

Chemical Technology, Control and Management

Volume 2018
Issue 1 SPECIAL ISSUE 1-2

Article 1

4-28-2018

Carbonate-ammonium nitrate and rheological properties of its melts

N.Yo Juraev

Production Director JSC «NAVOIYAZOT»;

Sh.S Namazov

Academic, Doctor of Technical Sciences, Head. phosphate fertilizer laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Science, Uzbekistan

A.A Mamataliev

Doctor of Philosophy (PhD) in Technical Sciences, Associate Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Science, Uzbekistan

A.R Seytnazarov

Doctor of Technical Sciences, Chief Researcher

Follow this and additional works at: <https://ijctcm.researchcommons.org/journal>



Part of the [Engineering Commons](#)

Recommended Citation

Juraev, N.Yo; Namazov, Sh.S; Mamataliev, A.A; and Seytnazarov, A.R (2018) "Carbonate-ammonium nitrate and rheological properties of its melts," *Chemical Technology, Control and Management*: Vol. 2018: Iss. 1, Article 1.

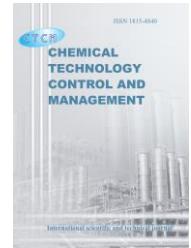
DOI: <https://doi.org/10.34920/2018.1-2.1-12>

This Article is brought to you for free and open access by Chemical Technology, Control and Management. It has been accepted for inclusion in Chemical Technology, Control and Management by an authorized editor of Chemical Technology, Control and Management. For more information, please contact app-tgtu@mail.ru.

Carbonate-ammonium nitrate and rheological properties of its melts

Cover Page Footnote

Tashkent State Technical University, SSC «UZSTROYMATERIALY», SSC «UZKIMYOSANOAT», JV «SOVPLASTITAL», Agency on Intellectual Property of the Republic of Uzbekistan



Since 2005

УДК 631.85.661**Н.Ё.ЖУРАЕВ (АО «НАВОИАЗОТ»), Ш.С.НАМАЗОВ, А.А.МАМАТАЛИЕВ,
А.Р.СЕЙТНАЗАРОВ, Б.М.БЕГЛОВ (ИОНХ АН РУз)****ИЗВЕСТКОВО-АММИАЧНАЯ СЕЛИТРА И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЕЁ
РАСПЛАВОВ**

Ишида $NH_4NO_3 : CaCO_3 = 100 : (5-80)$ оғирлік нисбаттарда аммоний нитрати (NH_4NO_3) суюқланмаси ва оҳак ($CaCO_3$) асосида олинган оҳакли-аммиакли селитраниң кимёвий таркиби, доналар мустаҳкамлиги ва эриши тезлиги аниқланған. $NH_4NO_3 : CaCO_3 = 100 : (5-80)$ оғирлік нисбати ва 160 дан 185°C гача ҳароратларда оҳакли-аммиакли селитраниң реологик хоссалари ўрганилған. Оҳак миқдорининг ошиши билан суюқланманиң зичлиги ва қовушиқоқтиги сезиларли ортиши аниқланған. Суюқланмаларнинг қовушиқоқтиги ҳарорат ўзгаришига нисбатан ўта таъсирчан, зичлик эса сезиларсиз ўзгараға. Жамансай оҳагидан фойдаланылғанды оҳакли-аммиакли селитра энг кичик күрсаткычлардағы зичлик ва қовушиқоқтига әга бўлади. Кенг оралықдаги $NH_4NO_3 : CaCO_3$ нисбати ва ҳароратларда оҳакли-аммиакли селитра суюқланмалари етарли даражада оқувчанликга әга бўлиб, уларни гранулалаш минорасида пуркаси усулида осон гранулалаш мумкин.

Таянч сұйлар: аммиакли селитра, оҳак, суюқланма, зичлик ва қовушиқоқтик, оҳакли-аммиакли селитра, унинг гранулалары таркиби, мустаҳкамлиги ва эриши 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 гранбашине методом приллорования.

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 быстрыми темпами. Если в 1975 г. в нём проживало 14 млн. 79 тыс. человек, то сейчас – уже 31 млн. А орошаемая пашня из-за остройшего 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 селитрой 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 : NH₄NO₃» в широком диапазоне со снижением содержания NH₄NO₃ 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 плав 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. Плав 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 $\text{NH}_4\text{NO}_3 +$ известняк Жаманайского 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 Карманинского 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 ($\text{г}/\text{см}^3$) при температуре, $^{\circ}\text{C}$						Вязкость (сПз) при температуре, $^{\circ}\text{C}$		
	160	165	170	175	180	160	165	170	175
100 : 0,00	—	—	1,450	1,448	1,446	—	—	5,71	5,34
Расплав $\text{NH}_4\text{NO}_3 +$ известник Жаманайского месторождения									
100 : 5	1,532	1,487	1,449	1,425	1,378	4,48	4,287	4,182	3,984
100 : 10	1,686	1,639	1,602	1,564	1,52	5,576	5,059	4,617	4,405
100 : 20	1,823	1,702	1,685	1,647	1,598	6,283	5,741	5,323	4,828
100 : 30	2,06	1,833	1,807	1,752	1,673	7,574	6,685	6,082	5,346
100 : 40	2,138	1,965	1,936	1,908	1,88	8,391	7,574	7,09	6,235
100 : 60	2,307	2,217	2,123	2,12	2,105	9,658	9,063	8,234	7,381
100 : 70	2,464	2,431	2,359	2,306	2,249	11,132	10,524	9,357	8,646
100 : 80	2,631	2,583	2,50	2,462	2,394	12,185	10,891	9,786	9,179
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
100 : 10	1,740	1,659	1,614	1,590	1,558	6,125	5,412	5,04	4,818
100 : 20	1,870	1,755	1,716	1,689	1,657	6,901	5,978	5,724	5,250
100 : 30	2,109	1,852	1,818	1,785	1,750	7,920	6,980	6,288	5,680
100 : 40	2,165	2,026	1,988	1,945	1,902	8,880	7,990	7,414	6,509
100 : 60	2,466	2,374	2,328	2,265	2,206	10,839	9,938	9,042	8,163
100 : 70	2,622	2,548	2,498	2,426	2,358	11,807	10,912	10,018	9,116
100 : 80	2,758	2,722	2,668	2,588	2,510	13,081	11,871	10,976	10,112

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 сильноислую 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.

Список литературы:

1. E.Kurbanov, R.Kuziev "Sovremennoe sostoyanie plodorodiya pochv Uzbekistana i nekotorye puti ego uluchsheniya" [The current state of soil fertility in Uzbekistan and some ways to improve it], *Gorny'y vestnik Uzbekistana*. no. 1, pp. 94-96, 2001
2. "Prakticheskie rekomendacii po sel'skomu hozyaystvu: zemlya, voda, udobreniya" [Practical advice on agriculture: land, water, fertilizers], p. 108, Tashkent 1996.
3. B.M.Beglov "Problemy' himizacii sel'skohozyaystvennogo proizvodstva v Uzbekistane i puti ih resheniya" [Problems of chemicalization of agricultural production in Uzbekistan and ways to solve them], *Himiya i himicheskaya tehnologiya*, no. 4, pp. 33-39, 2006.
4. A.G.Petrisch'ev "Vklad promy'shlennosti mineral'ny'h udobreniy v vy'polnenie Prodovol'stvennoy programmy' SSSR", [The contribution of the mineral fertilizer industry to the implementation of the Food Program of the USSR], *Himiya v sel'skom hozyaystve*, no. 6, pp. 3-4, 1984 (in Russian).
5. A.K.CHerny'shov, B.V.Levin, A.V.Tugolukov, A.A.Ogarkov, V.A.II'in, "Ammiachnaya selitra: svoystva, proizvodstvo, primenie" [Ammonium nitrate: properties, production, application], M.: ZAO «INFOHIM», 2009, 544 p. (in Russian).
6. I.S.Taubkin, A.R.Saklantiy, N.G.Samoylenko, I.V.Solov'e've, "O vzry'voopasnosti ustanovaok dlya polucheniya ammiachnoy selitry' i udobreniy na ee' osnove" [About explosion hazard of installations for producing ammonium nitrate and fertilizers based on it], *Himicheskaya promy'shlennost'*, vol. 87, no 3, pp. 148-160, 2010 (in Russian).
7. B.Foulger, P.J.Hubbard, "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. B.V.Levin, A.N.Sokolov, "Problemy' i tehnicheskie resheniya v proizvodstve kompleksny'h udobreniy na osnove ammiachnoy selitry'" [Problems and technical solutions in the production of complex fertilizers based on ammonia heat], *Mir sery'*, N, P i K, no. 2, pp. 13-21, 2004 (in Russian).
9. A.V.Postnikov, "Proizvodstvo i primenie izvestkovо-ammiachnoy selitry'" [Production and application of lime-ammonia salt] *Himiya sel'skogo hozyaystva*, no. 9, pp. 68-73, 1990 (in Russian).
10. YU.V.Cehanskaya, O.I.Titova, O.S.Novikova, G.K.Gorelova, "Termicheskie harakteristiki izvestkovо-ammiachnoy selitry'" [Thermal characteristics of lime-ammonia salt], *Himicheskaya promy'shlennost'*, no. 5, pp. 283-285, 1986 (in Russian).
11. M.M.Vinnik, L.N.Erbanova, P.M.Zaycev i dr. "Metody' analiza fosfatnogo sy'r'ya, fosforicheskikh i kompleksny'h udobreniy, kormovy'h fosfatoval'ny'h" [Method of analysis of phosphate rock, phosphoric and complex fertilizers, feed phosphates], Moskva: Himiya, 1975, 213 p. (in Russian).
12. P.M.Smirnova, E'.A.Muravin 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 Абдурасул Абдумаликович – доктор философии (PhD) по техническим наукам,
младший научный сотрудник ИОНХ АН РУз;

Сейтназаров Аманазар Рейтназарович – 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.