

О.Б. Дормешкин, проф., д-р техн. наук;
А.Н. Гаврилюк, доц., канд. техн. наук;
М.С. Мохорт, студ.; А.А. Бышик, студ. (БГТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОЛЕВОГО СОСТАВА КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ЭТАПЕ ФРАНКО-ПОЛЯ

Среди основных показателей, регламентирующих качество минеральных удобрений, наряду с содержанием основных питательных веществ важное место занимают их физико-механические свойства – слеживаемость, гигроскопичность, статическая прочность, истираемость, рассеиваемость и др. Важность этих показателей обусловлена тем, что логистическая цепочка «франко-поле» включает много промежуточных стадий транспортировки, хранения, перегрузки и др.

Вопросу улучшения физико-механических свойств минеральных удобрений посвящено значительное количество научных работ и публикаций. Однако методологически при проведении исследований отдельные гранулы рассматривались как моночастицы, имеющие однородный состав по всему объему, и соответственно приводился усредненный химический состав отдельных проб удобрений. Наиболее распространенный метод гранулирования комплексных минеральных удобрений, реализуемый в том числе и в Республике Беларусь, включает последовательное нанесение отдельных слоев (частиц или плава) на ядро гранулы с одновременной кристаллизацией солей на поверхности формируемых гранул в процессе их окатывания в аппаратах барабанного типа (барабанный гранулятор, гранулятор-сушилка). Таким образом, можно предположить возможное протекание химических и физико-химических процессов в отдельных слоях в объеме гранулы, приводящих к изменению физико-механических свойств удобрений не только в процессе их образования, но и на стадии хранения.

Принятая номенклатура обозначения комплексных удобрений отражает только содержание отдельных макро и микроэлементов, но не учитывает вид и качество используемого фосфатного сырья, особенности отдельных технологических процессов (вид и условия введения азот- и калийсодержащих компонентов, способ аммонизации), а также особенности применяемого оборудования. Вышеперечисленные и иные факторы в значительной степени определяют физико-механические характеристики конкретных образцов удобрений и объясняют существенные различия в свойствах аналогичных марок комплексных удобрений различных производителей, а также не позволя-

ют аппроксимировать результаты исследований конкретных марок удобрений одного производителя на аналогичные по содержанию марки иных производителей.

Таким образом, получение объективных данных о физико-механических свойствах комплексных минеральных удобрений, а также установление физико-химических особенностей протекающих процессов возможно только с учетом особенностей конкретного производителя.

Целью проведенных исследований являлось изучение физико-химических превращений, протекающих в объеме гранул комплексных минеральных удобрений в процессе хранения на протяжении 6 месяцев для различных марок комплексных NPK удобрений.

В качестве объектов исследования выбраны одни из наиболее востребованных на мировом рынке марок полных комплексных удобрений производства ОАО «Гомельский химический завод»:

– комплексное гранулированное азотно-фосфорно-калийное удобрение марки 16-16-16, полученное с использованием в качестве азотного сырья приллированного и гранулированного карбамида в массовом соотношении 50 : 50, выпускаемое цехом сложно-смешанных удобрений (ЦССМУ);

– комплексное гранулированное азотно-фосфорно-калийное удобрение марки 16-16-16, изготовленное с использованием в качестве азотного сырья приллированного карбамида, выпускаемое ЦССМ;

– комплексное гранулированное азотно-фосфорно-калийное удобрение марки 15-15-15, выпускаемое цехом гранулированного аммофоса (ЦГА).

Для определения распределения отдельных компонентов в объеме гранул при подготовке образцов предварительно осуществлялась классификация представленных образцов с выделением фракции -4 мм + 3 мм. Далее каждую гранулу выбранной фракции равномерно стачивали с отбором проб материала по глубине гранулы: 1 мм, 2 мм и сердцевине гранулы. Контроль толщины стачиваемого слоя осуществляли микрометром путем трех измерений в различных плоскостях. Таким образом, для каждой марки удобрения готовились 3 образца (1-й слой – наружный, 2-й слой – промежуточный и 3-й слой – сердцевина).

Анализ исследуемых образцов, выполненный непосредственно после их отруски на склад, а также после 90 и 180 суточного хранения позволяет сделать вывод, что реализуемые на ОАО «Гомельский химический завод» технологические процессы обеспечивают получение

однородных в объеме по химическому составу гранул. Данный факт представляется важным, поскольку неоднородность состава является одной из причин неудовлетворительных физико-механических свойств удобрений. Сравнение результатов химических анализов содержания различных форм фосфора через 180 дней показывает отсутствие протекания процесса ретроградации для исследуемых марок удобрения. Это обусловлено использованием в качестве исходного фосфатного сырья апатитового концентрата, характеризующегося низким содержанием полуторных оксидов, являющихся главной причиной протекания нежелательного процесса ретроградации.

Результаты электронно-микроскопических исследований гранул удобрений марки 16-16-16 позволяют сделать заключение об однородности поверхности и отсутствии вкраплений. Это подтверждает необходимость дробного введения хлорида калия в частично аммонизированные суспензии до стадии грануляции при получении удобрений с высоким содержанием калия.

Для установления фазового и минералогического состава выполнен рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализ образцов. Обращает на себя внимание отсутствие на рентгенограммах образцов рефлексов, характерных для сульфата аммония (в пределах чувствительности метода). В то же время имеются четкие рефлексы, характерные для двойных солей калия-аммония, в частности аммонийного арканита – $(K, NH_4)_2SO_4$.

Для всех образцов наблюдаются одни и те же изменения интенсивности пиков, что говорит об увеличении или уменьшении количества той или иной фазы. Следовательно, протекают конверсионные процессы взаимодействия хлористого калия с другими компонентами системы. А после шестимесячного хранения наблюдаются обратные закономерности, следовательно, протекают конверсионные процессы обратные взаимодействию хлористого калия с другими компонентами системы.

Согласно рентгенофазовому и химическому анализам, помимо основных идентифицированных фаз в образцах также присутствуют соединения фтора, железа и алюминия, количество которых, однако, находится ниже пределов чувствительности оборудования рентгенофазового анализа. Согласно литературе, указанные соединения присутствуют в виде фосфатов алюминия, железа и фторида кальция.

В результате определения фазового состава исследуемых образцов комплексных удобрений установлено наличие в составе комплексных удобрений двойных солей калия и аммония. Образование

указанных двойных солей подтверждает протекание вторичных конверсионных процессов хлорида калия с образующимся на стадии аммонизации сульфатом и дигидрофосфатом аммония. Присутствие рефлексов, отвечающих аддукту карбамида с хлоридом аммония, также подтверждает протекание вторичных конверсионных процессов согласно реакциям:

В результате протекания указанных реакций образования двойных солей и твердых растворов по всей глубине (объему) гранул изменяется дисперсная структура как приповерхностного слоя, так и самой гранулы, что приводит к снижению ее прочности, а при взаимодействии между поверхностными слоями отдельных гранул происходит увеличение слеживаемости. Содержащийся в составе комплексных удобрений карбамид в присутствии жидкой фазы (воды) может подвергаться гидролизу с образованием карбамата аммония, который в свою очередь разлагается на диоксид углерода и аммиак. В частности, при хранении в течение 180 сут. содержание дигидрофосфата аммония снижается с 22,88–27,62 до 1,22–15,18 %, а хлорида калия с 2,46–8,97 до 0,47–5,23 %. При этом в составе продукта установлено образование новой фазы – двойной соли дигидрофосфата калия-аммония (до 28,27 %).

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- отсутствует значимый градиент концентраций отдельных компонентов в объеме гранул удобрений, что свидетельствует об оптимальной организации технологического процесса и способа введения азот-, фосфор- и калийсодержащих ингредиентов;

- данные рентгенофазового анализа образцов комплексных удобрений подтверждают протекание конверсионных процессов как на стадии гранулирования и сушки, так и в процессе складского хранения конечной продукции.

В качестве рекомендаций для снижения слеживаемости изучаемых марок комплексных удобрений можно предложить следующее:

- повысить мольное соотношение на стадии аммонизации минеральных кислот;

- увеличить соотношение аммонийной к амидной форме азота, путем введения дополнительного количества NH_4^+ в виде сульфата аммония;

- увеличивать долю гранулированного карбамида в составе удобрения с последующим полным вытеснением приллированного карбамида.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» по заданию 1.3.