

Ф. Ф. Можейко, член-кор. НАН Беларуси; И. И. Гончарик, канд. техн. наук;
Т. Н. Поткина, канд. хим. наук; А. И. Войтенко, науч. сотрудник (ИОНХ НАН Беларуси)

ВЛИЯНИЕ РЕАГЕНТОВ-СТАБИЛИЗАТОРОВ И ПОНИЗИТЕЛЕЙ ВЯЗКОСТИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ И СТРУКТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНДИРОВАННЫХ ЖИДКИХ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ (СЖКУ) НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОЙ ФОСФОРИТНОЙ МУКИ

Compositions suspended liquid combined fertilizers (NPK-fertilizers) of different stamps with the different of useful substances content based on phosphorite flour and salt solutions Physical chemical properties of obtained suspensions are studied. It has been shown that their properties depend on an initial blend composition, solid particle size, viscosity, density, sedimentation degree of the solid phase, pH value, fluidity. It is proposed to use free calcium compounds along with the argillaceous-carbonate slimes instead of expensive and deficient natural clays for stabilization of phosphoric- salt suspensions. It is shown that obtained suspensions in the presence of calcium compounds possess good physical chemistry properties.

Известно, что восполнение запасов фосфора в почве происходит только за счет внесения минеральных удобрений.

Единственным производителем фосфорных удобрений в республике является ОАО «Гомельский химический завод» (ГХЗ). При этом для производства фосфорсодержащих удобрений используют в основном хибинский апатитовый концентрат из Мурманской области.

Альтернативным выходом для устойчивого обеспечения сельского хозяйства РБ необходимым количеством фосфорных удобрений является разработка бескислотной технологии получения и организация промышленного производства новых форм комплексных удобрений с повышенной усвояемостью фосфора на базе доступного и дешевого фосфорсодержащего сырья – фосфоритной муки. По данным [1], единица действующего вещества в фосфоритной муке в 2–4 раза дешевле, чем в суперфосфате.

Нами показано, что при флотационном обогащении белорусских фосфоритов Мстиславльского и Лобковичского месторождений наряду с высококачественным флотоконцентратом в процессе обезвоживания тонкодисперсных фракций продуктов переработки фосфоритов образуется высокостабильная суспензия. Учитывая высокую стабильность и хорошие структурно-реологические и технологические свойства суспензии, было предложено использовать ее в качестве суспендированных жидких комплексных удобрений (СЖКУ), вводя необходимое количество хлористого калия и азотных удобрений [2]. По мнению ведущих зарубежных и отечественных специалистов, основные требования, предъявляемые к минеральным удобрениям: повышение концентрации питательных элементов, возможность внесения всех необходимых макро- и микроэлементов за один прием, равномерность распределения удобрений по площади и другие – могут быть удовлетворены только при использовании жидких, суспендированных форм удобрений на основе активированных форм удобрений [3, 4].

Суспензии минеральных удобрений являются грубодисперсными системами, поэтому для придания им гомогенности по всему объему и устойчивости к расслоению в их состав вводят добавки стабилизаторов. В настоящее время самое широкое применение в качестве стабилизаторов суспендированных минеральных удобрений получили различные глинистые минералы. Из них в США практическое применение получили аттапульгитовые глины, обладающие высокой солестойкостью.

В Республике Беларусь отсутствуют месторождения солеустойчивых глин типа аттапульгитовых, не разработаны также научные основы технологии производства СЖКУ. Между тем, народнохозяйственная значимость их очевидна. Опыт передовых стран показывает, что применение таких удобрений позволяет повышать плодородие почв за счет одновременного внесения с минеральными удобрениями химических мелиорантов [5].

Суспендированные жидкие комплексные удобрения – это насыщенные полидисперсные и полиминеральные солевые системы, в которых диспергированы мелкие частицы нерастворимых и растворимых солей, стабилизирующих веществ и др. Преимуществом СЖКУ перед ЖКУ является возможность использовать в качестве источников питательных элементов малорастворимые материалы, в т. ч. фосфоритную муку, что позволяет расширить сырьевую базу для получения комплексных удобрений.

На основе фосфоритной муки, аммофоса, карбамида, хлорида калия, сульфата аммония, выпускаемых химической промышленностью Республики Беларусь, нами разработаны составы СЖКУ NPK-удобрений различных марок с широким содержанием полезных веществ. Для достижения хорошего качества суспензий и высокой концентрации по азоту и P_2O_5 нами использован в качестве базового раствора аммофос вместо ныне применяемых для этих целей дорогостоящих и энергоемких

аммонизированных полифосфорных кислот. Изучены технологические свойства суспендированных составов. Получены удобрения с повышенной усвояемостью P_2O_5 , приемлемой вязкостью, хорошей тиксотропностью и устойчивостью. Доля осветленного слоя в течение нескольких суток составила 2–5 %. Большое значение имеет последовательность введения исходных компонентов во время приготовления суспензий.

С целью отработки условий получения СЖКУ на основе аммофоса, фосфоритной муки, азотсодержащих веществ, хлорида калия с использованием в качестве стабилизатора глинисто-карбонатных шламов изучены способы регулирования физико-химических и структурно-реологических свойств их дисперсий. Анализ реологических кривых течения глинисто-солевых суспензий, обработанных понизителями вязкости, например лигносульфонатами (ЛС), в зависимости от приложенного напряжения сдвига показал, что эти реагенты оказывают на дисперсии разжижающее влияние, причем это происходит в интервале их концентраций 2–4 % от массы твердой фазы. Эффективная вязкость глинисто-солевых дисперсий уменьшается на 1–2 порядка, достигая минимальных значений при концентрации ЛС, равной 4 %. Для разжижения (понижения вязкости) вязких структур предложено применять смесь ЛС и щелочного стока производства капролактама (ЩСПК). Определены основные физико-химические характеристики суспендированных туков (степень осветления, вязкость, текучесть, pH). Введение этих реагентов-понижителей вязкости в количестве 2–5 % способствует разжижению СЖКУ, увеличению их текучести до 98×98 мм, понижению вязкости до 1,25–2,5 Па · с при сохранении хорошей устойчивости. Выявлены различия в действии исследуемых разжижителей на СЖКУ с участием мочевины и сульфата аммония.

Для стабилизации фосфорно-солевых суспензий вместо дорогостоящих и дефицитных природных глин нами предложено применять наряду с глинисто-карбонатными шламами доступные для сельского хозяйства соединения кальция. Показано, что полученные суспензии как на основе базисного раствора 10 – 34 – 0, так и с участием фосфоритной муки, аммофоса, растворимых азотсодержащих солей, хлорида калия в присутствии CaO, $CaCO_3$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ обладают хорошими физико-химическими свойствами. Качество полученных суспендированных удобрений практически не уступает таковому при использовании бентонитовой глины (табл. 1).

Изучено влияние глинисто-солевых шламов (ГСШ) на кинетическую устойчивость бинарных и трехкомпонентных (НРК) фосфорно-

солевых дисперсий. Наряду с фосмукой в качестве базового компонента предложен аммофос, который одновременно является пептизатором ГСШ и стабилизатором СЖКУ. Для получения последних аммофос растворяли в концентрированных растворах карбамида (~40 %) при перемешивании и температуре 70°C, затем вводили определенное количество суспензии глинисто-солевых шламов 8–32 %-ной концентрации, фосфоритную муку, сульфат аммония, а после перемешивания суспензии в течение 20–30 мин и последующего охлаждения до 25–40°C вводили хлорид калия (циклонную пыль). Использование циклонной пыли исключает осаждение частиц КС1 в СЖКУ. Кроме того, понижение температуры замедляет растворение хлорида калия и препятствует образованию неустойчивой формы кристаллов нитрата калия. Получены устойчивые, нераспадающиеся в течение длительного времени (недели и более) бинарные и трехкомпонентные составы СЖКУ марок 7,4 – 13,6 – 9,5; 9 – 17 – 0; 8,4 – 12,6 – 8,8; 10 – 10 – 7; 10 – 11 – 9; 12 – 13 – 11 ($N - P_2O_5 - K_2O$) и другие с суммой питательных веществ 26–30 % в бинарных и 23–35 % в трехкомпонентных НРК-удобрениях. Плотность удобрений в зависимости от их состава колеблется в пределах 1,31–1,61 г/см³, вязкость – 0,97–4,4 Па · с. Содержание P_2O_5 в суспензиях за счет фосфоритной муки составляет 3,4–5,7 %, количество суспендирующего агента (ГСШ) – 0,7–4 %.

Использование глинистого шлама с мелом или известью способствует увеличению устойчивости получаемых суспензий при сохранении достаточно высокой текучести. Для определения текучести использовали методику, в основе которой лежит способность различных шламов растекаться под действием собственной массы. Ее определяли по текучестемеру МХТУ-ТМ-2 по расплыву вытекаемой суспензии из стандартного конуса. Чем шире расплыв, тем больше текучесть суспензии.

Для увеличения текучести различного рода суспендированных систем на практике в качестве реагентов-разжижителей применяются как неорганические, так и органические соединения. Из неорганических разжижителей наибольшее применение в промышленности нашли соли слабых и средних кислот, дающие ярко выраженную щелочную реакцию (Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, Na_2SiO_3 , $Na_2P_3O_{10}$). Нами в качестве неорганического разжижителя суспендированных удобрений использована кальцинированная сода.

Применение соды совместно с суспендирующими стабилизаторами (мел, известь, глинистые шламы) обеспечивает получение устойчивых и подвижных суспензий, кроме того, способствует повышению pH СЖКУ, что играет весьма важную роль при их использовании.

Таблица 1

Влияние различных реагентов-стабилизаторов на физико-химические свойства СЖКУ на основе фосфоритной муки Полпинского месторождения, аммофоса и растворимых удобрений (1–3 – марка 1 – 1,1 – 1; 4–10 – марка 1 – 0,6 – 0,9)

№ п/п	Солевой состав, %				Сумма пит. в-в	Стабилизирующий агент, %		Вязкость, Па · с		Плотность, г/см ³	рН	Устойчивость	
	Карбамид	Аммофос	Фосмука	КС1		СаСО ₃	Глинистый шлам	max	min			Сутки	% осветления
1	20,0	17,4	21,8	17,5	35,7	1,7	–	86,02	0,23	1,51	4,5	1	0
2	18,6	16,2	20,2	16,2	33,1	0,8	–	22,7	0,4	1,48	4,2	1	2
3	17,4	15,1	18,9	15,1	30,5	0,75	–	14,0	0,25	1,45	4,2	1	4
4	29,3	11,7	17,4	21,3	38,0	0,5	1,0	26,7	0,64	1,49	4,3	2	0
5	27,3	8,3	23,1	19,8	35,0	–	1,8	17,1	0,31	1,47	4,7	1	0
6	26,2	8,0	22,1	19,0	33,7	1,8	–	22,6	0,1	1,48	5,3	–	–
7	27,2	8,3	23,0	23,0	34,9	1,8	–	99,6	1,7	1,50	4,7	2	0
8	24,7	7,5	20,9	20,9	31,7	1,6	–	23,9	0,2	1,51	4,5	2	2
9	25,8	7,8	21,8	21,8	33,3	–	–	21,4	0,27	1,46	5,2	1	0
10	26,2	8,0	22,1	22,1	33,6	1,8	–	80,0	0,67	1,49	4,6	2	0

Например, использование мела (1 %) в сочетании с содой (1 %) способствует увеличению текучести суспензии с 91 до 95 мм, увеличивает рН с 4,2 до 5,0, а также повышает устойчивость суспензии по сравнению с использованием одного мела. Аналогичная картина наблюдается при использовании глинистого шлама совместно с содой.

Показано, что использование в качестве суспендирующего агента глинисто-солевого шлама добавок Na-КМЦ (натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы) оказывает дополнительное стабилизирующее действие на СЖКУ. Существенно повышается устойчивость системы. В течение 7 сут и более суспензии практически не расслаиваются, доля осветленного слоя практически нулевая. Хорошие результаты достигнуты при использовании небольших добавок Na-КМЦ (0,1–0,5 %) в сочетании с содой. В этом случае текучесть суспензий повышается до 95 мм при меньшей вязкости и сохранении той же устойчивости.

Для разжижения высокопрочных структур из большого числа разжижителей сырьевых шламов или понизителей вязкости глинистых буровых растворов предложено применять лигносульфонаты (ЛС) и щелочной сток производства капролактама (ЩСПК), а также другие побочные продукты производств некоторых промышленных предприятий Республики Беларусь.

Для исследований были приготовлены исходные СЖКУ на основе тонкоизмельченного по классу –0,1 мм желвакового материала фосфори-

тов Мстиславльского месторождения, аммофоса, сульфата аммония и хлорида калия. Содержание питательных элементов составило (N – P₂O₅ – K₂O) 10,3 – 7,4 – 12,6 % по твердому. В качестве стабилизирующих агентов использовалась бентонитовая глина натриевой и кальциевой формы, причем последняя стабилизировалась содой. Определены основные физико-химические характеристики суспендированных туков (степень осветления, вязкость, текучесть, рН). Результаты исследований представлены в табл. 2.

Приведенные данные подтверждают, что без стабилизирующих реагентов образуются неустойчивые слабоструктурированные суспензионные системы, степень осветления которых уже в течение 2–4 сут составляет 25 % и более. Такие дисперсии, естественно, имеют меньшую вязкость и большую текучесть (105×110 мм). Введение стабилизирующих агентов значительно повышает однородность и устойчивость СЖКУ. Доля осветленного слоя в зависимости от содержания жидкой фазы и реагента-стабилизатора в течение 4 сут колеблется от 4 до 11 %, текучесть в среднем 78×79 мм, вязкость 7,9–31,6 Па · с, рН – 4,5.

Необходимо отметить, что содержание жидкой фазы в СЖКУ должно быть не менее 31–32 %. При повышении количества жидкости в дисперсиях наблюдается большее их расслаивание, осветление увеличивается почти в 2 раза. При уменьшении количества жидкости получают пастообразные вязкие смеси, практически не растекающиеся из текучестемера.

**Влияние лигносульфонатов на физико-химические свойства СЖКУ
(N – P₂O₅ – K₂O = 10,3 – 7,4 – 12,6) на основе тонкодисперсных (–0,1 мм) фосфоритовых
желваков Мстиславльского месторождения, аммофоса, сульфата аммония, хлорида калия
(содержание P₂O₅: из фосфоритов – 3,77 %; из аммофоса – 3,64 %)**

Содержание, %			Осветление, % (через 4 сут)	Текучесть, мм	η_{\max} , Па · с	рН
Глина	ЛС	H ₂ O				
Кальциевая форма бентонитовой глины						
3	–	35,6	11,0	82×82	13,2	4,5
6	–	41,4	11,0	80×79	14,4	4,6
3	–	31,3	6,5	74×74	4,9	4,5
3	2,5	31,9	14,0	93×95	8,25	4,6
–	5,0	32,5	14,0	98×98	1,25	4,3
3	7,5	33,0	7,5	92×94	2,5	4,5
3	10,0	33,5	10,0	86×86	4,5	4,5
6	10,0	39,0	4,0	87×87	3,8	4,5
Натриевая форма бентонитовой глины						
3,5	–	32,0	6,0	76×77	31,6	4,4
1,7	–	32,0	4,0	78×79	8,0	4,6
1,7	2,0	32,0	6,0	86×87	7,6	4,6
1,7	4,0	32,0	9,4	90×91	7,0	4,3
1,7	7,0	32,0	3,0	84×85	14,8	4,5
1,7	10,0	32,0	4,0	77×78	18,6	4,5
–	–	32,0	25,0	105×110	3,4	4,4
1,7	4,0	32,0	10,0	94×95	4,0	4,4

Введение лигносульфонатов в количестве 2–5 % по твердому способствует разжижению СЖКУ, понижению их вязкости до 1,25–2,5 Па · с, увеличению текучести до 98×98 мм при сохранении хорошей устойчивости. При дальнейшем повышении концентрации ЛС текучесть несколько понижается, а вязкость повышается, что согласуется с данными по влиянию ЛС на реологические свойства глинисто-солевых дисперсий и связано с усилением структурообразования в системе с повышением содержания лигносульфонатов.

В случае применения ЩСПК в количестве 0,3–0,6 % оказалось, что при очень небольших концентрациях (0,3–0,6 %) он оказывает стабилизирующее действие на систему, вследствие чего повышается устойчивость суспензии (1,2–1,4 % осветления вместо 25 % без него), уменьшается текучесть, повышается вязкость, затем при повышении его концентрации наблюдается постепенное уменьшение вязкости суспензий и, как следствие, повышение текучести. При использовании бинарных составов предложенных разжижителей СЖКУ на основе ЩСПК и ЛС при любых их концентрациях повышается текучесть суспензий, снижается их вязкость при некоторой потере устойчивости.

Установлено, что предложенные суспендированные удобрения, содержащие 30,3 %

полезных компонентов, обладают прочной структурой, которая повышается с увеличением в ней стабилизатора – бентонитовой глины любой формы. Так, если при содержании в системе кальциевой глины в количестве 3 % величины P_{K1} и P_{K2} , равны 47 и 100 Па, а вязкость η_{\max} и η_{\min} соответственно 13,2 и 0,3 Па · с, то при введении уже 6 % указанной глины P_{K1} и P_{K2} повышаются до 71 и 226 Па, а вязкость η_{\max} и η_{\min} до 14,4 и 0,5 Па · с соответственно. С повышением концентрации водной фазы в суспензиях естественно понижается их устойчивость и прочность структуры в целом, о чем свидетельствует уменьшение величин P_{K2} и η_{\max} со 150 до 100 Па и с 14,9 до 13,2 Па · с при повышении содержания воды с 15 до 20 %.

Одной из важнейших характеристик структурно-реологических свойств суспендированных систем является их вязкость. На рисунке представлены зависимости эффективной вязкости суспендированных удобрений от напряжения сдвига в присутствии испытанных нами разжижителей различных концентраций. Приведенные кривые $\eta = f(\tau_r)$ свидетельствуют о том, что данные дисперсии относятся к неньютоновским, вязкость которых уменьшается с ростом действующего напряжения сдвига. Из полученных данных видно, что под влиянием

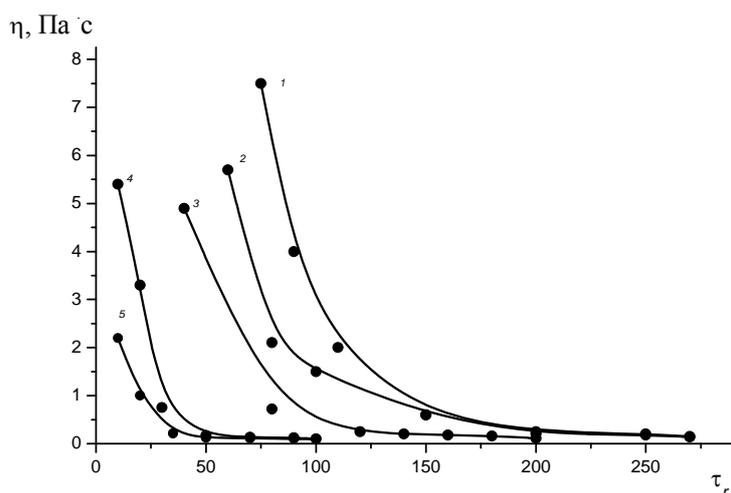


Рисунок. Зависимость эффективной вязкости η_{\max} (Па · с) от напряжения сдвига τ_r (Па) для СЖКУ в присутствии стабилизаторов: Na-форма (1) и Ca-форма (2–5) бентонитовой глины при содержании реагентов, мас. %: 1 – 10 % ЛС (Na-форма); 2 – без разжижителя; 3 – 1 % ЩСПК; 4 – 10 % ЛС (Ca-форма); 5 – 2,5 % ЛС

лигносульфонатов при всех изученных их концентрациях наблюдается уменьшение как начальной, так и конечной вязкости суспензий по сравнению с системами без них.

В случае использования в качестве разжижителя ЩСПК при всех исследуемых концентрациях данные суспензии имели значительно большую вязкость, чем без него. Это еще раз подтверждает сделанные нами выше выводы, что этот реагент стабилизирует систему. Зато в присутствии смесей лигносульфонатов и ЩСПК как начальная, так и конечная вязкости для изучаемых суспензий значительно меньше, чем без них.

Величина конечной вязкости, т. е. вязкости наиболее разрушенных структур η_{\min} , является очень важной характеристикой суспендированных систем, показывающей, какую степень разжижения можно ожидать при разрушении их структуры.

Нами изучено также изменение деформационных свойств глинисто-фосфоритовых солевых дисперсий как в прямом (при увеличении напряжения сдвига), так и в обратном (при его уменьшении) направлениях, что важно для определения тиксотропности изучаемых систем.

Полученные кривые образуют своеобразные петли гистерезиса, по характеру изменения которых можно судить о типах сформировавшихся структурных связей. Из представленных кривых можно сделать вывод, что все полученные системы проявляют свойства

тиксотропности, т. е. после снятия напряжения они восстанавливают свои первоначальные характеристики, что очень важно с точки зрения сохранения устойчивости суспендированных удобрений. Установлена корреляция реологических характеристик суспензий с другими физико-химическими характеристиками.

Производство суспендированных комплексных удобрений на основе активированной фосфоритной муки может быть организовано как на предприятиях по получению минеральных удобрений (ГХЗ, ПО «Беларуськалий»), так и непосредственно у сельхозпроизводителей.

Литература

1. Фосфорная мука. Пути повышения качества: обзор. информ. – М.: НИИТЭХИМ, 1986.
2. Получение суспендированных удобрений, включающих фосфоритную муку / Ф. Ф. Можейко [и др.] // Доклады НАН Беларуси. – 2007. – № 1. – С. 53–58.
3. Бриедис, П. Х. Суспензии – перспективный вид удобрений / П. Х. Бриедис, А. Я. Бирчелис // Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. – 1987. – № 4. – С. 416–419.
4. Кочетков, В. Н. Производство и применение жидких комплексных удобрений / В. Н. Кочетков. – М.: Агропромиздат, 1986. – 296 с.
5. Постников, А. В. Суспендированные удобрения – новая форма ЖКУ / А. В. Постников, Л. М. Ефремова // Химия в сельском хозяйстве. – 1992. – № 3. – С. 28–32.