

Реологические свойства карбамидсодержащих суспензий при получении комплексных NPK и NPKS удобрений

Д-р техн. наук О. Б. Дормешкин

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

E-mail: Dormeshkin@yandex.ru, тел.: +375256979252

Поступила в редакцию 28.12.2015.

Работа посвящена исследованию реологических свойства суспензий, образующихся при получении NPS и NPKS удобрений на основе карбамидсодержащих систем, влияния условий введения азот- и калийсодержащих компонентов на реологические свойства в температурном интервале 20...70 °С. Полученные результаты позволили обосновать оптимальные условия и режим введения указанных ингредиентов в технологический процесс.

Ключевые слова: комплексные удобрения, карбамид, хлорид калия, суспензии, вязкость, реологические свойства, аммонизация.

Введение

Процессы кислотного разложения фосфатного сырья в незагустевающих суспензиях имеют большое значение в технологии неорганических веществ, так как лежат в основе получения ряда важнейших химических продуктов, в частности экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), суперфосфатов, комплексных удобрений. Большой интерес в настоящее время уделяется процессам получения комплексных удобрений с введением карбамида, что является сложной задачей [1]. Непосредственное смешение карбамида и суперфосфата (фосфатов аммония) нежелательно, поскольку различия физических свойств этих удобрений приводят к сегрегации. Введение карбамида в процесс совместно с ретуром связано с высвобождением воды и образованием большого количества дополнительной жидкой фазы, увеличением ретурности и слеживаемости продукта. Представляется целесообразным введение

карбамида непосредственно в кислую или аммонизированную суспензию перед стадией гранулирования. Однако имеющиеся данные о влиянии карбамида на реологические свойства не позволяют сделать однозначный вывод об оптимальном способе введения карбамида в технологический цикл. Еще одной проблемой является определение оптимальных вариантов введения хлорида калия. Большинство функционирующих на предприятиях отрасли стран СНГ и зарубежья технологий предусматривает введение калийсодержащего компонента на завершающих стадиях гранулирования либо сушки продукта совместно с ретуром. Однако это приводит к неравномерности распределения калия по объему гранулы и ухудшению физических свойств продукта [2]. В случае введения калийсодержащего компонента в фосфорнокислые либо аммонизированные суспензии наблюдается существенное их загустевание вплоть до полной потери текучести.

Актуальность проблемы, связанной с обеспечением подвижности фосфорнокислых суспензий в производстве комплексных удобрений, значительно возрастает при замене апатитового концентрата иными видами фосфатных руд, в частности фосфоритами Каратау, африканскими фосфоритами. Это обусловлено присутствием в указанных фосфоритах большого количества примесей, образующих в процессе кислотного разложения труднора-

створимого соединения [3]. Кроме того, наличие в них примесей магния приводит к существенному возрастанию вязкости кислоты, вплоть до полной потери текучести. В литературных источниках имеются сведения по изменению реологических свойств в зависимости от величины рН в процессе аммонизации фосфорнокислых суспензий при получении фосфатов аммония [4]. В работе [3] детально изучено изменение вязкости и плотности фосфорно-аммиачных суспензий на основе неупаренной дигидратной ЭФК из фосфоритов Каратау при мольном соотношении 0,5 в интервале изменения влажности от 5 до 50% и температуры от 40 до 140 °С. Однако данные о реологических свойствах суспензий, образующихся на отдельных технологических стадиях, а также о влиянии на их реологические свойства карбамида и хлорида калия в литературных источниках отсутствуют.

В связи с этим целью исследований, результаты которых представлены в настоящей статье, явилось изучение реологических свойств суспензий, образующихся на отдельных стадиях получения комплексных NPK и NPKS удобрений, в зависимости от температуры, продолжительности процесса смешения и способа введения азот- и калийсодержащих компонентов в технологический процесс.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись суспензии, образующиеся на различных технологических стадиях получения комплексных удобрений следующих базовых марок: 7:15:19, 10:15:15, 20:15:10, 16:12:20, 15:15:15. Выбор базовых марок обусловлен результатами анализа мирового рынка производителей фосфорсодержащих и комплексных удобрений [5], а также данными Института почвоведения и агрохимии Национальной академии наук Беларуси о потребности сель-

ского хозяйства страны. Для получения указанных марок в качестве азотсодержащих компонентов помимо аммиака и карбамида предусмотрено использование сульфата аммония, образующегося в результате аммонизации серной кислоты (табл. 1). В качестве фосфорсодержащего компонента использована нерасфильтрованная фосфорнокислая суспензия, образующаяся на стадии разложения фосфатного сырья в экстракторе при получении ЭФК в дигидратном режиме. Корректировка состава отдельных марок осуществлялась введением фосфогипса.

Таблица 1. Рецептуры комплексных удобрений

Марка	Основные ингредиенты					
	фосфорнокислая суспензия	стоки	серная кислота	карбамид	KCl	NH ₃
7:15:19	+	+	+	-	+	+
10:15:15	+	+	+	+	+	+
20:15:10	+	+		+	+	+
16:12:20	+	+		+	+	+
15:15:15	+	+	.	+	+	+

При проведении исследований использовали следующие исходные вещества: карбамид гранулированный с массовой долей азота 46,5% (ОАО «Гродно Азот»); хлорид калия галургический с массовой долей K₂O не менее 60% (РУП «ПО Беларуськалий»); нерасфильтрованную фосфорнокислую суспензию из экстрактора цеха ЦФК-1 ОАО «Гомельский химический завод» (ОАО «ГХЗ») состава, мае. %: P₂O₅ — 18,2; S_{03обш} — 17,6; S_{03CB06} — 1,3; F — 1,1; CaS₀₄N₂₀ — 35; H₂O с учетом связанной — 37; модельный раствор, соответствующий составу стоков, подаваемых на разбавление в цех двойного суперфосфата ОАО «ГХЗ», содержащий, % (мае): P₂O_{5обш} — 6,0; S_{03обш} — 6,0; F — 0,3; N — 3,3; H₂O — 79,5.

Контроль величины рН осуществляли с помощью рН-метра HI221 фирмы HANNA (Германия). Точность измерения при 20 °С составляет ±0,01 рН. При моделировании отдельных технологических стадий получе-

ния комплексных удобрений использовали жидкостный термостат модели 50К-15/0.05 (Беларусь). Для обеспечения заданной интенсивности перемешивания суспензий использовали перемешивающее устройство с регулируемым числом оборотов *IKA RW2Q* (Германия).

Определение эффективной (структурной) вязкости суспензий проводили с использованием ротационного вискозиметра типа *Reotest-2* с цилиндрическим измерительным устройством, а также ротационного вискозиметра марки *RVDV-2+* фирмы *Brookfield* (США). Обработку экспериментальных данных выполняли с использованием программы *RheoCalc Brookfield*. Точность измерения составила $\pm 1,0\%$, воспроизводимость равна $\pm 0,2\%$.

Рентгенофазовый анализ проводили с использованием рентгеновского дифрактометра *DS Advance* фирмы *Bruker* (США). При расшифровке рентгенограмм использовали базу данных [6].

Была изучена вязкость суспензий, образующихся при введении отдельных азот- и калийсодержащих ингредиентов в фосфорнокислые суспензии до стадии аммонизации, а также аммонизированных суспензий. Кроме того, при изучении влияния хлорида калия на вязкость суспензий



Рис. 1. Вязкость неаммонизированных суспензий. Марки удобрений: 1 — 10:15:15 (до введения карбамида); 2 — 10:15:15 (после введения карбамида); 3 — 20:15:10; 4 — 16:12:20; 5 — 15:15:15. Температура суспензии 50 °С

Таблица 2. Вязкость образцов удобрения марки 16:12:20 в зависимости от условий введения компонентов (температура 51 °С)

Скорость вращения шпинделя, об/мин	Вязкость, мПа с			
	неаммонизированная суспензия, введен весь КСІ	аммонизированная суспензия		
		введено 1/3 КСІ от нормы	введено 2/3 КСІ от нормы	введен весь КСІ
0,3	1440	2440	19400	1380000
0,5	1080	1820	11100	726000
0,6	970	1670	7250	355000
1,0	690	1260	3600	174000
2,0	420	870	2200	85000
3,0	310	610	1700	57000
6,0	200	340	1330	19600
12	130	200	910	8000
20	100	130	650	3500
50	60	70	360	1100

проведена серия опытов по его стадийному введению (1/3 и 2/3 от общего количества КСІ).

Результаты исследований представлены на рис. 1—4 и в табл. 2, 3. Наименьшей вязкостью обладают суспензии, не содержащие в составе хлорид калия. Так, вязкость аммонизированных суспензий, содержащих все компоненты, кроме хлорида калия, не превышает 15—18 мПа·с. Для всех других суспензий имеет место уменьшение вязкости с увеличением скорости вращения шпинделя,

что позволяет классифицировать их как псевдопластичные неньютоновские жидкости (см. рис. 1—3).

Введение КСІ вызывает значительное ухудшение реологических свойств как неаммонизированных (см. рис. 1), так и аммонизированных фосфорнокислых суспензий (см. рис. 2, 3, табл. 2). Наиболее резкое уменьшение вязкости (в 5—100 раз) наблюдается в интервале скоростей вращения шпинделя до 5—10 об/мин, при дальнейшем увеличении скорости вращения вязкость снижается незначительно.

Анализ результатов исследований по введению КС1 на различных технологических стадиях показывает, что наименьшей вязкостью характеризуются неаммонизированные суспензии. Их вязкость значительно выше вязкости аммонизированных суспензий, не содержащих КС1, однако значения вязкости даже при 20 °С не превышают 1600–3200 мПа·с и снижаются с повышением температуры. Это позволяет сделать вывод, что введение КС1 перед стадией аммонизации не препятствует получению высокоподвижных суспензий для всех марок удобрений в температурном интервале 20–60 °С. Однако введение КС1 непосредственно в неаммонизированные суспензии не может быть рекомендовано вследствие возможности протекания побочных реакций с образованием НС1.

Наиболее вязкие суспензии образуются при введении КС1 в аммонизированную суспензию (см. рис. 2, 3, табл. 2). Однако для каждой марки удобрений характер зависимости вязкости от скорости вращения и количества введенного КС1 имеет свои особенности. При малых скоростях наибольшую вязкость имеет суспензия, соответствующая марке 16:12:20, содержащая в составе наибольшее количество КС1 — 33,3% (мае.) (см. табл. 2). Это хорошо согласуется с данными по влиянию количества введенного КС1 на вязкость суспензий для других марок удобрений. В то же время сравнение значений вязкости для различных марок удобрений показывает отсутствие корреляции между содержанием КС1 и реологическими свойствами суспензий. В частности, значения вязкости суспензии марки 7:15:19, содержащей в составе 31,7% (мае.) КС1 (см. рис. 2), при малых скоростях вращения в 2–3

раза ниже по сравнению с суспензиями марок 10:15:15 и 15:15:15 (см. рис. 3), содержащими 25% (мае.) КС1. Это кажущееся противоречие позволяет сделать предположение, что реологические свойства исследуемых суспензий определяются не только содержанием КС1, но и конверсионными процессами, протекающими между отдельными ингредиентами систем. Это предположение подтверждается данными рентгенофазового анализа конечных продуктов (см. табл. 3), идентифицирующими наличие

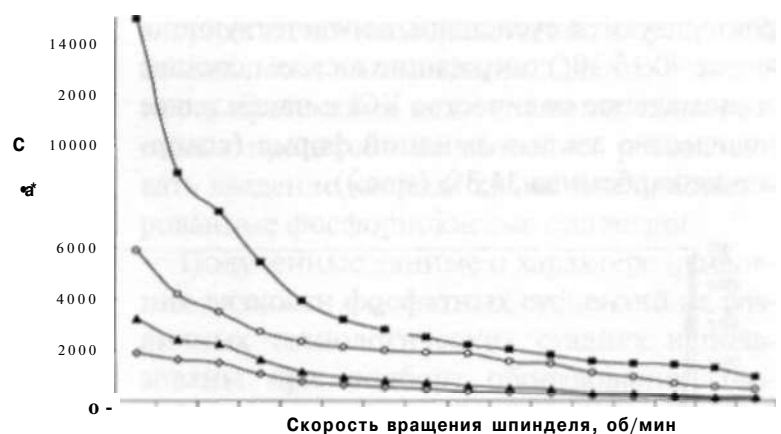


Рис. 2. Зависимость вязкости суспензии (марка 7:15:19) от условий введения компонентов (температура 20 °С).

О — неаммонизированная суспензия, введены все компоненты; • — аммонизированная суспензия, введено 1/3 общего количества хлорида калия; О — аммонизированная суспензия, введено 2/3 общего количества хлорида калия; • — аммонизированная суспензия, введено все количество хлорида калия

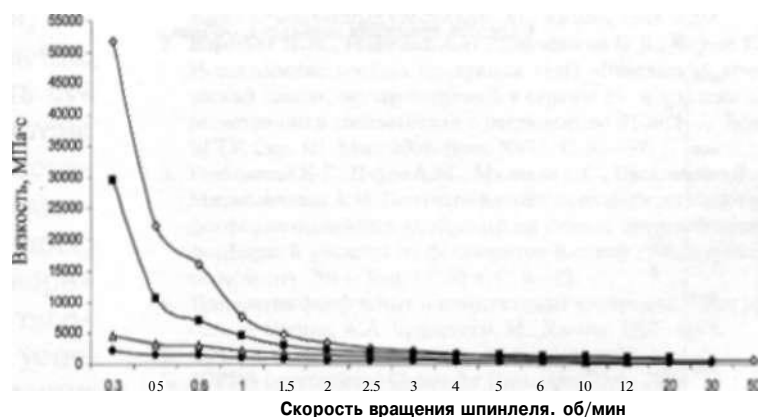
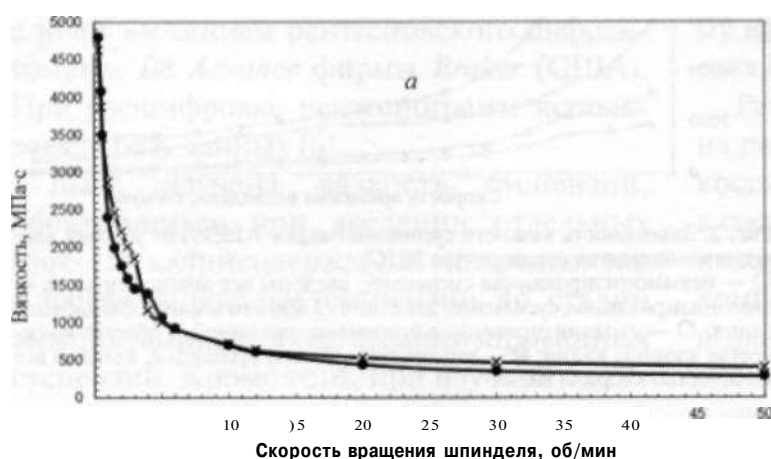


Рис. 3. Зависимость вязкости суспензии (марка 15:15:15) от условий введения компонентов (температура 20 °С).

Д — неаммонизированная суспензия, введены все компоненты; • — аммонизированная суспензия, введено 1/3 общего количества хлорида калия; • — аммонизированная суспензия, введено 2/3 общего количества хлорида калия; О — аммонизированная суспензия, введено все количество хлорида калия

КС1 в продукте только для удобрений марки 16:12:20. В то же время в удобрениях марок 10:15:15, 15:15:15 и 7:15:19, содержащих азот преимущественно в аммонийной форме, основное количество калия присутствует в виде сингенита, а также гергейита (марка 15:15:15). Растворимость этих соединений в воде низка, поэтому их образование в результате конверсии КС1 будет сопровождаться увеличением содержания твердой фазы в суспензиях и, соответственно, возрастанием их вязкости. Минимальной вязкостью, не превышающей 4500 мПа·с при 20 °С, характеризуются суспензии, соответствующие марке 20:15:10, содержащие в своем составе минимальное количество КО и наибольшее количество азота в амидной форме (содержание карбамида 34,3% (мас.)).



б

5

§
к
ш

Скорость вращения шпинделя, об/мин

Рис. 4. Влияние температуры на изменение вязкости суспензий. Марка удобрения: а — 20:15:10; б — 10:15:15. Температура, °С: X — 23; • — 60; O — 20; A — 50

Таким образом, на основании анализа характера изменения вязкости для всех видов исследованных суспензий можно сделать вывод, что введение КС1 значительно увеличивает вязкость суспензий в присутствии солей аммония, что обусловлено протеканием процессов конверсии с образованием соединений сульфатов калия-кальция, характеризующихся невысокой растворимостью и увеличением содержания твердой фазы в суспензии.

Введение карбамида способствует улучшению реологических свойств суспензий (см. рис. 1, кривые 1, 2). Поэтому карбамид может вводиться на любой стадии технологического процесса, однако оптимальным вариантом является введение карбамида в кислую суспензию после стадии разложе-

ния (для марок, предусматривающих введение карбамида), поскольку суспензия в таком случае обладает наименьшей вязкостью, что позволяет снизить количество вводимой в систему жидкой фазы и, соответственно, уменьшить расход энергии на последующей стадии сушки продукта.

Анализ кинетических кривых изменения вязкости суспензий в интервале 15–120 мин позволяет сделать вывод, что при низких скоростях вращения шпинделя, не превышающих 5 об/мин, имеет место частичное увеличение вязкости, что позволяет отнести их к реопексным суспензиям. При более высоких скоростях вращения вязкость практически не изменяется.

Одним из существенных факторов, оказывающих влияние на реологические свойства суспензий, является температура. Как показали результаты исследований, в температурном интервале 20–60 °С для суспензий, характеризующихся невысокими значениями вязкости, в частности

для марки 20:15:10 (см. рис. 4), температура не оказывает заметного влияния. Для суспензий, характеризующихся высокими значениями вязкости, температура оказывает существенное влияние при низких скоростях вращения. Так при скорости вращения шпинделя 0,3 об/мин для марки 10:15:15 при повышении температуры от 20 до 50 °С вязкость снижается с 46400 до 9300 мПа·с, тогда как уже при 5 об/мин значения вязкости составляют 2000 и 1190 мПа·с соответственно.

Полученные результаты и выводы хорошо согласуются с данными работы [7] о возможности введения хлорида калия в пульпу диаммофоски и ее транспортировки по трубопроводу. Как показано в [7], введение хлорида калия в гранулятор совместно с пульпой фосфатов аммония обеспечивает улучшение процесса гранулирования по сравнению с вариантом подачи всего количества хлорида калия в сухом виде, причем с увеличением доли растворенного хлорида калия выход товарной фракции возрастает.

Заключение

В зависимости от состава, условий и стадий технологического процесса, на которых осуществляется введение азот- и калийсодержащих реагентов, значения вязкости суспензий, образующихся при получении комплексных NPK и NPKS удобрений, изменяются в широких пределах. Введение KCl значительно увеличивает вязкость суспензий, особенно в присутствии в системе солей аммония, что обусловлено протеканием процессов конверсии с образованием соединений сульфатов калия-кальция, характеризующихся невысокой растворимостью, и увеличением содержания твердой фазы в суспензии. В то же время установлена возможность стадийного введения хлорида калия в технологический процесс от 1/3 до 2/3 всего количества хлорида калия в аммонизированную суспензию перед стадией гранулирования без потери ее текучести, что позволит обеспечить более

равномерное распределение калия в объеме гранулы по сравнению с введением всего количества хлорида калия в составе ретура.

Введение в состав суспензий амидных форм азота напротив способствует снижению вязкости и повышению текучести. Данный факт представляется важным, так как позволяет снизить количество вводимой в систему жидкой фазы (воды) и уменьшить расход теплоносителя на стадии сушки. Для всех марок удобрений в температурном интервале свыше 50–60 °С суспензии оставались достаточно подвижными и текучими при введении хлорида калия непосредственно в суспензию до или после аммонизации. Однако возможность протекания нежелательных конверсионных процессов не позволяет рекомендовать введение хлорида калия в неаммонизированные фосфорнокислые суспензии.

Полученные данные о характере изменения вязкости фосфатных суспензий на различных технологических стадиях использованы при подборе оборудования, разработке технологической схемы процесса и исходных данных на реконструкцию цехов по получению комплексных NPK удобрений ОАО «ГХЗ» [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кононов А.В., Стерлин В.Н., Евдокимова Л.И. Основы технологии комплексных удобрений. М.: Химия, 1988. 320 с.
2. Воробьев Н.И., Гаврилюк А.Н., Дормешкин О.Б., Черчес Г.Х. Исследование состава продукции ОАО «Гомельский химический завод», экспортируемой в страны ЕС и подлежащей регистрации в соответствии с регламентом REACH // Труды БГТУ. Сер. III. Мн., 2009. Вып. XVII. С. 92–97.
3. Горбовский К.Г., Норов А.М., Малявина С., Пагалешкин Д.А., Миханличенко А.И. Получение карбамидсодержащих азотно-фосфорно-калийных удобрений на основе экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау // Химическая технология. 2014. Том. 15. № 1. С. 8–13.
4. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Под ред. С.А. Эвенчика, А.А. Бродского. М.: Химия, 1987. 464 с.
5. Официальный сайт компании Argus (www.argus.ru).
6. JCPDS International Centre for Diffraction Data 2003.
7. Евдокимова, Л.И. Кононов А.В., Лобачева М.П. Вязкость в системах, содержащих фосфаты аммония и хлористый калий, и влияние этого параметра на режим получения диаммофоски // Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Фосфаты-87». Ташкент, 1987. 42 с.
8. Пат. 12701. Способ получения сложно-смешанного удобрения / О.Б. Дормешкин, Н.И. Воробьев, А.Н. Гаврилюк, А.А. Менделева, В.Е. Первинкин, Н.Н. Сеген Н.Н. // Опубл. 2009.