : 10	31,50	2,92	0,954	4,26	1,258	32,67	29,53	157,5
100 : 12	30,94	3,47	1,085	5,01	1,416	31,26	28,26	156,9
100 : 15	30,12	4,26	1,283	6,09	1,639	30,12	26,91	156,0
100 : 18	29,35	4,96	1,420	7,10	1,806	28,64	25,44	155,1
100 : 20	28,87	5,42	1,477	7,78	1,887	27,25	24,25	154,3
100 : 22	28,40	5,84	1,506	8,40	1,918	25,79	22,83	153,6
100 : 25	27,71	6,49	1,592	9,31	2,022	24,53	21,72	152,4
100 : 30	26,66	7,48	1,727	10,74	2,181	23,09	20,31	151,5
100 : 35	25,65	8,40	1,835	12,07	2,249	21,85	18,63	150,7
100 : 40	25,01	9,23	1,887	13,16	2,302	20,44	17,49	149,2
100 : 45	24,12	10,15	1,921	14,32	2,327	18,93	16,25	148,6

Сера входит в состав белков и аминокислот при формировании урожая. По физиологической роли в питании растений серу следует поставить на третье место после азота и фосфора [18]. А кальций по значимости для питания растений стоит на пятом месте после азота, фосфора, калия и серы. Если его вносить в почву в усвояемой для растений форме, то он даст значительную прибавку урожая [19]. Таким образом, можно говорить, что состав АС дополнительно обогащается двумя макроэлементами – серой и кальцием. Увеличение в образцах азотносерных удобрений водорастворимых форм кальция ($\text{CaO}_{\text{водн.}}$) и серы ($\text{SO}_{3\text{водн.}}$) с 40,62 до 18,93% и с 37,39 до 16,25% свидетельствует о прохождении вышеприведенной реакции взаимодействия NH_4NO_3 с $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с образованием $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Из таблицы 2 видно, что с увеличением количества добавок как гипсового сырья повышается прочность гранул продукта. С изменением

Таблица 2. Прочность гранул удобрений, полученных введением в расплав аммиачной селитры природного гипса

Массовое соотношение АС : ПГ	Содержание ПГ в смеси, %	рН 10 %-ного раствора продукта	Прочность гранул		
			кг/гранулу	кгс/см ²	МПа
Гранулированный NH ₄ NO ₃ марки «ч»		5,17	0,67	13,51	1,30
АС с магниезиальной добавкой (0,28% MgO)		6,13	0,80	16,13	1,60
100 : 0,5	0,498	6,76	1,18	23,78	2,33
100 : 1,0	0,990	6,79	1,30	26,20	2,57
100 : 2,0	1,961	6,82	1,53	30,84	3,02
100 : 3,0	2,913	6,85	1,70	34,27	3,36
100 : 5,0	4,762	6,88	1,88	37,90	3,72
100 : 8,0	7,407	6,91	2,05	41,32	4,05
100 : 10	9,091	6,94	2,23	44,95	4,41
100 : 12	10,71	6,97	2,40	48,38	4,74
100 : 15	13,04	7,01	2,57	51,81	5,08
100 : 18	15,25	7,03	2,75	55,44	5,43
100 : 20	16,67	7,06	2,91	58,66	5,75
100 : 22	18,03	7,09	3,08	62,09	6,09
100 : 25	20,0	7,12	3,27	65,92	6,46
100 : 30	23,08	7,15	3,48	70,15	6,88
100 : 35	25,93	7,18	3,63	73,18	7,17
100 : 40	28,57	7,21	3,80	76,60	7,51
100 : 45	31,03	7,24	3,96	79,83	7,83

массового соотношения плава АС к ПГ прочность гранул меняется следующим образом: при соотношении АС : ПГ = 100 : 0,5 – 2,33 МПа; при 100 : 15 – 5,08 МПа; при 100 : 25 – 6,46 и при 100 : 45 – 7,83 МПа, против значения прочности гранул АС с магниевой добавкой (0,28% MgO)

производства АО «Максам-Чирчик» – 1,60 МПа и чистой АС без добавки – всего 1,30 МПа. Чем выше прочность гранул, тем меньше их пористость и внутренняя удельная поверхность, тем меньше дизтоплива попадает внутрь гранул, и как следствие, тем в меньшей степени детонационная способность нитрата аммония.

Используемые добавки также эффективно нейтрализуют кислотность NH_4NO_3 с исходного $\text{pH} = 5,17$ до 6,76-7,24 в продукте (таблица 2).

Заключение. Таким образом, смешение плава нитрата аммония с порошковидным природным гипсом с последующим гранулированием гипсово-нитратного расплава в гранбашне позволяет получать качественные азотносерные удобрения с улучшенными физико-химическими и меньшими детонационными свойствами. При этом состав селитры обогащается такими макроэлементами, как сера и кальций, способствующими повышению урожайности сельскохозяйственных культур.

Список литературы / References

1. Аммиачная селитра: свойства, производство, применение / А.К. Чернышов, Б.В. Левин, А.В. Туголуков, А.А. Огарков, В.А. Ильин. М.: ЗАО «ИНФОХИМ», 2009. 544 с.
2. 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.
3. Левин Б.В., Соколов А.Н. Проблемы и технические решения в производстве комплексных удобрений на основе аммиачной селитры // Мир серы, N, P и K, 2004. № 2. С. 13-21.
4. Жураев Н.Ё., Маматалиев А.А., Намазов Ш.С. Гранулированной известково-аммиачной селитры на основе плава нитрата аммония и известняка // Электронный научный журнал. UNIVERSUM. Технические науки. Россия, 2018. № 9 (54). С. 41-45.
5. Juraev N.Yo., Mamataliyev A.A., Namazov Sh.S. Granular carbonate-ammanium nitrate based on melt ammonium nitrate and limestone // LVII International correspondence scientific and practical conference “European research: innovation in science, education and technology”. London. United Kingdom. 6-7 November, 2019. Pp. 7-10.
6. Juraev N.Yo., Mamataliyev A.A., Namazov Sh.S. Composition and commodity property of carbonate-ammonium nitrate fertilizers on a basis of ammonium nitrate melt and limestone // LXIV International correspondence scientific and practical conference «International scientific review of the problems and prospects of modern science and education. Boston. USA. 20-21 November, 2019. Pp. 14-17.
7. Набиев А.А., Реймов А.М., Намазов Ш.С. Маматалиев А.А. Физико-химические и товарные свойства магнийсодержащей известковой

- аммиачной селитры. // *Universum: Технические науки: электрон. научн. журнал*. Москва, 2017. № 5 (38). С. 40-45.
8. *Nabiev A.A., Mamataliev A.A., Namazov Sh.S.* Composition and properties of magnesium-containing carbonate-ammonium nitrate. // XLVI-International Correspondence Scientific and Practical Conference "European Research: Innovation in Science, Education and Technology". London. United Kingdom. 8-9 November, 2018. Pp. 6-8.
 9. *Позин М.Е.* Технология минеральных солей. Том 2. Ленинград: Химия, 1970. 1558 с.
 10. *Маматалиев А.А., Беглов Б.М., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р.* «Калийно-аммиачная селитра на основе концентрированных растворов и плава аммиачной селитры и хлорида калия» // *Химическая промышленность*: г. Санкт-Петербург, 2013. № 6. С. 267-278.
 11. *Маматалиев А.А., Сейтназаров А.Р., Намазов, Ш.С. Беглов Б.М.* «Азоткалийсеру-содержащие удобрения на основе плава аммиачной селитры, хлорида калия и фосфогипса» // *Химическая промышленность*: г. Санкт-Петербург, 2014. № 3. С. 113-117.
 12. *Mamataliev A.A., Sultonov B.E., Namazov S.Sh., Beglov B.M.* Rheological properties of melt nitrogenpotassiumsulfur content fertilizers on the basis of ammonium nitrate melt, chloride of potassium and phosphogypsum // *The International conference. The Development of Science in the 21st Century: Natural and Technical Sciences The Collection of Scientific Papers. Part 2. Research in General & Inorganic Chemistry*. Ron Bee & Associates New York, 2015. Pp. 123-125.
 13. *Ильин В.А.* Разработка технологии сложного азотно-фосфатного удобрения на основе сплава аммиачной селитры: Автореф. дис. канд. техн. наук, Ивановский Гос. химико-технол. ун-т, г. Иваново, 2006. 17 с.
 14. *Москаленко Л.В.* Разработка технологии получения термостабильного удобрения на основе аммиачной селитры: Автореф. дис. канд. техн. наук, Невинномысский технологический институт, Москва, 2007. 16 с.
 15. *Mamataliyev A.A., Namazov Sh.S.* Nitrogen-sulphuric fertilizers based on ammonium nitrate melt and phosphogypsum // XXXVII International scientific and practical conference «International scientific review of the problems and prospects of modern science and education. Boston, USA. 27-28 August, 2017. № 8 (39). Pp. 11-13.
 16. *Mamataliyev A.A., Namazov Sh.S.* Nitrogen-sulphur containing fertilizers based on ammonium nitrate, ammonium sulphate and phosphogypsum and their commodity // XXXI International scientific and practical conference "European research: innovation in science, education and technology" London. United Kingdom. 13-14 September, 2017. № 8 (31). Pp. 8-9.
 17. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М.М. Винник, Л.Н. Ербанова, П.М. Зайцев и др. М.: Химия, 1975. 213 с.

18. *Милащенко Н.З.* Сульфат аммония – перспективная форма азотного удобрения // *Агрохимический вестник*, 2004. № 2. С. 3.
19. *Копейкина А.Н.* Значение вторичных элементов питания для сельскохозяйственных культур // *Химическая промышленность за рубежом*. М.: НИИТЭХИМ, 1984. № 1. С. 26-44.