

УДК 661.521

В.Г. Созонтов ^а, І.В. Кравченко ^а, І.Л. Коваленко ^б**ТЕХНОЛОГІЯ ПРОМИСЛОВОГО ОДЕРЖАННЯ ГРАНУЛЬОВАНОЇ
ВАПНЯНО-АМІАЧНОЇ СЕЛІТРИ**^а Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, м. Сєвєродонецьк, Україна^б ТОВ «ЕККОМ», м. Дніпро, Україна

Стаття присвячена розробці технології виготовлення гранульованої вапняно-аміачної селітри, що придатна для інтегрування в існуючі виробництва складних мінеральних добрив. Розглянуті фізико-хімічні основи процесу одержання вапняно-аміачної селітри та розраховані константи рівноваги перебігу реакцій при температурах 25–170°C. Запропонована нова технологічна схема. Показано, що одержання вапняно-аміачної селітри можливе методом змішування 82–84% розчину нітрату амонію з твердою карбонатною сировиною з подальшою грануляцією та сушінням у барабанному грануляторі-сушарці. Визначені умови взаємодії реагентів, що дають можливість знизити втрати азоту, а також визначені густина водних суспензій крейди і швидкість її осадження. Удосконалена та реалізована промислова установка на базі існуючого обладнання виробництва складних мінеральних добрив, оптимізовані параметри технології для одержання продукту, що відповідає вимогам технічних умов. У процесі пусконаладжувальних робіт і стабілізації технологічного режиму одержано продукт, що містить 25,9–27,8% загального азоту, 15,6–16,8% CaCO₃, 0,01–0,64% Ca(NO₃)₂ та 0,32–0,75% H₂O з наступним гранулометричним складом: розмір частинок 1–5 мм 95,3–96,3% та розмір частинок, менш ніж 1 мм, 3,7–4,8% з міцністю гранул 30 Н/гранула.

Ключові слова: вапняно-аміачна селітра, нітрат амонію, крейда, барабанний гранулятор-сушарка, двосекційний змішувач.

DOI: 10.32434/0321-4095-2021-139-6-87-95

Вступ

Аміачна селітра є найбільш розповсюдженим та ефективним азотним добривом, яке використовують на всіх типах ґрунту. Водночас цей продукт має істотні недоліки: злежуваність при зберіганні і вибухонебезпечність [1]. Зниження злежуваності досягають введенням сульфатних, фосфатних, боратних домішок, каустичного магнєзиту та інших речовин. Підвищення стійкості до зовнішніх впливів і, отже, зменшення вибухонебезпечності продукту може бути досягнуто шляхом введення карбонату кальцію, доломіту, хлористого і сірчанокислого калію, сульфатів, орто- і поліфосфатів амонію, гіпсу і фосфогіпсу [2].

Одержання вибухобезпечного добрива на основі аміачної селітри є надзвичайно актуальним, оскільки унеможливує подвійне викори-

стання її як компонента вибухових речовин і виключає виникнення техногенних катастроф, подібно до вибуху складу аміачної селітри в Бейруті у 2020 році.

Вапняно-аміачна селітра (ВАС) являє собою гранульований продукт, що складається з нітрату амонію і доломіту, вапняку або крейди [3,4]. Співвідношення цих компонентів змінюється від 60:40 до 80:20, а вміст азоту в таких селітрах коливається від 21 до 28%. Перевага карбонату кальцію (магнію) як карбонатної сировини одержання ВАС полягає у регулюванні співвідношення NH₄NO₃:вапняк (доломіт) в широкому діапазоні, отриманні агрохімічно цінних добрив, дешевизни і доступності сировини. Недоліком промислового використання цієї добавки є необхідність створення відповідного апаратурного оформлення процесу, яке

практично виключає застосування типового обладнання одержання нітрату амонію, малий вплив карбонатів на термостабільність і умови реалізації поліморфних перетворень, необхідність жорсткого контролю вмісту карбонатів [5].

Незважаючи на відносно невисокий вміст азоту, ВАС отримала досить широке поширення в багатьох європейських країнах і США. Це пояснюється тим, що застосування аміачної селітри в якості добрива на ґрунтах з нестачею кальцію призводить до їх закислювання. Крім того, рослини поглинають аміачний азот з розчину NH_4NO_3 швидше, ніж нітратний, що також призводить до зміщення реакції до діапазону кислих розчинів. Тому систематичне внесення в ґрунт аміачної селітри, що відноситься до групи фізіологічно кислих азотних добрив, може призвести до підвищення кислотності ґрунту і необхідності її вапнування, тобто внесення в ґрунт лужних сполук кальцію.

При внесенні в ґрунт ВАС підкислення ґрунту не відбувається завдяки наявності у складі карбонату кальцію, що знаходиться в цьому добриві в тісному контакті з нітратом амонію.

Проте ВАС є більш гігроскопічною, ніж звичайна аміачна селітра, оскільки в ній присутній 1% дуже гігроскопічного $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, що утворюється в результаті обмінних реакцій взаємодії карбонатної сировини та нітрату амонію. Гігроскопічна точка ВАС на 2–3% нижче, ніж у аміачної селітри. Зі збільшенням вмісту CaCO_3 у складі ВАС відносна швидкість поглинання підвищується. Проте за умови зберігання в герметичній упаковці ВАС є стабільним продуктом.

Залежно від способу виробництва ВАС має форму кульок діаметром 1–5 мм, або у вигляді обкатаних шматочків приблизно такої ж величини. Під дією домішок, які знаходяться в карбонатній сировині, що використовується при виробництві ВАС, гранули готового продукту можуть набувати різного забарвлення.

В Україні дотепер ВАС промислово не виробляли, оскільки, незважаючи на свої позитивні агрохімічні властивості, вона поступається аміачній селітрі за вмістом азоту в 1,7 рази. Крім того виробництво ВАС вимагало використання додаткової сировини і обладнання для його дроблення, транспортування і змішування з плавом нітрату амонію, на що також потрібні додаткові витрати енергоресурсів. Тому вважалося, що техніко-економічні показники виробництва ВАС гірші, ніж виробництва аміачної селітри.

Традиційно ВАС одержують шляхом змішування тонко перемеленого карбонату кальцію (вапняку, крейди) з 95–96% розчином нітрату амонію з подальшою грануляцією суміші в шнекових грануляторах або грануляційних вежах. Для проведення нормального режиму грануляції з застосуванням шнекових грануляторів необхідно підтримувати постійний вміст вологи і температуру в апараті. Занадто волога або занадто суха грануляція призводить до утворення більших або менших гранул, відповідно. Для отримання 1 тонни 25% за азотом ВАС необхідно подавати в гранулятор близько 750 кг 95–96% розчину нітрату амонію, 250 кг вапняку і 3 тонни сухого ретурну (рециклу). Для випаровування вологи в гранулятор подається тепле повітря.

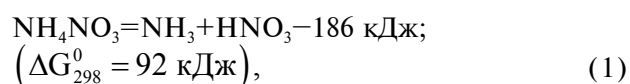
Основним недоліком традиційного гранулювання розплаву ВАС в грануляційних баштах є забивання отворів гранулятора твердими частинками. Фільтрація перед проведенням процесу грануляції в багатьох випадках є неможливою, оскільки завислі частинки пульпи є складовою частиною добрива. Вдосконалення процесу гранулювання розплаву ВАС в баштах присвячені роботи [2,6–10]. В результаті цих досліджень були встановлені причини збоїв роботи відцентрового гранулятора і створена нова конструкція, в якій вже не відбувається забивання отворів твердими частинками розплаву ВАС.

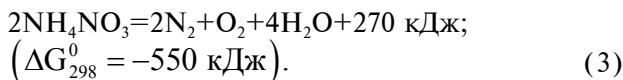
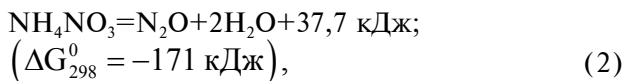
Задача належного гранулювання суміші нітрату амонію і карбонату кальцію в шнекових грануляторах і гранбаштах можуть бути вирішені шляхом реалізації процесу в барабанних грануляторах-сушарках (БГС). Процес гранулювання в апараті БГС суттєво відрізняється від процесу в обкочувальних барабанах, що пов'язано з одночасним перебігом гранулювання і сушіння.

Метою роботи є розроблення оптимальної технології одержання вапняно-аміачної селітри з використанням обладнання виробництва складних мінеральних добрив методом змішування розчину нітрату амонію та крейди з подальшою грануляцією і сушкою пульпи в барабанному грануляторі-сушарці.

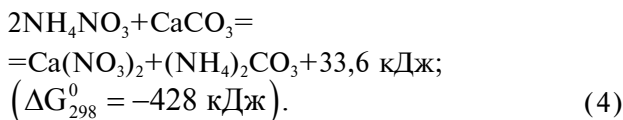
Фізико-хімічні основи технологічного процесу одержання ВАС

Нітрат амонію при температурі плавлення, яка дорівнює близько 170°C, розкладається за рівняннями [11]:



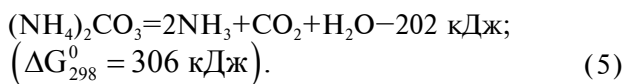


При розпаді нітрату амонію за рівнянням (1) відбувається поступове підвищення кислотності плаву. В результаті змішування карбонату кальцію з плавом нітрату амонію реалізується наступна реакція:



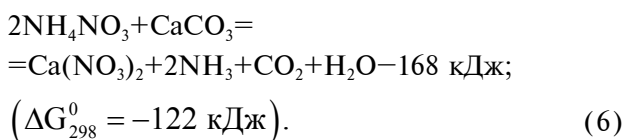
Реакція відбувається з виділенням тепла і її рівновага зміщена праворуч. Константа рівноваги зменшується від $6,0 \cdot 10^{78}$ до $7,4 \cdot 10^{72}$ при збільшенні температури від 25°C до 170°C . Ступінь перетворення вихідних реагентів в кінцеві продукти досягає 100%.

При температурі змішування компонентів, що дорівнює 170°C , карбонат амонію розкладається за рівнянням:



Реакція (5) є ендотермічною і її рівновага зміщена ліворуч. При підвищенні температури від 25°C до 170°C константа рівноваги збільшується від $3,0 \cdot 10^{-54}$ до $9,1 \cdot 10^{-43}$.

Сумарна реакція взаємодії нітрату амонію з карбонатом кальцію має вигляд:



Реакція протікає з поглинанням тепла, а рівновага зміщена у бік продуктів реакції. Константа рівноваги збільшується від $1,8 \cdot 10^{21}$ до $6,8 \cdot 10^{30}$ при підвищенні температури від 25°C до 170°C . Ступінь перетворення вихідних реагентів в кінцеві продукти дорівнює практично 100%.

Завдяки реакції (6) частина зв'язаного азоту втрачається у вигляді газоподібного аміаку і в суміші з'являється деяка кількість нітрату кальцію, присутність якого істотно впливає на фізичні властивості одержуваної ВАС, підвищуючи її гігроскопічність. Втрати аміаку при змішуванні плаву NH_4NO_3 з CaCO_3 залежать від три-

валості процесу змішування компонентів, температури процесу, концентрації NH_4NO_3 , вмісту CaCO_3 у вихідній карбонатній сировині, його ступеня подрібнення і якості.

Зі збільшенням тривалості змішування подрібненої крейди з 96–98% плавом NH_4NO_3 при 150 – 153°C від 15 до 25 хв втрати загального азоту зростають від 1,2% до 1,8%. При підвищенні температури від 125°C до 145°C (масове співвідношення $\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{CaCO}_3=60:40$) втрати аміачного азоту збільшуються від 0,2% до 0,8%.

Збільшення вмісту CaCO_3 при одних і тих же умовах (135°C , ступень подрібнення 0,12 мм і тривалість змішування 10 хв) помітно підвищує втрати аміаку і становить, відповідно, 0,21%, 0,32% і 0,46% при співвідношенні $\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{CaCO}_3$, рівному 80:20, 60:40 і 50:50, відповідно.

Підвищення ступеня подрібнення карбонатної сировини також призводить до збільшення втрат NH_3 . При тривалості змішування 10 хв, температурі плаву 135°C , концентрації NH_4NO_3 94% і співвідношенні $\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{CaCO}_3=60:40$ зі зменшенням частинок карбонатної сировини від 0,12 мм до 0,06 мм втрати аміаку збільшуються від 0,3% до 0,6%. Водночас з пониженням температури від 135°C до 125°C за тих же умов втрати аміаку зменшуються в залежності від розміру частинок карбонатної сировини в 1,5–3,0 рази, а за 120°C незалежно від розміру частинок втрати аміаку становлять 0,10–0,15%.

Застосування сепарованої крейди як карбонатної сировини призводить до втрат аміаку в 2,0–2,6 рази більших, ніж при застосуванні карбонатного шламу або меленого вапняку, що обумовлено більш розвиненою поверхнею частинок крейди.

Присутність вільного магнезиту (MgCO_3) в карбонатній сировині прискорює розкладання NH_4NO_3 при виробництві ВАС. Якщо ж магній знаходиться в вигляді доломіту ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), то в цьому випадку його присутність не впливає на розкладання NH_4NO_3 в ВАС, але її властивості будуть дещо відрізнятися, оскільки доломіт не виконує функцію вапнування ґрунту.

Придатна для виробництва ВАС карбонатна сировина повинна містити не менше 94% CaCO_3 і не більше 1,5% SiO_2 , 0,5% MgO , 1,5% $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}$ і 3,0% H_2O .

Придатність різної карбонатної сировини для виробництва ВАС визначається після її аналізу на термічний розклад, а ситовий склад повинен відповідати певним вимогам. Вміст вологи в карбонатній сировині повинен бути не вище 0,5%.

Втрати NH_3 при змішуванні плаву NH_4NO_3 і CaCO_3 можуть бути знижені шляхом введення в суміш в якості інгібіторів невеликих добавок речовин, що містять сульфат-іон. Так, якщо втрати аміаку при змішуванні з CaCO_3 при 152°C досягають 1,22–1,84%, то добавлення 0,2% MgSO_4 або 0,2% H_2SO_4 знижує їх до 0,27%. Найбільше зменшення втрат досягається добавленням до плаву суміші 0,1% MgSO_4 з 0,1% H_2SO_4 , яке становить 0,2%. Крім зменшення втрат при цьому поліпшуються фізико-хімічні властивості продукту: гігроскопічна точка при 25°C підвищується на 6–7 одиниць [12,13].

Авторами роботи [14] вивчені склад і властивості продуктів на основі взаємодії нітрату амонію з вапняком залежно від масового співвідношення $\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{CaCO}_3$. Отримані результати показують, що при масових співвідношеннях $\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{CaCO}_3=100:(5-80)$ готовий продукт (ВАС) містить 19,40–33,26% N і 2,50–24,64% CaO. Введення вапняку в плав нітрату амонію дає змогу значно підвищити міцність гранул і час їх повного розчинення. Зі збільшенням масової частки карбонату кальцію від 5 до 80 на 100 масових частин нітрату амонію міцність гранул збільшується від 2,32–3,52 МПа до 6,44–8,45 МПа, а час повного розчинення гранул підвищується від 59,8–60,1 с до 81,6–92,7 с. Таким чином, додавання до плавів нітрату амонію вапняку за $170-175^\circ\text{C}$ з подальшою грануляцією надає продукту достатньо високу міцність, а його склад збагачується поживним елементом кальцієм, який за значимістю для живлення рослин на п'ятому місці після азоту, фосфору, калію і сірки.

Результати та обговорення

Для розрахунку основного технологічного обладнання необхідно мати дані за густиною і

в'язкістю водних розчинів крейди. При 20°C були виміряні густини 40% і 60% розчинів крейди Пустомитівського крейдяного заводу (Львівська область), який мав наступний хімічний склад: 92% CaCO_3 , 1,36% SiO_2 , 0,61% MgO , 0,22% Fe_2O_3 , 0,56% Al_2O_3 і 0,4–0,5% H_2O .

Вимірювання густини виконували в мірному циліндрі об'ємом 100 см^3 , в який були внесені попередньо зважені крейда і дистильована вода. Суспензію перемішували і фіксували її об'єм, а потім розраховували густину розчину. В результаті вимірювань було встановлено, що при 20°C густина 40% розчину крейди складала $1,320\text{ г/см}^3$, а 60% розчину – $1,573\text{ г/см}^3$.

Швидкість осадження крейди досліджували в мірному циліндрі, в який додавали попередньо зважені кількості компонентів. Суспензію ретельно перемішували, фіксували початковий об'єм і далі спостерігали за збільшенням проясненої частини у часі. Результати вимірювань наведені у таблиці.

Середня концентрація крейди в непроясненій частині суспензії визначалась за рівнянням:

$$C = \frac{120}{300 - h} \cdot 100, \quad (7)$$

де C – масова концентрація крейди (%); 120 – наважка крейди (г); 300 – вага суспензії (г); h – висота проясненого шару суспензії (мм), яка відповідає кількості мілілітрів води.

Залежності висоти проясненого шару суспензії крейди (h) від часу відстоювання (τ) мають наступний вигляд:

$$h = 1,64 \cdot \tau, \quad (\text{при } \tau = 0-50 \text{ хв}); \quad (8)$$

Результати вивчення прояснення суспензії крейди і масової концентрації CaCO_3 від часу осадження при температурі 20°C і початковій масовій концентрації крейди 40%

τ , хв	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
h , мм	1,0	2,0	4,0	6,0	7,0	9,0	11,5	13,5	15,0	17,0	19,0	20,5
CaCO_3 , %	–	–	–	–	–	–	–	–	–	42,4	–	–
τ , хв	13	14	16	17	18	19	21	22	23	24	25	26
h , мм	22,5	24,0	27,5	29,0	31,0	32,5	35,5	37,5	39,0	41,0	42,5	44,0
CaCO_3 , %	–	–	–	–	–	44,9	–	–	–	–	–	–
τ , хв	27	30	32	33	36	39	40	41	42	43	46	47
h , мм	45,5	50,0	53,5	55,0	59,5	64,0	65,5	67,0	68,5	71,5	74,0	75,0
CaCO_3 , %	–	48,0	–	–	–	–	51,2	–	–	–	–	–
τ , хв	48	49	50	54	60	65	85	90	100	105	180	240
h , мм	76,0	78,0	78,0	81	83,5	85,0	90,0	91,5	93,0	94,0	102,0	104,0
CaCO_3 , %	–	–	54,1	–	55,4	–	–	57,6	58,0	–	60,6	61,2

$$h=0,255 \cdot \tau + 70,38, \text{ (при } \tau=50-105 \text{ хв).} \quad (9)$$

Залежності концентрації крейди (С) в не-проясненої частини суспензії крейди від часу відстоювання (τ) виражаються рівняннями:

$$C=0,282 \cdot \tau + 40, \text{ (при } \tau=0-50 \text{ хв);} \quad (10)$$

$$C=0,065 \cdot \tau + 51,5, \text{ (при } \tau=50-105 \text{ хв).} \quad (11)$$

На стадії мокрогрого очищення від пилу ВАС газів, що виходять з БГС, відбувається розчинення NH_4NO_3 , що може призводити до реалізації реакції (6), утворення додаткової кількості $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ та втрат NH_3 . Для визначення глибини проходження даної реакції були проведені дослідження процесу взаємодії крейди з 20% розчином NH_4NO_3 , приготованого з продукційної аміачної селітри, що містить 0,5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Першою серією дослідів, що стосувалась якісного визначення можливості проходження реакції (6), було показано, що при змішуванні 20% розчину NH_4NO_3 з крейдою (масове співвідношення $\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{CaCO}_3=10:1$, температура 26°C) утворився каламутний розчин і з'явився ледь відчутний запах аміаку. При нагріванні суспензії до 42°C запах аміаку посилювався, а при подальшому нагріванні і доведенні до кипіння (101°C) відбувалося посилення виділення аміаку. При кип'ятінні суспензії протягом 20 хв температура підвищилася до 103°C , однак крейда повністю не прореагувала.

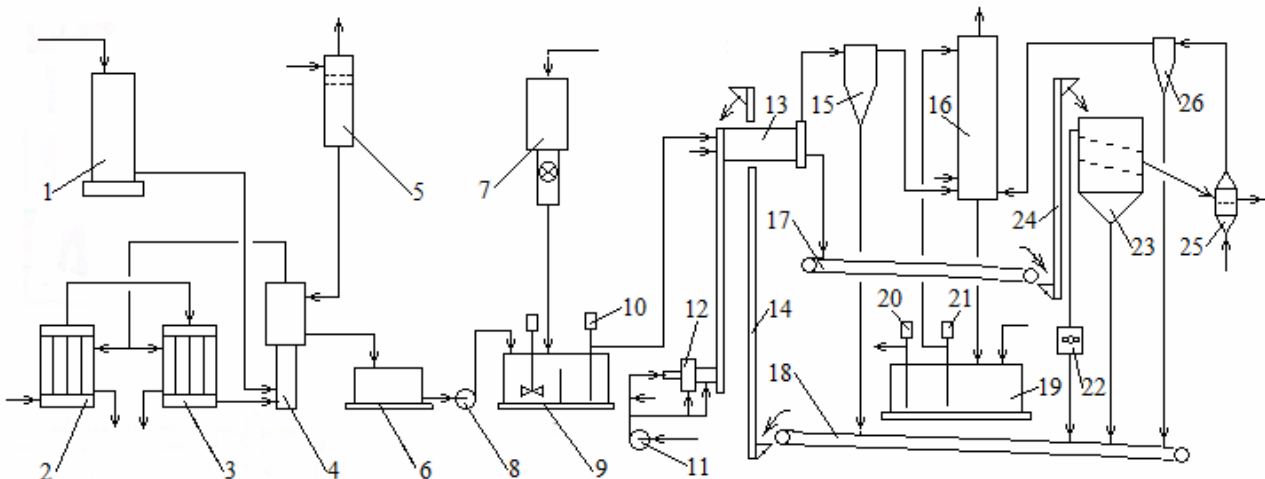
У другій серії дослідів було досліджено взаємодію 20% розчину NH_4NO_3 з крейдою в часі. Був приготований вказаний розчин NH_4NO_3 у кількості 500 г, який був розділений на 5 рівних частин, тобто по 100 г кожна проба. У кожену пробу була додана крейда у кількості 5,4 г з урахуванням вмісту CaCO_3 , рівного 92%. Масове співвідношення $\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{CaCO}_3$ становило 80:20, відповідно. Процес проводили при температурі 20°C . Вміст колб періодично перемішували. Через 5 годин першу пробу відфільтрували і осад промили дистильованою водою. Дослідження фільтрату показали, що в ньому відсутні іони кальцію.

Таким чином встановлено, що на стадії мокрогрого очищення газів від пилу ВАС, що виходять при грануляції з апарату БГС, мало ймовірно проходження реакції взаємодії CaCO_3 і NH_4NO_3 в присутності сульфат-іона.

Технологічний процес одержання вапняно-аміачної селітри

За результатами теоретичних і експериментальних досліджень розроблено технологію і запропонована нова принципова технологічна схема одержання гранульованої вапняно-аміачної селітри з використанням обладнання виробництва складних мінеральних добрив, оптимізовані параметри технології для одержання продукту, що відповідає вимогам технічних умов.

Запропонована технологія передбачає використання двосекційного змішувача для одержання ВАС і одночасну грануляцією з сушін-



Принципова технологічна схема одержання ВАС: 1 – напірний бак для азотної кислоти; 2 – випарник аміаку; 3 – підігрівач; 4 – апарат використання тепла нейтралізації (ВТН); 5 – пастка сокового пара; 6 – збірник розчину нітрату амонію; 7 – бункер-дозатор крейди; 8 – відцентрова помпа; 9 – двосекційний змішувач; 10, 20, 21 – заглибна помпа; 11 – вентилятор; 12 – топка; 13 – барабанний гранулятор-сушарка; 14, 24 – елеватор; 15, 26 – батарейний циклон; 16 – абсорбер; 17, 18 – стрічковий конвеєр; 19 – циркуляційний бак; 22 – молоткова дробарка; 23 – вібраційний грохот; 25 – холодильник киплячого шару (КШ)

ням пульпи в барабанному грануляторі-сушарці. Застосування двосекційного змішувача для реалізації взаємодії розчину нітрату амонію з крейдою забезпечує мінімальний час перемішування реагентів, що складає 8–12 хв.

Основними стадіями технології є нейтралізація азотної кислоти газоподібним аміаком; змішування розчину амоній нітрату з карбонатною сировиною; грануляція і сушіння ВАС в апараті БГС; класифікація ВАС з подальшим дробленням великої фракції; охолодження готового продукту; очищення топкових газів і запиленого повітря. Принципова технологічна схема зображена на рисунку.

Азотну кислоту масової концентрації 56–58% і температурою 25–35°C з напірного бака 1 подають в нижню частину апарата використання тепла нейтралізації (ВТН) 4. Рідкий аміак зі сховища подають у випарник 2, звідки газоподібний аміак направляють в підігрівач 3, де він нагрівається до температури 70–80°C соковою парою з апарата ВТН, і надходить у нижню частину апарата ВТН 4.

Азотна кислота і газоподібний аміак за допомогою системи автоматичного регулювання дозуються так, щоб на виході з апарата ВТН розчин нітрату амонію мав надлишок азотної кислоти близько 0,5–1,0 г/л, що необхідно для повноти поглинання аміаку в реакційній зоні. У сепараційній зоні апарата ВТН сокова пара відокремлюється від киплячого розчину нітрату амонію і надходить на очищення в промивну зону, що складається з чотирьох тарілок і бризкоуловлювача. На верхню тарілку подається конденсат сокової пари, що утворюється в випарнику 2 і підігрівачі аміаку 3, через пастку 5. На промивних тарілках здійснюється очищення сокової пари від аміаку, бризок розчину нітрату амонію і пари азотної кислоти. З апарата ВТН сокова пара, що містить 2–5 г/л NH_4NO_3 і 0,1–0,2 г/л HNO_3 , подають у випарник 2 і підігрівач аміаку 3. З пастки 5 сокову пару направляють на подальше очищення в абсорбер 16, а частина конденсату сокової пари в промивну зону апарата ВТН. Іншу частину конденсату сокової пари з випарника 2 і підігрівача 3 в циркуляційний бак 19.

Утворений в апараті ВТН 84–86% розчин нітрату амонію розслабляється розчинами з промивної частини апарата і при концентрації 82–84% надходить до збірника 6 з температурою 130–136°C. Зі збірника 6 відцентровою помпою 8 розчин NH_4NO_3 подають в першу секцію змішувача 9, що обладнана мішалкою. Крейду

пневмотранспортом зі сховища завантажують в бункер-дозатор 7, з якого подають також в першу секцію змішувача 9. Після перемішування розчину нітрату амонію і крейди протягом 10 хв пульпу, що утворилася, з температурою 95–115°C з другої секції змішувача 9 заглибною помпою 10 направляють у форсунку апарата БГС 13. Процес грануляції і сушіння вапняно-аміачної селітри (ВАС) відбувається в апараті БГС 13, який являє собою горизонтальний циліндр з кутом нахилу 2° до горизонту. Зовнішній ретур стрічковим конвеєром 18 і елеватором 14 подають в зону зависі апарата БГС 13. З форсунки апарата БГС пульпа напилується на завису ретура. Гранули збільшуються, округлюються і сушаться топковим газами, які надходять в апарат БГС від топки 12.

Топкові газы одержують спалюванням природного газу, який змішують в топці з повітрям первинного розведення, що подається вентилятором 11. Для одержання необхідної кількості топкових газів в топку 12 подають повітря вторинного розведення від вентилятора 11. Температура топкових газів на вході в апарат БГС 13 становить 220–240°C, а на виході 90–102°C. Температура висушеного продукту на виході з апарата БГС досягає 84–95°C. Висушений продукт вивантажують на стрічковий конвеєр 17 і транспортується до елеватора 24, яким подають ВАС в вібраційний грохот 23, де відбувається поділ на фракції. Велику фракцію – гранули розміром більше 5 мм – від вібраційного грохота 23 направляють в молоткову дробарку 22, де подрібнюють і подають на стрічковий конвеєр 18. Дрібну фракцію – гранули розміром менші 1 мм – подають також на стрічковий конвеєр 18, а потім елеватором 14 направляють в зону зависі апарата БГС. Товарну фракцію – гранули розміром 1–5 мм – подають в холодильник киплячого шару (КШ) 25, в якому охолоджують повітрям до температури не більше 60°C. Охолоджений в холодильнику КШ товарний продукт стрічковим конвеєром подають на існуючий склад виробництва мінеральний добрив.

Відпрацьоване запилене повітря після холодильника КШ проходить очищення в батарейному циклоні 26, з якого уловлений пил направляють на стрічковий конвеєр 18. Очищене частково від пилу повітря з батарейного циклона 26 подають в абсорбер 16.

Пиле-парогазоповітряну суміш з апарата БГС 13 направляють в батарейний циклон 15 для сухої технологічної очистки. Уловлений пил з циклона 15 подають в ретурну схему на стрічко-

вий конвеєр 18.

Частково очищений від пилу газ, що відходить з батареїного циклона 15, направляють в абсорбер 16, де відбувається процес поглинання аміаку, що утворюється на стадії змішування розчину нітрату амонію і крейди за реакціями (4)–(6), і залишку пилу ВАС зрошувальною рідиною. При цьому відбувається розчинення NH_4NO_3 . Очищений від аміаку і пилу газ з абсорбера 16 направляють в вихлопну трубу, через яку викидають в атмосферу. Загальний ступінь мокрого очищення відхідних газів від пилу досягає 37–47%.

Зрошувальну рідину з абсорбера 16 направляють в циркуляційний бак 19, звідки заглибною помпою 21 нагнітають на розбризкувачі абсорбера 16. Частина зрошувальної рідини, що містить 11% NH_4NO_3 , 1,8% CaCO_3 і 0,7 г/л NH_3 , заглибною помпою 20 подають на форсунку апарата БГС 13. Для підживлення зрошувальної рідини в циркуляційному баці 19 використовують конденсат сокової пари з випарника 2 і підігрівача аміаку 3.

Розглядаючи результати реалізації технології одержання ВАС і здійснюваного при цьому аналітичного контролю, можна відзначити, що був одержаний готовий продукт, що відповідає вимогам технічних умов. Масова частка загального азоту становила 25,9–27,8% при нормі 25–28%, а вміст карбонату кальцію знаходився в межах норм 12–28%. Масова частка нітрату кальцію в готовому продукті була значно нижча, ніж це передбачено технічними умовами (не більше 1,5%) і змінювалося від наявності слідів до максимального вмісту, рівного 0,64%, що в 2,3 рази нижче нормативного показника. Масова частка води змінювалася від 0,32 до 0,75%, що цілком відповідає нормі, яка згідно з ТУ не повинна перевищувати 0,8%. Одержання продукту з низьким вмістом вологи свідчить про те, що процес сушіння в апараті БГС перебігав при досить ефективному тепло- і масообміні. Розсипчастість готового продукту складала 100%, а міцність гранул перевищувала нормативний показник майже у 2 рази і досягала 30 Н/гранулу. Фракція більше 6 мм в готовому продукті була відсутня. Масова частка гранул розміром 1 мм змінювалася в широкому діапазоні, але перебувала в межах норм, передбачених технічними умовами не більше 5%. Середня продуктивність установки становить 40 т/год ВАС, а співвідношення ретура до готового продукту досягає 3–6:1.

Висновки

За результатами теоретичних і експериментальних досліджень розроблено технологію і запропонована принципова технологічна схема одержання гранульованої вапняно-аміачної селітри з використанням обладнання виробництва складних мінеральних добрив. Шляхом додавання до 82–84% розчину нітрату амонію крейди при масових співвідношеннях $\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{CaCO}_3=80:20$ – $85:15$ і температурі 95–115°C з подальшою грануляцією і сушінням пульпи в барабанному грануляторі-сушарці, класифікацією і охолодженням одержано готовий продукт з мінімальним вмістом вологи і нітрату кальцію, високою міцністю гранул і 100% розсипчастістю. При створенні принципової технологічної схеми запропоновано нове технічне рішення, що передбачає взаємодію розчину нітрату амонію з крейдою в двосекційному змішувачі, що забезпечує мінімальний час перемішування реагентів, рівний 8–12 хв.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лавров В.В., Шведов К.К. О взрывоопасности аммиачной селитры и удобрений на ее основе // Научно-технические новости: ЗАО «ИНФОХИМ». – 2004. – № 4. – С.44-49.
2. 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.
3. Жмай Л., Христианова Е. Аммиачная селитра в России и мире. Современная ситуация и перспективы // Мир серы, N, P, и K. – 2004. – № 2. – С.8-12.
4. Физико-химические и товарные свойства магниесодержащей известковой аммиачной селитры / Набиев А.А., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Маматалиев А.А. // Universum: Технические науки: электронный научный журнал. – 2017. – № 5(38). – С.40-45.
5. Минеев В.Г. Агрохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2004. – 720 с.
6. Таран А.Л., Долгалева Е.В., Таран Ю.А. Получение известково-аммиачной селитры в грануляционных башнях производства аммиачной селитры // Хим. техника. – 2006. – № 1. – С.28-31.
7. Таран А.Л., Долгалева Е.В., Таран А.В. Аппаратурно-технологическое оформление и экономическая эффективность производства известково-аммиачной селитры на существующих агрегатах АС-60 и АС-72 // Успехи химии и хим. технол. – 2007. – Т.21. – № 9. – С.20-22.

8. Таран А.Л., Долгалева Е.В., Таран Ю.А. Центробежный гранулятор суспензий для производства известково-аммиачной селитры в башнях // Хим. промышл. сегодня. – 2008. – № 3. – С.45-48.

9. Аммиачная селитра: свойства, производство, применение / Чернышов А.К., Левин Б.В., Туголукоа А.В. и др. – М.: ЗАО «ИНФОХИМ», 2009. – 544 с.

10. Jesenak V., Hric I., Petrovic J. Evaluation of the properties of limestone-ammonium nitrate during storage and the kinetics of its decomposition // Chem. Prumysl. – 1965. – Vol.15. – No. 11. – P.644-648.

11. Теоретические основы взаимодействия оксидов азота с водными растворами карбамида и нитрата аммония / Созонтов В.И., Шукайло Б.Н., Москалик В.М., Казаков В.В., Суворин А.В. // Вопросы химии и хим. технол. – 2018. – № 5. – С.149-153.

12. Известково-аммиачная селитра и ее применение в сельскохозяйственном производстве / Набиев А.А., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Реймов А.М., Беглов Б.М., Айымбетов М.Ж. // Universum: Технические науки: электронный научный журнал. – 2017. – № 6(39). – С.38-45.

13. Жураев Н.Е., Маматалиев А.А., Намазов Ш.С. Гранулированная известково-аммиачная селитра на основе плава нитрата аммония и известняка // Universum: Технические науки: электронный научный журнал. – 2018. – № 9(54). – С.35-39.

14. Известково-аммиачная селитра на основе плава нитрата аммония и известняка / Жураев А.Е., Намазов Ш.С., Маматалиев А.А., Сейтназаров А.Р. // Узбекский хим. журн. – 2018. – № 1. – С.21-28.

Надійшла до редакції 03.05.2021

TECHNOLOGY FOR PRODUCTION OF GRANULAR CALCIUM-AMMONIUM NITRATE

V.G. Sozontov ^a, I.V. Kravchenko ^{a,*}, I.L. Kovalenko ^b

^a Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, Severodonetsk, Ukraine

^b «EKKOM» Ltd, Dnipro, Ukraine

* e-mail: kravchiv@snu.edu.ua

The article presents the technology for production of granular calcium-ammonium nitrate, which is suitable for implementation into the existing production of complex mineral fertilizers. The paper considers the physicochemical foundations of manufacturing calcium-ammonium nitrate and provides the calculations of the equilibrium constants of the reactions occurring at the temperatures of 25–170°C. A new process flow diagram was proposed. It was shown that the production of calcium ammonium nitrate as a valuable agrochemical fertilizer is possible by mixing of 82–84% ammonium nitrate solution with solid carbonate raw materials with further granulation and drying in a drum granulator and dryer. The work determines the conditions for the interaction of reagents making it possible to reduce the losses of nitrogen. The density of aqueous suspensions of chalk and the rate of its precipitation are established. The obtained results allow improving an industrial plant based on the existing

equipment for the production of complex mineral fertilizers. The technological parameters for the preparation of the product are optimized to meet the requirements of technical conditions. During commissioning and stabilization of the technological regime, a product was obtained containing 25.9–27.8% of total nitrogen, 15.6–16.8% of CaCO₃, 0.01–0.64% of Ca(NO₃)₂, and 0.32–0.75% of H₂O with the following particle size distribution: 95.3–96.3% of 1–5 mm particle size, and 3.7–4.8% of particle size of less than 1 mm with a granule hardness of 30 N per granule.

Keywords: calcium-ammonium nitrate; ammonium nitrate; chalk; drum granulator and dryer; two-section mixer.

REFERENCES

1. Lavrov VV, Shvedov KK. O vzryvoopasnosti ammiachnoi selitry i udobrenii na ee osnove [Explosion hazard of ammonium nitrate and fertilizers based on it] *Nauchno-Tekhnicheskie Novosti: ZAO «INFOHIM»*. 2004; (4): 44-49. (in Russian).

2. Levin BV, Sokolov AN. Problemy i tekhnicheskie resheniya v proizvodstve kompleksnykh udobrenii na osnove ammiachnoi selitry [Problems and technical solutions in the production of complex fertilizers based on ammonium nitrate]. *Mir Sery, N, P, i K*. 2004; (2): 13-21. (in Russian).

3. Zhmai L, Khristianova E. Ammiachnaya selitra v Rossii i mire. Sovremennaya situatsiya i perspektivy [Ammonium nitrate in Russia and in the world. Current situation and prospects]. *Mir Sery, N, P, i K*. 2004; (2): 8-12. (in Russian).

4. Nabiev AA, Reymov AM, Namazov ShS, Mamataliev AA. Fiziko-khimicheskie i tovarnye svoystva magniisoderzhasheii izvestkovoi ammiachnoi selitry [Physicochemical and commercial properties of magnesium-containing lime ammonium nitrate]. *Universum: Tehnicheskie Nauki: Elektronnyi Nauchnyi Zhurnal*. 2017; (5): 40-45. (in Russian).

5. Mineev VG. *Agrokhiimiya* [Agrochemistry]. Moscow: Lomonosov Moscow State University; 2004. 720 p. (in Russian).

6. Taran AL, Dolgalev EV, Taran YuA. Poluchenie izvestkovo-ammiachnoi selitry v granulyatsionnykh bashnyakh proizvodstva ammiachnoi selitry [Production of calcium ammonium nitrate in granulation towers for ammonium nitrate production]. *Khimicheskaya Tekhnika*. 2006; (1): 28-31. (in Russian).

7. Taran AL, Dolgalev EV, Taran AV. Apparturno-tekhnologicheskoe oformlenie i ekonomicheskaya effektivnost' proizvodstva izvestkovo-ammiachnoi selitry na suschestvuyuschikh agregatakh AS-60 i AS-72 [Apparatus and technological design and economic efficiency of the production of calcium-ammonium nitrate on the existing units AS-60 and AS-72]. *Uspekhi Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2007; (9): 20-22. (in Russian).

8. Taran AL, Dolgalev EV, Taran YuA. Tsentrobezhnyi granulyator suspenziyi dlya proizvodstva izvestkovo-ammiachnoi selitry v bashnyakh [Centrifugal slurry granulator for the production of calcium ammonium nitrate in towers]. *Khimicheskaya Promyshlennost' Segodnya*. 2008; (3): 45-48. (in Russian).

9. Chernyishov AK, Levin BV, Tugolukoа AV. *Ammiachnaya selitra: svoystva, proizvodstvo, primeneniye* [Ammonium nitrate: properties, production, and application]. Moscow: ZAO «INFOKHIM»; 2009. 544 p. (in Russian).

10. Jesenak V, Hric I, Petrovic J. Evaluation of the properties of limestone-ammonium nitrate during storage and the kinetics of its decomposition. *Chem Prumysl.* 1965; (11): 644-648.

11. Sozontov VG, Shukaylo BM, Moskalyk VM, Kazakov VV, Suvorin OV. Teoreticheskie osnovy vzaimodeystviya oksidov azota s vodnymi rastvorami karbamida i nitrata ammoniya [Theoretical basis of the preparation of nitrogen oxides and their interaction with the aqueous solutions of urea and ammonium nitrate]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2018; (5): 149-153. (in Russian).

12. Nabiev AA, Namazov ShS, Seytnazarov AR, Reymov AM, Beglov BM, Ayyimbetov MZh. Izvestkovo-ammiachnaya selitra i ee primeneniye v selskokhozyaystvennom proizvodstve [Calcium ammonium nitrate and its use in agricultural production]. *Universum: Tekhnicheskie Nauki: Elektronnyi Nauchnyi Zhurnal.* 2017; (6): 38-45. (in Russian).

13. Zhuraev NE, Mamataliev AA, Namazov ShS. Granulirovannaya izvestkovo-ammiachnaya selitra na osnove plava nitrata ammoniya i izvestnyaka [Granular lime-ammonium nitrate based on ammonium nitrate and limestone]. *Universum: Tekhnicheskie Nauki: Elektronnyi Nauchnyi Zhurnal.* 2018; (9): 35-39. (in Russian).

14. Zhuraev AE, Namazov ShS, Mamataliev AA, Seytnazarov AR. Izvestkovo-ammiachnaya selitra na osnove plava nitrata ammoniya i izvestnyaka [Lime-ammonium nitrate based on ammonium nitrate melt and limestone]. *Uzb Khim Zh.* 2018; (1): 21-28. (in Russian).