

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

ВЛИЯНИЕ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ГРАНУЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ С ФОСФОРИТНОЙ МУКОЙ

The influence of initial charge humidity on the process of complex fertilizers granulation is studied. It is shown that the optimum content of liquid phase depends on the composition of fertilizers. With an increase solubility of mineral components, especially in the presence of urea, is reduced the humidity, necessary for agglomeration NPK-fertilizers. It is shown that introduction into the process of the agglomeration of the connecting additives (lignosulfonates, liquid glass, urea-formaldehyde resin) contributes to an improvement in the physicomechanical properties of the granulated complex fertilizers – the static strength of agglomerates is increases, the hygroscopicity of the obtained product is reduced.

Новыми формами комплексных удобрений являются NPK-удобрения на основе фосфоритной муки, предварительно механохимически активированной в присутствии физиологически кислых добавок (сульфата аммония, хлорида калия и других водорастворимых удобрений). Нами показано [1, 2], что механохимическая активация фосфоритной муки Полпинского, Мстиславльского, Егорьевского месторождений значительно повышает усвояемость P_2O_5 и ее агрохимическую эффективность. Присутствие как водорастворимых форм P_2O_5 (моноаммонийфосфат в аммофосе), так и водонерастворимых (фосмука) в составе гранулированных или агломерированных комплексных удобрений, содержащих в качестве одного из компонентов сульфат аммония или нитрат аммония, хлорид калия позволяет значительно повысить агрохимическую эффективность удобрения. Это вызвано тем, что в течение вегетационного периода растения испытывают разную потребность в отдельных питательных веществах и поэтому на отдельных этапах развития по-разному поглощают входящие в состав удобрений элементы. Например, при внесении в почву в составе комплексного удобрения сульфата аммония растения в основном поглощают ионы аммония, а анионы серной кислоты (SO_4^{2-}), соединяясь с водородом почвенного раствора, образуют серную кислоту, которая оказывает растворяющее действие на фосфоритную муку.

Показано [3], что введение 10–20 % P_2O_5 в виде фосфоритной муки на стадии гранулирования не снижает агрохимической эффективности нитроаммофоса, нитроаммофоски и сложно-смешанных удобрений на основе суперфосфата, нитрата аммония и хлорида калия. В свое время была выпущена промышленная партия такого удобрения состава 11 – 11 – 11 с введением 20 % по P_2O_5 фосфоритной муки Полпинского месторождения. Опытные партии подобных удобрений на основе фосфата аммония, аммиачной селитры, хлорида калия и фосмуки Чилисайского месторождения (с фосмукой вводилось 12 % P_2O_5 от общего количества) имели состав 15,5 – 15,5 – 15,5.

Для устранения потерь фосфоритной муки вследствие ее высокой пылимости и улучшения агрохимической эффективности проводились работы по получению мелкогранулированной непылящей фосфоритной муки [4]. Предложено два варианта производства непылящей фосфоритной муки: смешение фосмуки с торфом и хлоридом калия и получение гранулированных NPK-удобрений из смеси фосфоритной муки тонкого помола, хлорида калия и аммиачной селитры в тарельчатых или барабанных грануляторах в виде агломератов с широким диапазоном частиц $-4...+0,7$ мм и суммой питательных веществ 24 и 33 %. На Подмосковном горно-химическом заводе была построена опытно-промышленная установка по выпуску гранулированных NPK-удобрений на основе фосмуки. Однако промышленное внедрение в производство непылящей гранулированной фосфоритной муки не было осуществлено.

Как известно, усвояемая форма P_2O_5 всех фосфорных удобрений включает водо-, цитратно-, и лимонно-растворимую форму фосфора. Различные сельскохозяйственные культуры в определенный вегетационный период требуют разного соотношения перечисленных форм P_2O_5 во вносимом удобрении. Механохимическая активация фосфоритной муки в присутствии физиологически кислых добавок в шаровой мельнице даже в течение 120 мин активации приводит лишь к незначительному росту цитратно-растворимой формы фосфора. Поэтому наиболее приемлемым с технико-экономической и агрохимической точки зрения является введение в исходную активирующую смесь требуемого количества фосфорного удобрения, уже имеющего водо- и цитратно-растворимый фосфор, например, аммофос или двойной суперфосфат.

Для исследований применяли метод прессования увлажненных NPK-удобрений в пресс-формах диаметром 35 мм и высотой 50 мм. Кассету с цилиндрами затем помещали в термостат и выдерживали в течение нескольких часов при определенной статической нагрузке 6 кг и температуре 60°C. Затем брикеты высу-

шивали в сушильном шкафу при температуре 90–108°C в зависимости от состава удобрений. После сушки брикетов определяли их механическую прочность на разрушение, дробили, определяли выход фракции и статическую прочность агломератов верхнего предела фракций –5...+2 мм.

Нами изучено влияние влажности исходной шихты состава $N - P_2O_5 - K_2O = 5 - 16 - 30$, состоящей из сульфата аммония, аммофоса, хлорида калия, с 20 %-ной заменой P_2O_5 активированной брянской фосфоритной мукой на физико-механические свойства НРК-удобрений. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость физико-механических свойств, выхода и гранулометрического состава готового продукта состава $N - P - K = 5 - 16 - 30$ (на основе сульфата аммония, аммофоса с заменой 20 % P_2O_5 брянской фосмукой, хлорида калия) от исходной влажности агломерируемой шихты и добавок связующих

Влажность шихты, %	Добавка, % сух.	$P_{\text{разр}}$, кг/см ²	Статич. прочность гранул –5...+2 мм, МПа	Выход фракций, мм, агломератов, %			Общий выход, %	Выход ретура (–63 мм), %
				–5...+2	–2...+1	–1...+0,63		
4	–	3	–	34,22	13,47	9,74	57,4	42,6
5	–	3	–	41,25	13,25	9,26	63,8	36,2
6	–	3	–	38,85	15,54	10,24	64,6	35,3
8	–	10	1,54	40,3	16,8	9,4	66,5	34,5
13	–	15	3,15	51,6	15,3	13,2	80,1	19,9
18	–	26	2,42	59,82	14,71	6,36	80,9	19,12
Лигносulfонаты (ЛС)								
4	1,0	4	–	38,72	13,82	10,06	62,6	37,4
6	1,0	10	–	38,65	15,91	10,7	65,3	34,7
8	2,0	12	3,12	47,80	13,78	8,56	70,2	29,8
8	6,0	22	2,32	54,58	11,93	6,79	73,3	26,7
13	0,5	20	3,08	51,13	15,57	7,9	74,6	22,4
13	1,0	34	3,12	49,04	20,67	9,1	78,8	21,2
13	2,0	28	3,36	54,5	17,4	8,7	80,6	19,4
13	4,0	40	2,67	33,99	21,75	13,76	69,5	30,5
13	6,0	33	3,07	49,6	15,6	9,6	74,8	25,2
13	8,0	28	2,91	46,05	15,71	8,58	70,3	29,7
18	2,0	28	3,59	61,80	13,80	6,48	82,1	17,9
18	6,0	34	4,21	62,9	14,62	6,67	84,2	15,8
18	8,0	28	3,31	52,74	17,14	9,33	79,2	20,8
Мочевиноформальдегидная смола (МФС)								
8	0,5	10	1,72	33,85	18,61	13,64	66,1	33,90
8	1,0	16	2,02	34,33	17,49	13,70	65,5	34,45
8	2,0	20	2,02	39,86	17,72	12,22	69,8	30,12
8	4,0	26	2,88	42,28	19,30	12,68	74,3	25,70
13	0,5	12	4,32	49,40	19,28	9,99	78,7	21,30
13	1,0	20	5,76	54,73	17,63	8,86	81,2	18,80
13	2,0	26	5,76	53,02	19,55	9,26	81,8	18,20
13	4,0	34	5,76	55,21	19,85	9,35	84,4	15,56
Полисиликат натрия (ЖС)								
8	0,25	18	2,88	44,14	14,61	9,88	68,6	31,4
8	0,5	18	2,88	36,21	15,61	12,27	64,1	35,9
8	1	8	2,88	34,41	17,70	–	64,0	36,0
8	2,0	10	2,88	36,68	16,29	10,74	63,7	36,3
13	0,5	18	11,53	46,65	18,73	10,03	75,4	24,6
13	1,0	16	11,53	50,0	17,90	11,52	79,4	20,6
13	2,0	14	11,53	44,73	14,58	10,35	69,7	30,3
13	4,0	12	11,53	43,34	14,79	10,54	68,7	31,3

Из представленных данных следует, что с увеличением влажности гранулируемой шихты повышается прочность сформированных брикетов, общий выход агломерированного продукта $-5...+0,63$ мм, статическая прочность гранул, достигая оптимальных значений при влажности шихты 13 %. При этой влажности разрушающее усилие брикетов составляет 20–26 кГс/см², выход агломератов 81,8 % при прочности верхнего предела гранул $-5...+2$ мм около 3,15 МПа, тогда как при 8 %-ном содержании жидкой фазы разрушающее усилие брикетов составляет только 10 кГс/см², прочность агломератов 1,54 МПа и их общий выход – 66,5 %. При влажности шихты 3–6 % частицы не смачиваются полностью жидкостью и имеют очень слабую пластичность.

При использовании карбамида в качестве азотсодержащего компонента в силу его способности вступать в химические реакции с компонентами смеси с образованием более гигроскопичных соединений оптимальная влажность агломерируемой шихты уменьшается и составляет 6–8 %. Это показано на примере удобрений состава 10 – 19 – 25 и 16 – 16 – 16. При этом не только уменьшается влажность шихты для агломерирования, но и улучшаются физико-механические свойства агломератов (табл. 2).

Оптимальное содержание жидкой фазы изменяется в зависимости от фракционного состава исходных компонентов. С этой целью механохимическая активация фосмуки проводилась при интенсивном перемешивании в течение 5 мин всей шихты со всеми составляющими компонентами до очень тонкого помола. С уменьшением тонины помола, как известно,

уменьшается пористость исходного материала, а отсюда и количество жидкости для заполнения пор. Показано [5], что с увеличением поверхности частиц агломерированной шихты на 100 см²/г оптимальная влажность при окатывании уменьшается на 1,45 %. С увеличением растворимости минеральных компонентов, особенно в присутствии мочевины, уменьшается влажность, необходимая для агломерирования.

С целью повышения связующего действия растворимых солей дополнительно были использованы добавки лигносульфонатов (ЛС), которые оказывают высокое связующее действие при гранулировании удобрений с участием фосфоритной муки, особенно в присутствии солей сульфата аммония и мочевины. Молекулы лигносульфонатов содержат сульфогруппы, гидроксильные, альдегидные и фенольные группы, вследствие чего ЛС способны вступать в реакции полимеризационно-конденсационного типа. Сульфат аммония и мочевина ускоряют, как известно [6], эти реакции за счет взаимодействия с функциональными группами лигносульфонатов.

Введение в шихту состава 5 – 16 – 30 (сульфат аммония, аммофос, фосмука, хлорид калия) связующего на основе лигносульфонатов в количестве 0,5–8 % (преимущественно 0,5–2,0 %) способствует большей пластичности порошкообразной смеси и улучшению физико-химических свойств полученных агломератов (табл. 1). Лучшие результаты достигаются при влажности шихты 8–13 %, тогда как в отсутствие ЛС оптимальная влажность 13–18 % (преимущественно 13 %). При этом в зависимости от влажности шихты изменяется расход ЛС: при 8 %-ном содержании

Таблица 2

Влияние исходной влажности шихты, природы и концентрации связующих добавок на гигроскопическую точку и коэффициент влагопоглощения NPK-удобрения марки 5 – 16 – 30

Исходная влажность агломерированной шихты, %	Добавки связующего, % по сух.		Гигроскопическая точка, %	К, ммоль/г·м ³
	ЛС	МФС		
6	–	–	46,0	5,8
8	–	–	47,5	5,0
13	–	–	51,6	5,2
18	–	–	52,0	4,2
6	1	–	47,2	5,2
6	2	–	47,5	5,3
13	1	–	62,0	3,2
13	2	–	65,0	3,0
8	–	1	48,0	5,0
8	–	2	50,0	4,1
8	–	4	53,0	3,8
13	–	1	53,0	4,2
13	–	2	57,0	4,0

влаги – до 6 % (по сух.) ЛС, при 13 % – 0,5–2 % ЛС. Прочность полученных агломератов составляет 3,36 МПа, суммарный их выход (фр. –5...+0,63) – 80,6 %. Следовательно, введение лигносульфонатов будет способствовать окатыванию частиц при меньшей влажности системы.

В настоящее время широкое применение в качестве связующего в различных отраслях народного хозяйства находят водные растворы полисиликата натрия (жидкое стекло). Это обусловлено способностью жидкого стекла переходить из золя через стадии полимеризации и агрегации в конденсированное состояние с образованием гелей, которые связывают частицы дисперсных систем.

В связи с этим представлялось интересным использовать растворы жидкого стекла (ЖС) в качестве связующего при получении НРК-удобрений с участием фосфоритной муки. Как следует из приведенных в табл. 1 данных, обработка шихты раствором полисиликата натрия в количестве 0,5–4 % улучшает физико-механические свойства агломератов. Так, прочность гранул агломератов крупностью –5...+2 мм возрастает в 1,9–3,7 раза в зависимости от исходной влажности, общий выход агломератов –5...+0,63 мм достигает 75–81 %. Прочность брикетов на раздавливание составляет 14–18 МПа. При этом добавки жидкого стекла уменьшают влагопоглощение и степень растворения агломератов.

К числу эффективных полимеризационных пленкообразователей, рекомендованных для получения медленнодействующих удобрений, относятся мочевиноформальдегидные смолы (МФС). Лабораторные исследования гранулированных калийных удобрений с использованием в качестве связующих добавок МФС выявили, однако, их существенный недостаток – эффективность их действия полностью достигается только после длительного (более 30 мин) высушивания удобрения при повышенной температуре (120–140°C). Только при таком режиме сушки смола полностью переходит в отвержденное состояние с образованием на поверхности гранул стекловидных оболочек, которые препятствуют слипанию частиц удобрения, повышают их сыпучесть и уменьшают скорость вымывания из почвы.

Ранее показано [6], что предварительное смешение МФС с кислыми отвердителями – сернокислыми и хлористыми солями меди, цинка, кобальта, магния в два раза снижает время сушки удобрений, необходимое для отверждения смол, а также улучшает свойства образующихся полимерных оболочек, повышая водонепроницаемость и сплошность покрытия. Это приводит к снижению растворимости полученных гранулированных удобрений. Минимальная степень выщелачивания водой калия из гранул, обработанных МФС, составляет

29,0–30,1 %. Соответствующая величина для гранул, обработанных смесью смолы с отвердителем, снижается до 20,3–25,0 %.

Проведенные исследования с использованием МФС в качестве связующего при получении НРК-удобрений марки 5 – 16 – 30 на основе сульфата аммония, аммофоса, хлорида калия с 20 %-ной заменой P₂O₅ фосфоритной мукой показали (табл. 1), что введение МФС способствует улучшению физико-механических свойств удобрений, причем более высокие результаты достигаются при расходе МФС 0,5–4,0 % и исходной влажности агломерированной шихты 13 %. При этих расходах разрушающее усилие брикетов составляет 12–26 кГс/см², статическая прочность верхнего предела гранул и общий выход готового продукта достигают 5,76 МПа и 81,8 % соответственно против 3,15 МПа и 80 % без добавок МФС.

Одной из основных характеристик минеральных удобрений является гигроскопичность, оказывающая существенное влияние на изменение их физико-химических свойств при хранении, транспортировке и внесении в почву. Гигроскопичность исследуемых продуктов зависит от двух факторов: значения гигроскопической точки вещества (h_a) и коэффициента скорости поглощения (k_p). Эти два параметра и являются основными для характеристики водорастворимого вещества в отношении степени гигроскопичности.

Величина гигроскопической точки показывает, при какой относительной влажности воздуха вещество будет поглощать влагу или подсыхать. Экспериментальные определения гигроскопических точек проводили по методике, сущность которой состоит в нахождении скорости поглощения влаги (Q) исследуемыми веществами при известной относительной влажности воздуха (h) и построении графиков $Q = f(h)$.

Для исследований использовали верхний предел крупности агломератов, а именно фракцию –5...+2 мм марок удобрений 5 – 16 – 30 и 10 – 19 – 25. Навеска продукта массой 1 г тонким слоем насыпалась в бюксы и взвешивалась на аналитических весах. Образцы помещались затем над серной кислотой, концентрация которой выбиралась с таким расчетом, чтобы создать относительную влажность воздуха 77,7, 82,7, 87,7 и 94,3 %, и выдерживались в течение 3 ч в термостате при комнатной температуре (~ 20°C). Привес влаги на 100 см² за 3 ч поглощения высчитывается по формуле

$$Q = \frac{240 \cdot a \cdot 100}{b \cdot 7,075} = \frac{3400 \cdot a}{b},$$

где a – привес влаги в бюксах, г; b – время поглощения влаги, ч; 7,075 – площадь бюкса стандартного размера, см².

Зависимость скорости поглощения от относительной влажности воздуха выражается прямой

линией, точка пересечения которой с осью абсцисс соответствует гигроскопической точке (h_a) продукта, а с осью ординат – скорости поглощения сорбционной влаги продуктом при 100 %-ной относительной влажности воздуха. Величины гигроскопических точек для ряда образцов НРК-удобрения 5 – 16 – 30 представлены в табл. 2.

Из полученных данных видно, что значения гигроскопичности НРК-удобрений зависят как от состава продукта, так и от природы и концентрации связующей добавки.

Так как агломерирование порошкообразной смеси НРК-удобрения возможно только в присутствии жидкой фазы, то необходимо было изучить влияние исходной влажности шихты на величину гигроскопической точки. Из представленных данных видно, что с увеличением влажности исходной шихты гигроскопическая точка высушенных агломератов значительно повышается. Так, если при использовании для пластификации 6 % влаги она равна 46 %, то уже при введении в шихту 13 % воды гигроскопическая точка повышается до 51,6 %, а при 18 %-ной влажности – до 52 %, что согласуется с данными по статической прочности агломератов и выходу агломерированного продукта.

При введении в процесс агломерирования связующих добавок наблюдается уменьшение гигроскопичности получаемого готового продукта. В этом случае гигроскопическая точка в присутствии 1–2 % ЛС повышается до 62 и 65 % соответственно против 51,6 % без добавок. Аналогичные результаты получены при использовании в качестве связующего мочевино-формальдегидной смолы (МФС). В ее присутствии также происходит повышение гигроскопических точек по сравнению с исходными образцами. При этом наибольшие значения гигроскопических точек (53,0 и 57,0 % соответственно) получены при 13 %-ной влажности исходной шихты и концентрации МФС 1–2 %.

Коэффициент скорости поглощения веществом влаги определяли по формуле

$$K_i = \frac{Q}{100 - h_a},$$

где Q – скорость поглощения влаги веществом при 100 %-ной влажности воздуха (определяется графически из графика $Q = f(h_a)$); h_a – гигроскопическая точка удобрения.

Полученные данные представлены в табл. 2, из которой видно, что введение в процесс агломерирования связующих добавок приводит к уменьшению коэффициента поглощения влаги в 1,5–2 раза.

Таким образом, показано, что введение связующих в процесс гранулирования НРК-удобрений способствует уменьшению их гигроскопичности. Представленные данные по гигроскопичности находятся в полном соответствии с результатами, полученными по изучению их действия на физико-механические свойства образуемых агломерированных удобрений.

Литература

1. Получение высококачественных фосфатных концентратов из фосфоритов Мстиславльского месторождения / Ф. Ф. Можейко [и др.] // Тр. конф., посвященной 100-летию со дня рождения академика Н. Ф. Ермоленко. – Минск, 2000. – С. 59–67.
2. Бескислотные технологии получения комплексных удобрений на основе активированной фосфоритной муки / Ф. Ф. Можейко [и др.] // Перспективы развития производства минеральных удобрений в Республике Беларусь. – Минск, 2006. – С. 84–92.
3. Янишевский, Ф. В. Агрохимическая эффективность комплексных удобрений с фосфоритной мукой / Ф. В. Янишевский, И. А. Малюнова, Л. И. Сенницкая // Агрохимия. – 1985. – № 1. – С. 32–37.
4. Ратобильская, Л. Д. Обогащение фосфоритовых руд / Л. Д. Ратобильская, Н. Н. Бойко, А. О. Кожевников. – М.: Недра, 1979. – 260 с.
5. Классен, П. В. Основные процессы технологии минеральных удобрений / П. В. Классен, И. Г. Гришаев. – М.: Химия, 1990. – 295 с.
6. Можейко, Ф. Ф. Регулирование коллоидно-химических свойств глинисто-солевых дисперсий: дис. ... д-ра хим. наук / Ф. Ф. Можейко. – Киев, 1988. – 462 с.