



УДК 631.85.661

N.YO.JURAEV, SH.S.NAMAZOV, A.A.MAMATALIEV,
A.R.SEYTNAZAROV, B.M.BEGLOVCARBONATE-AMMONIUM NITRATE AND RHEOLOGICAL
PROPERTIES OF ITS MELTS

Ишда $NH_4NO_3 : CaCO_3 = 100 : (5-80)$ оғирлик нисбатларда аммоний нитрати (NH_4NO_3) суюқланмаси ва оҳак ($CaCO_3$) асосида олинган оҳакли-аммиакли селитранинг кимёвий таркиби, донлар мустаҳкамлиги ва эриш тезлиги аниқланган. $NH_4NO_3 : CaCO_3 = 100 : (5-80)$ оғирлик нисбати ва 160 дан 185°C гача ҳароратларда оҳакли-аммиакли селитранинг реологик хоссалари ўрганилган. Оҳак миқдорининг ошиши билан суюқланманинг зичлиги ва қовушқоқлиги сезиларли ортиши аниқланган. Суюқланмаларнинг қовушқоқлиги ҳарорат ўзгаришига нисбатан ўта таъсирчан, зичлик эса сезиларсиз ўзгаради. Жамансой оҳагидан фойдаланилганда оҳакли-аммиакли селитра энг кичик кўрсаткичлардаги зичлик ва қовушқоқликга эга бўлади. Кенг оралиқдаги $NH_4NO_3 : CaCO_3$ нисбати ва ҳароратларда оҳакли-аммиакли селитра суюқланмалари етарли даражада оқувчанликга эга бўлиб, уларни гранулалаш минорасида пуркаш усулида осон гранулалаш мумкин.

Таянч сўзлар: аммиакли селитра, оҳак, суюқланма, зичлик ва қовушқоқлик, оҳакли-аммиакли селитра, унинг гранулалари таркиби, мустаҳкамлиги ва эриш тезлиги.

В работе определены: химический состав, прочность и скорость растворения гранул известково-аммиачной селитры, полученной на основе плава нитрата аммония и известняка. Изучены реологические свойства расплавов известково-аммиачной селитры при соотношениях $NH_4NO_3 : CaCO_3 = 100 : (5-80)$ и температурах от 160 до 185°C. Показано, что плотность и вязкость расплава значительно повышаются с увеличением в нём количества известняка. Вязкость расплавов более отзывчива на изменение температуры, а плотность меняется незначительно. Наименьшее значение плотности и вязкости имеет расплав, полученный в случае применения известняка Жамансайского месторождения. Расплавы известково-аммиачной селитры в широком интервале соотношений $NH_4NO_3 : CaCO_3$ и температур обладают достаточно хорошей текучестью, и их можно легко гранулировать в грануляции методом прилирования.

Ключевые слова: аммиачная селитра, известняк, расплав, плотность и вязкость, известково-аммиачная селитра, состав, прочность и скорость растворения её гранул.

The chemical composition, strength and dissolution rate of carbonate-ammonium nitrate granules, obtained based on melt of ammonium nitrate and limestone, were determined in the research. The rheological properties of the carbonate-ammonium nitrate melts at the ratios $NH_4NO_3 : CaCO_3 = 100 : (5-80)$ and at temperatures 160-185°C were studied. It was shown that density and viscosity of the melt significantly magnifying with increasing in it amounts of limestone. Melt viscosity is more responsive on temperature changes whereas density is changes slightly. The lowest density and viscosity has melt obtained from limestone of the Zhamansay deposit. Melts of carbonate-ammonium nitrate in a wide range of $NH_4NO_3 : CaCO_3$ ratios and temperatures have sufficiently good fluidity and they can be easily granulated in a granulation tower by prilling.

Keywords: ammonium nitrate, limestone, melt, density and viscosity, carbonate-ammonium nitrate, composition, strength and dissolution rate of its granules.

Узбекистан является агропромышленной страной, располагающей 25 млн 736 тыс. га земель сельскохозяйственного назначения, в том числе 3,73 млн. га орошаемых [1]. Именно на орошаемых землях получают свыше 97% всей сельскохозяйственной продукции республики. Население Узбекистана, как и во всём мире, растёт быстро темпами. Если в 1975 г. в нём проживало 14 млн. 79 тыс. человек, то сейчас – уже 31 млн. А орошаемая пашня из-за острейшего дефицита водных ресурсов не увеличивается. В расчете на душу населения даже падает. Так, в 1970 г. на человека приходилось 0,22 га орошаемых земель, а сейчас этот показатель снизился до 0,12 га [2,3]. Возникает вопрос, как в условиях, когда наблюдается быстрый рост народонаселения

и уменьшается доля орошаемой пашни на одного человека, обеспечить человечество продовольствием. Во всем мире поняли – сделать это можно только за счет интенсификации сельскохозяйственного производства и, в частности, за счёт его химизации. Каждая тонна минеральных удобрений обеспечивает годовую потребность в продуктах питания 5-6 человек. Затраты на производство и применение удобрений в 2-3 раза окупаются стоимостью дополнительной сельскохозяйственной продукции. Благодаря применению минеральных удобрений обеспечивается в среднем 40-50% прироста урожая сельскохозяйственных культур [4]. Вот почему во всем мире быстрыми темпами наблюдается рост производства минеральных удобрений. На первое место, обогнав США, вышел Китай и тем самым он сумел накормить своё миллиардное население.

Крупная отрасль химической промышленности, работающая на сельское хозяйство, создана и в Узбекистане. Она производит минеральные удобрения и химические средства защиты растений. Наиболее важными питательными для растений элементами являются азот, фосфор и калий. Наши заводы в 2016 году произвели в расчете на 100 %-ные питательные элементы 944,7 тыс. тн азотных удобрений, 143 тыс. тн фосфорных и 138,0 тыс. тн калийных удобрений. Ассортимент азотных удобрений при этом составил 1558 тыс. тн аммиачной селитры, 636,3 тыс. тн мочевины и 207 тыс. тн сульфата аммония.

Аммиачная селитра является одним из наиболее эффективных и самым распространенных в мире азотных удобрений. Но она имеет очень серьезный недостаток – повышенную взрывоопасность. Человеческому сообществу известны взрывы при нарушении правил обращения с аммиачной селитры и удобрениями на её основе при их производстве, хранении и перевозке [5,6]. Также известно, что за истекшее столетие произошло множество террористических актов с использованием аммиачной селитры в качестве взрывчатого вещества [7]. Для производителей аммиачной селитры сегодня стоит актуальная задача, которую можно сформулировать следующим образом: 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 карбонатсодержащие соединения природного и техногенного происхождения (мел, карбонат кальция, доломит) [8].

Сильные стороны карбоната кальция как добавки к аммиачной селитре:

- допускает регулирование соотношения «известняк : NH_4NO_3 » в широком диапазоне со снижением содержания NH_4NO_3 до 60-75%;
- получение агрохимически ценных удобрений, содержащих структурообразователь и раскислитель почв наряду с основным питательным компонентом;
- дешевизна и доступность материала (масштабное производство природного известняка).

Слабые же стороны этой добавки:

- требует соответствующего аппаратурного оформления процесса и практически исключает использование типового оборудования получения традиционной аммиачной селитры;
- слабое влияние карбонатсодержащей добавки как механической составляющей на отличительные свойства аммиачной селитры (термостабильность, условия перехода аллотропных модификаций);
- необходимость жесткого контроля примесного состава карбонатсодержащего компонента;
- низкое содержание основного питательного компонента, ограничивающее экономическую эффективность его использования [8].

Несмотря на отмеченные слабые стороны известковой добавки к аммиачной селитре, она очень широко используется в мире с получением, так называемой, известково-аммиачной селитры. Во всём мире такую селитру с содержанием азота 20-33% производят и поставляют 42 фирмы [8].

В работе [10] указывается, что для обеспечения термической стабильности известково-аммиачной селитры, содержащей от 22 до 33% азота, не следует повышать её температуру выше 200°C.

Целью настоящей работы было использование для получения известково-аммиачной селитры известняков Жамансайского (55,37% CaO; 43,45% CO₂) и Карманинского (54,49% CaO; 43,12% CO₂) месторождений Узбекистана. 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 плава распылялся 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. Затем продукты измельчались и анализировались по известным методикам [11]. Для определения скорости растворения частиц изучаемых удобрений гранулу продукта опускали в стакан со 100 мл дистиллированной воды, в котором визуально наблюдали и фиксировали время её полного растворения. Температура при этом комнатная. Испытание пятикратное. Плотность расплава известково-аммиачной селитры определяли пикнометрическим методом, а вязкость - с помощью вискозиметра ВПЖ-2. Для этого образцы селитры с добавкой известняка расплавлялись, тщательно перемешивались, охлаждались до комнатной температуры и размалывались. Полученные порошки вводили в пикнометр и вискозиметр, которые затем помещались в термостат, залитый глицерином. Температура в термостате поднималась до заданной величины. Порошок в пикнометре и вискозиметре при этом расплавлялся. Если уровень плава в пикнометре не достигал отметки, в него добавлялся порошок. А если превышал отметку, то избыток плава убирался ваткой на конце проволоки. Температура в термостате регулировалась контактным термометром. Плава выдерживался при заданной температуре 5-7 минут, а затем производились замеры.

Результаты приведены в таблицах 1 и 2.

Из таблицы 1 видно, что при изучаемых диапазонах соотношений NH₄NO₃ : CaCO₃ = 100 : (5-80) продукты с добавкой Жамансайского известняка содержат 33,26-19,40% азота, от 2,65 до 24,64% CaO, а с добавкой Карманинского известняка они содержат 33,30-19,43% азота, от 2,50 до 24,28% CaO.

Прочность и время полного растворения гранул чистой аммиачной селитры составляют 1,32 МПа и 44,6 с. Введение в расплав аммиачной селитры известняка увеличивает как прочность, так и время полного растворения гранул. Так, если при соотношении NH₄NO₃:CaCO₃=100:5 (Жамансайский известняк) прочность гранулы 2,32 МПа и время полного растворения гранулы 59,8 с, то при соотношении NH₄NO₃:CaCO₃=100:25 эти показатели следующие: 4,06 МПа и 74,2 с, при соотношении NH₄NO₃:CaCO₃ =100:40 – 4,81 МПа и 75,6 с, при соотношении NH₄NO₃ : CaCO₃ = 100 : 80 – 6,41 МПа и 81,6 с.

В случае использования Карманинского известняка при соотношении NH₄NO₃:CaCO₃=100:5 прочность гранулы удобрения составляет 3,52 МПа, а время полного растворения гранулы 60,1 с, при соотношении NH₄NO₃:CaCO₃=100:25 эти показатели 5,30 МПа и 75,6 с, при соотношении NH₄NO₃:CaCO₃=100:40 – 5,69 МПа и 79,5 с, при соотношении NH₄NO₃:CaCO₃ =100:80 – 8,45 МПа и 92,7 с. Эти данные говорят о том, что получаемые удобрения обладают большей термической стабильностью, чем чистая аммиачная селитра и по сравнению с ней они будут значительно медленнее вымываться из почвы.

Как видно из таблицы 2, плотность и вязкость плава селитры значительно повышаются с увеличением количества вводимых добавок. Увеличение доли Жамансайского известняка с 5 до 80 приводит к повышению плотности расплава при 160°C с 1,532 до 2,631 г/см³ и вязкости с 4,48 до 12,185 сПз.

Таблица 1
Состав, прочность и скорость растворения гранул известково-аммиачной селитры

Массовое соотношение $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{CaCO}_3$	Содержание компонентов, мас. %			Прочность гранул, МПа	Время полного растворения гранул, с.
	N	CaO	CO ₂		
100 : 0,00	34,9	–	–	1,32	44,6
Расплав NH_4NO_3 + известняк Жамансайского месторождения					
100 : 5	33,26	2,65	1,46	2,32	59,8
100 : 10	31,75	5,04	2,87	2,46	68,3
100 : 20	29,14	9,19	5,53	3,61	73,7
100 : 25	28,0	11,06	6,75	4,06	74,2
100 : 30	26,92	12,73	7,92	4,51	74,8
100 : 40	25,03	15,80	10,14	4,81	75,6
100 : 60	21,88	20,67	14,10	5,71	78,4
100 : 70	20,54	22,82	16,07	5,78	81,1
100 : 80	19,40	24,64	17,81	6,41	81,6
Расплав аммиачной селитры + известняк Карманнского месторождения					
100 : 5	33,30	2,50	1,37	3,52	60,1
100 : 10	31,82	4,93	2,78	4,42	68,8
100 : 20	29,17	9,0	5,37	5,28	75,0
100 : 25	28,02	10,85	6,52	5,30	75,6
100 : 30	27,0	12,57	7,64	5,32	76,2
100 : 40	25,04	15,61	9,77	5,69	79,5
100 : 60	21,86	20,46	13,78	6,73	86,3
100 : 70	20,60	22,53	15,69	7,40	89,4
100 : 80	19,43	24,28	17,42	8,45	92,7

Таблица 2

Реологические свойства расплава известково-аммиачной селитры

Массовое соотношение $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{CaCO}_3$	Плотность (г/см^3) при температуре, °С						Вязкость (сПз) при температуре, °С					
	160	165	170	175	180	180	160	165	170	175	180	
100 : 0,00	–	–	1,450	1,448	1,446	–	–	–	5,71	5,34	5,02	
Расплав NH_4NO_3 + известняк Жамансайского месторождения												
100 : 5	1,532	1,487	1,449	1,425	1,378	4,48	4,287	4,182	3,984	3,806	3,806	
100 : 10	1,686	1,639	1,602	1,564	1,52	5,576	5,059	4,617	4,405	4,258	4,258	
100 : 20	1,823	1,702	1,685	1,647	1,598	6,283	5,741	5,323	4,828	4,403	4,403	
100 : 30	2,06	1,833	1,807	1,752	1,673	7,574	6,685	6,082	5,346	4,811	4,811	
100 : 40	2,138	1,965	1,936	1,908	1,88	8,391	7,574	7,09	6,235	5,769	5,769	
100 : 60	2,307	2,217	2,123	2,12	2,105	9,658	9,063	8,234	7,381	6,542	6,542	
100 : 70	2,464	2,431	2,359	2,306	2,249	11,132	10,524	9,357	8,646	7,715	7,715	
100 : 80	2,631	2,583	2,50	2,462	2,394	12,185	10,891	9,786	9,179	8,372	8,372	
Расплав аммиачной селитры + известняк Карманинского месторождения												
100 : 5	1,614	1,562	1,515	1,492	1,402	5,114	4,814	4,594	4,384	4,044	4,044	
100 : 10	1,740	1,659	1,614	1,590	1,558	6,125	5,412	5,04	4,818	4,544	4,544	
100 : 20	1,870	1,755	1,716	1,689	1,657	6,901	5,978	5,724	5,250	4,817	4,817	
100 : 30	2,109	1,852	1,818	1,785	1,750	7,920	6,980	6,288	5,680	5,09	5,09	
100 : 40	2,165	2,026	1,988	1,945	1,902	8,880	7,990	7,414	6,509	6,026	6,026	
100 : 60	2,466	2,374	2,328	2,265	2,206	10,839	9,938	9,042	8,163	7,257	7,257	
100 : 70	2,622	2,548	2,498	2,426	2,358	11,807	10,912	10,018	9,116	8,237	8,237	
100 : 80	2,758	2,722	2,668	2,588	2,510	13,081	11,871	10,976	10,112	9,179	9,179	

Увеличение доли Карманинского известняка с 5 до 80 приводит к повышению плотности расплава при этой же температуре с 1,614 до 2,758 г/см³ и вязкости с 5,114 до 13,081 сПз. С повышением температуры расплава плотность и вязкость его уменьшаются.

Здесь следует отметить следующий факт. Чистая аммиачная селитра при 160-165°C не плавится и, естественно, не течёт. А добавки известняка приводят к снижению её температуры плавления. Смесь аммиачной селитры с известняком при соотношениях NH₄NO₃ : CaCO₃ от 100 : 5 до 100 : 80 начинает плавиться уже при 160°C и, хотя расплав обладает большой вязкостью, но легко течёт. Жидкотекучее состояние расплавов известково-аммиачной селитры даёт возможность гранулировать её в гранбашне.

Широкий диапазон соотношения «аммиачная селитра: известняк» от 100 : 5 до 100 : 80 при получении известково-аммиачной селитры объясняется различием почв, на которых предполагается её использовать. Реакция водной вытяжки разных почв колеблется от pH 3-3,5 (в сфагновых торфах) до pH 9-10 (в солонцовых почвах). Щелочную реакцию имеют южные чернозёмы и каштановые почвы (pH 7,5), сероземы (pH до 8,5) и солонцы (pH до 9 и более). Реакция растворов, близких к нейтральной (pH 6,5-7), у обыкновенного и типичного чернозёмов; слабокислая (pH 5,5-6,5) у выщелоченных чернозёмов и серых лесных почв, а подзолистые и дерново-подзолистые почвы имеют кислую и сильнокислую реакцию (pH 4-5 и ниже) [12].

Таким образом, известково-аммиачная селитра, получаемая с высоким содержанием известняка, будет наилучшей при использовании на подзолистых и дерново-подзолистых почвах.

References:

1. Kurbanov E., Kuziev R. Sovremennoe sostoyanie plodorodiya pochv Uzbekistana i nekotory'e puti ego uluchsheniya // Gornyy vestnik Uzbekistana. - 2001. - № 1. - S. 94-96.
2. Prakticheskie rekomendacii po sel'skomu hozyaystvu: zemlya, voda, udobreniya. - Tashkent. - 1996. - 108 s.
3. Beglov B.M. Problemy' himizacii sel'skohozyaystvennogo proizvodstva v Uzbekistane i puti ih resheniya // Himiya i himicheskaya tehnologiya. - 2006. - № 4. - S. 33-39.
4. Petrich'ev A.G. Vklad promy'shlennosti mineral'ny'h udobreniy v vypolnenie Prodovol'stvennoy programmy' SSSR // Himiya v sel'skom hozyaystve. - 1984. - № 6. - S. 3-4.
5. Ammiachnaya selitra: svoystva, proizvodstvo, primeneniye / A.K.Cherny'shov, B.V.Levin, A.V.Tugolukov, A.A.Ogarkov, V.A.II'in. - M.: ZAO «INFOHIM». - 2009. - 544 s.
6. Taubkin I.S., Saklantiy A.R., Samoynenko N.G., Solov'ev I.V. O vzry'voopasnosti ustanovok dlya polucheniya ammiachnoy selitry' i udobreniy na ee' osnove // Himicheskaya promy'shlennost'. 2010. t. 87. № 3. - S. 148-160.
7. Foulger B., Hubbard P.J. A review of techniques examined by UK authorities to prevent or inhibit the illegal use fertilizer in terrorist devices // Proceedings of the international Explosives Symposium. - Fairfax, Virginia. - 1995. - p. 129.
8. Levin B.V., Sokolov A.N. Problemy' i tehnicheckie resheniya v proizvodstve kompleksny'h udobreniy na osnove ammiachnoy selitry' // Mir sery', N, P i K. - 2004. - № 2. - S. 13-21.
9. Postnikov A.V. Proizvodstvo i primeneniye izvestkovo-ammiachnoy selitry' // Himizaciya sel'skogo hozyaystva. - 1990. - № 9. - S. 68-73.
10. Cehanskaya YU.V, Titova O.I., Novikova O.S., Gorelova G.K. Termicheskie harakteristiki izvestkovo-ammiachnoy selitry' // Himicheskaya promy'shlennost'. - 1986. - № 5. - S. 283-285.
11. Vinnik M.M., Erbanova L.N., Zaycev P.M. i dr. Metody' analiza fosfatnogo sy'r'ya, fosforny'h i kompleksny'h udobreniy, kormovy'h fosfatov. // - M.: Himiya. - 1975. - 213 s.
12. Smirnova P.M., Muravin E.A. Agrohimiya. - M: Agropromizdat. - 1991. - 288 s.

*Жураев Нодирбек Ёдгорович – директор по производству АО «NAVOIYAZOT»;
Намазов Шафоат Саттарович – академик АН РУз доктор технических наук,
зав. лабораторией фосфорных удобрений ИОНХ АН РУз;*

*Маматалиев Абдурашул Абдумаликович – доктор философии (PhD) по техническим наукам,
младший научный сотрудник ИОНХ АН РУз;*

*Сейтназаров Атаназар Рейпназарович – доктор технических наук, главный научный сотрудник ИОНХ АН РУз;
Беглов Борис Михайлович – академик АН РУз, доктор технических наук, главный научный сотрудник ИОНХ РУз*

Тел. (99871) 262-01-02; E-mail: begloff@mail.ru, igic@rambler.ru.