

УДК 661.152-026.772(045)

Н.А. Высоцкая

*ЗАО «Солигорский Институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством»,
г. Солигорск, Беларусь*

ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНУЛИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Аннотация. При гранулировании минеральных удобрений в барабанном грануляторе-сушилке размер гранул зависит от технологического режима гранулирования. Неотъемлемой частью процесса гранулообразования является наличие жидкой фазы. Изменение ее содержания оказывает большое влияние на процесс гранулирования. Поверхность частиц имеет немаловажное значение в процессе гранулирования. Температура и влажность при гранулировании взаимосвязаны: с уменьшением температуры влажность увеличивается. Наиболее важными потребительскими свойствами минеральных удобрений являются истираемость гранул, слеживаемость, пыльность, гранулометрический состав и прочность.

Ключевые слова: гранулирование, температура, влажность, минеральные удобрения, жидкая фаза.

N.A. Vysotskaya

JSC "Soligorsk Institute of Resources Saving Problems with Pilot Production", Soligorsk, Belarus

BASIC PHYSICO-CHEMICAL AND STRUCTURAL-MECHANICAL PROPERTIES OF GRANULATED MINERAL FERTILIZERS

Abstract. When granulating mineral fertilizers in a drum granulator-dryer, the size of the granules depends on the technological mode of granulating. An integral part of the granule formation process is the presence of a liquid phase. Changing the content of the liquid phase strongly affects the granulation process. The surface of the particles is of great importance in the granulation process. Temperature and humidity during granulation are interrelated: with decreasing temperature, humidity increases. The most important consumer properties of mineral fertilizers are: abrasion of granules, caking, dustiness, particle size distribution and strength.

Keywords: granulation, temperature, humidity, mineral fertilizers, liquid phase.

Введение. Во многих отраслях промышленности, в том числе в сельском хозяйстве, широкое применение получили гранулированные материалы [1, 2]. Получение высоких и стабильных урожаев сельскохозяйственных культур часто возможно лишь при создании оптимальной системы питания растений и, прежде всего, за счет применения удобрений [3]. В настоящее время в химической промышленности получили широкое распространение процессы гранулирования тонкодисперсных порошков [4].

Основная часть. Основным оборудованием для грануляции тонкодисперсных порошков является барабан-гранулятор. К конструктивным параметрам барабана-гранулятора относятся: диаметр барабана-гранулятора, длина обечайки, высота борта, угол наклона. К динамическим характеристикам процесса окатывания относятся: коэффициент заполнения и скорость вращения аппарата, время пребывания в нем материала, определяющие скорость и число соударений гранул.

Чем больше число соударений между гранулами либо о стенки барабана, тем они больше и плотнее. С увеличением скорости скатывания размер гранул вначале рас-

тет. Затем, когда скорость превысит допустимую для данного размера гранул, происходит их измельчение.

Размер гранул зависит от технологического режима гранулирования, а именно: от химических составов связующего и материала, гранулометрического состава исходного материала – шихты, температуры, количественного соотношения компонентов.

Неотъемлемой частью процесса гранулообразования является наличие жидкой фазы. Изменение ее содержания оказывает большое влияние на процесс гранулирования. С увеличением количества связующего уменьшаются динамические нагрузки и время окатывания, возрастают прочность и плотность гранул. Содержание жидкой фазы изменяется в зависимости от фракционного состава исходного сырья.

Поверхность частиц имеет немаловажное значение в процессе гранулирования. При измельчении поверхность имеет неупорядоченное расположение молекул, она является аморфной и активной по отношению к адгезии. В процессе длительного хранения, сушки, а также в присутствии примесей поверхностная активность снижается. Размер гранул зависит от равномерного распределения связующего. Неравномерность гранулометрического состава приводит к переувлажнению шихты и образованию крупных комков и гранул.

На равномерность увлажнения влияет метод распыливания жидкости. В результате грубого диспергирования образуются крупные капли, вокруг которых возникают комки. При хорошем перемешивании и мелкодисперсном распылении жидкости происходит хорошая гомогенизация шихты, это обеспечивает узкий гранулометрический состав продукта. На начальной стадии увлажняют крупными каплями. Жидкая фаза образуется внутри системы в виде плава или раствора.

На растворимость и содержание плава влияет температура, поэтому, чем ниже температура, тем больше требуется вводить жидкой фазы. Температура и влажность взаимосвязаны: с уменьшением температуры аммофоса от 85 до 50 °С оптимальная влажность увеличивается с 4 % до 10,5 %. Увеличение температуры шихты приводит к возрастанию доли жидкой фазы во всем объеме материала, независимо от диспергирования жидкости и перемешивания материала. Увеличение доли жидкой фазы, образуемой внутри системы, приводит к увеличению выхода товарной фракции.

С повышением температуры изменяется поверхностное натяжение, вязкость и количество жидкой фазы. С увеличением поверхностного натяжения увеличивается удельная сила связи между частицами.

С повышением температуры при окатывании образуются более плотные гранулы, о чем свидетельствует увеличение их прочности. При увеличении температуры с 40 до 70 °С прочность гранул суперфосфата при влажности 3,5 % увеличивается с 1,0 до 2,0 МПа, а прочность гранул аммофоса влажностью 0,8 % возрастает с 3,5 до 6,0 МПа.

Увеличение температуры при гранулировании позволяет снизить содержание влаги в шихте, поступающей на сушку, а также получить более прочные гранулы. Снижение содержания влаги в шихте, подающейся на сушку, приводит к увеличению производительности всей технологической линии без изменения объема влаги в сушильном барабане.

Сложные минеральные удобрения гранулируют при 75-110 °С, при более высоких температурах наблюдаются значительные потери аммиака.

Представляет интерес способ нагрева шихты. Наиболее эффективный нагрев наблюдается на стадии окатывания, поскольку на стадии увлажнения жидкая фаза присутствует в основном на поверхности частиц, и повышение температуры приводит к

образованию комков. При дальнейшем окатывании полученных гранул влага частично уходит с поверхности частиц, а ее недостаток компенсируется нагревом.

При гранулировании происходит нагрев самой шихты либо стенки гранулятора. Наиболее прост и эффективен метод подвода тепла с твердой и жидкой фазами гранулируемого продукта. При получении аммофоса требуемая температура гранулирования достигается поддержанием максимально возможных температур пульпы, ретур и порошкообразного аммофоса из распылительных сушилок. Температура пульпы при этом достигает 100 °С, а порошкообразного аммофоса из распылительных сушилок – 90 °С. В промышленных условиях поддерживать такой температурный режим трудно, поэтому температуру допустимо понижать до 80-85 °С путем ввода пара под слой гранулируемого аммофоса в необходимом количестве для создания оптимальных условий гранулообразования.

Смешиваемый с гранулируемым материалом пар конденсируется, нагревает шихту и одновременно увлажняет ее. Введение дополнительного количества влаги с паром целесообразно в том случае, если вода является связующим по технологии. При гранулировании суперфосфата шихту в грануляторе в основном увлажняют водой до влажности 16-18 %. Температура гранулирования составляет 20-40 °С. Ввод в гранулятор пара позволяет уменьшить расход воды на увлажнение, снизить оптимальную влажность шихты до 11-13 %, а также повысить ее температуру до 60-70 °С. В результате повышается производительность технологической линии на 15-20 % и увеличивается прочность гранул.

С целью увеличения температуры в зону гранулирования вместо пара подают горячую воду, дымовые газы, вещества, реагирующие с выделением тепла, стоки от абсорбции. Наиболее эффективно проведение экзотермической реакции, так как тепло выделяется равномерно по всей шихте, и в момент воздействия динамических нагрузок это исключает перегревы и потери тепла.

В производстве минеральных удобрений используют реакцию аммонизации кислых солей и кислот. В результате этой реакции не только увеличивается температура, но и изменяется химический состав материала шихты, как следствие, изменяются условия гранулирования.

Технология получения аммофоса заключается в сушке части пульпы в распылительной сушилке, увлажнении полученного порошка другой частью пульпы и окатывании этой смеси в барабане. Аммофос налипает на стенки и пересушивается, порошок выходит повышенной крупности с большим количеством комков. Это затрудняет эксплуатацию распылительных сушилок, так как необходимо отделять и измельчать образовавшиеся комки.

При введении в шихту сухого продукта, не удовлетворяющего техническим требованиям, содержание жидкой фазы на поверхности его частиц значительно выше, чем по всему объему. Чем больше ретур и чем он крупнее, тем меньше поверхность частиц и выше ее влагосодержание в начальный момент времени. Влияние количества ретура и размера частиц на диаметр гранул особенно заметно при большом содержании влаги в шихте, так как в этом случае любое изменение влагосодержания приводит к значительному изменению диаметра. Изменяя количество ретура и размер частиц можно получить продукт с определенным размером гранул при различном влагосодержании исходного материала (шихты). При постоянном диаметре ретура для получения продукта определенного размера влагосодержание шихты должно увеличиваться с уменьшением количества ретура. Чем меньше диаметр частиц ретура, тем больше должно быть его

количество при средней влажности шихты. Чем больше ретура, тем меньше диаметр гранул продукта.

При повышенных температурах гранулирование сопровождается химической реакцией, характеризуемой тепло- и массообменом [5]. Удаление жидкой фазы обеспечивается кристаллизацией и испарением, условия гранулирования меняются, фиксируются связи, образовавшиеся между частицами, препятствуя разрушению гранул. В результате процесс гранулообразования завершается быстрее.

В технике гранулирования минеральных удобрений наиболее благоприятен режим, при котором средний размер гранул изменяется только в начальный момент, а затем при окатывании и уплотнении гранул он изменяется незначительно. При гранулировании двойного суперфосфата в промышленных условиях средний размер гранул формируется в первые 2-3 мин, затем его рост резко замедляется, в то же время происходит измельчение крупных гранул и рост мелких. Необходимое для окатывания время определяется только динамическими усилиями, воздействующими на гранулу, и требуемой плотностью. В начальный момент времени диаметр гранул растет с малой скоростью, затем – быстрее, и при влагосодержании, близком к массовому слипанию в комки, незначительное увеличение содержания жидкости приводит к резкому увеличению диаметра.

Наиболее важными потребительскими свойствами минеральных удобрений являются истираемость гранул, слеживаемость, пылимость, гранулометрический (фракционный) состав и прочность. Эти характеристики зависят от многих факторов: как внутренних (свойства компонентов удобрений, способ и параметры процесса производства), так и внешних (условия окружающей среды, в которых удобрение находится при транспортировании, перевалках и хранении) [6, 7].

Прочность гранул характеризуется такими показателями как:

- прочность на истирание $P_{И}$;
- динамическая прочность $P_{Д}$;
- статическая прочность $P_{С}$.

Истираемость гранул определяется как доля порошковидной фракции, которая образуется в результате трения во вращающемся барабане, и применяется для оценки потерь продукта при перевалках, внесении и др. Истираемость гранул определяется морфологией их поверхности, прочностью приповерхностного слоя и сферичностью.

Динамическая прочность $P_{Д}$ гранул характеризует их поведение под воздействием ударных нагрузок. Определяется долей разрушенных гранул при их ударе о твердую поверхность.

Статическая прочность $P_{С}$ определяется усилием разрушения гранул под действием одноосного сжатия при медленном наращивании внешнего усилия. Принцип метода определения статической прочности заключается в измерении силы, необходимой для разрушения до 100 гранул определенной фракции при одноосном сжатии между двумя параллельными плоскостями. Данный показатель даст прогноз о том, какая часть гранул продукта разрушится под воздействием массы верхних слоев при хранении. По сравнению с динамической прочностью и прочностью на истирание статическая прочность является наиболее чувствительным показателем и наиболее полно отражает изменения физико-механических свойств гранул в зависимости от влажности. Статическая прочность гранул зависит, первоочередно, от метода и параметров процесса гранулирования, а также от влажности продукта и химического состава.

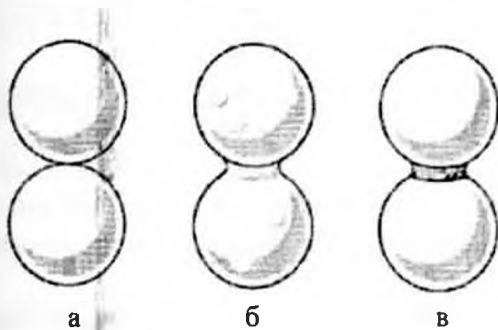
Все три показателя прочности в совокупности характеризуют способность гранул минеральных удобрений сохранять форму и размеры под воздействием внешних

сил. Потери продукта в результате дробления и истирания при транспортировке, перевалках и хранении могут достигать 7% [8].

Повышенная влажность приводит к слеживанию. *Слеживаемость* – потеря сыпучести гранулированных и порошкообразных материалов и их переход в комкообразное состояние. Слежавшаяся партия продукта в полном объеме теряет свои потребительские свойства.

К основным факторам, определяющим слеживаемость минеральных удобрений, относятся физико-химические свойства продукта и внешние условия. К физико-химическим свойствам самого продукта относят: гигроскопичность, влажность, химический состав удобрения, гранулометрический состав продукта, прочность и структуру гранул. К внешним условиям относят: температуру и влажность окружающей среды, продолжительность хранения и др.

Механизм процесса слеживания заключается в следующем. На поверхности зерен образуется жидкая пленка насыщенного раствора и мениски в зоне соприкосновения



а – сухие гранулы; б – увлажненные гранулы; в – подсохшие гранулы, образование кристаллического мостика между гранулами

Рисунок. – Формирование кристаллического мостика между частицами вещества в цикле увлажнение - подсыхание

гранул. При изменении температуры и относительной влажности в результате пересыщения раствора из него могут выпадать кристаллы, формирующие фазовые контакты между гранулами [9] (рисунок).

Также существует еще один механизм образования фазовых контактов: фазовые контакты формируются в результате процесса самодиффузии солей на поверхности гранул. Слеживаемость – есть результат поверхностной диффузии наиболее подвижных солей, имеющих высокое значение коэффициента поверхностной диффузии в зону контактов гранул.

Наиболее важным фактором, определяющим склонность гранул минеральных удобрений к слеживанию, является его фазовый и химический состав, который определяет

способность некоторых веществ поглощать водяные пары из воздуха.

Степень и характер протекания химических реакций в основном зависят от способа ввода сырья, их фракционного состава, а также влажности продукта.

Гигроскопичность – свойство компонентов минеральных удобрений самопроизвольно поглощать влагу из окружающей среды. Гигроскопичность является одним из главных факторов, влияющих на слеживаемость продукта.

Для прогнозирования поведения сложного минерального удобрения определенной марки в изменяющихся условиях окружающей среды необходимо располагать информацией об изотерме сорбции влаги данным продуктом в рабочем диапазоне температур.

Большое значение для сохранности потребительских свойств продукта имеют условия его *транспортировки и хранения*. Основными проблемами при транспортировке и хранении удобрений навалом являются влажность воздуха, резкие перепады температуры, осадки. При хранении удобрений в биг-бегах, при резких колебаниях температуры окружающей среды, внутри упаковки также могут возникать колебания влажности воздуха в пространстве между гранулами. Это приводит к слеживанию продукта.

При хранении теплого продукта в холодном неотапливаемом цехе в приповерхностном слое насыпи удобрения при контакте с холодным воздухом образуется конденсат, который приводит к слеживанию гранул минеральных удобрений. Рекомендуется поддерживать разницу температур продукта и воздуха на складе (в цехе) минимальной путем использования отапливаемых складов или путем охлаждения отгружаемого на склад продукта. Допустимой температурой гранул минеральных удобрений при отгрузке считается 50 °С. Допускается охлаждать удобрения на основе фосфата и сульфата аммония до температуры 40–45 °С.

Транспортировку удобрений насыпью осуществляют в специализированных крытых вагонах, предназначенных для перевозки минеральных удобрений. Также транспортировка осуществляется в полувагонах, автомобильным транспортом, водным транспортом в открытых и закрытых палубных судах.

Гранулометрический состав – процентное содержание гранул определенного размера в минеральном удобрении. Для большинства выпускаемых удобрений основная фракция составляет 2–4 мм. Увеличение содержания мелкой фракции в удобрениях приводит к интенсивному слеживанию.

Пылимость – способность удобрения образовывать тонкодисперсные пылевидные частицы при пересыпании или при транспортировке.

Факторы, влияющим на пылимость: химический состав удобрения, способ его производства, прочность гранул и их форма, влажность, гранулометрический состав, а также условия транспортировки и перевалки. С уменьшением влажности пылимость увеличивается.

Зависимость пылимости продукта от его влажности обусловлена пористой структурой гранул. При влажности менее 1 % практически вся вода находится во внутреннем пространстве капилляров и, следовательно, не может смачивать и удерживать частицы образующейся пыли на поверхности гранул. Пылимость значительно возрастает при увеличении массовой доли фракции < 1 мм. Это обусловлено разрушением мелких частиц продукта при механическом воздействии.

Вывод. Большая чувствительность к содержанию жидкости в материале является основным и очень существенным недостатком гранулирования методом окатывания. Выход целевой фракции не всегда соответствует предъявляемым требованиям. Чтобы успешно вести процесс гранулирования, необходимо для каждого конкретного вещества экспериментально подобрать режим. При гранулировании, сопровождаемом тепло- и массообменом, сокращается время окатывания, это усложняет регулирование процесса.

Проблему улучшения качества минеральных удобрений следует решать в первую очередь за счет оптимизации технологического процесса.

Список использованных источников

1. Прушак, В.Я. Разработка новых технических решений по увеличению выпуска гранулированного хлорида калия с применением валковых прессов, изготавливаемых в ЗАО «Солигорский Институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством» / В.Я. Прушак, Н.Ю. Кондратчик, Н.А. Высоцкая // Труды БГТУ. – 2020. – Сер. 2, № 1. – С. 62-67.

2. Высоцкая, Н.А. Особенности получения NPK-удобрений методом окатывания / Н.А. Высоцкая, В.С. Францкевич // Горная механика и машиностроение. – 2020. – № 4. – С. 79-85.

3. Леонов, Ф.Н. Эффективность минеральных удобрений в зависимости от обеспеченности подвижными фосфатами дерново-подзолистой легкосуглинистой почвы / Ф.Н. Леонов, Т.Г. Синевиц // Почвоведение и агрохимия. – 2017. – № 1 (58). – С. 109-116.

4. Высоцкая, Н.А. Влагосодержание шихты комплексных удобрений / Н.А. Высоцкая, В.С. Францкевич // Горная механика и машиностроение. – 2021. – № 1. – С. 63-70.

5. Броунштейн, Б.И. Гидродинамика, массо- и теплообмен в колонных аппаратах / Б.И. Броунштейн, В.В. Щеголев; под ред. Ю.К. Кузнецова. – Л.: Химия, 1988. – 336 с.

6. Технология минеральных удобрений: учеб. пособие / И.А. Петропавловский [и др.]. – СПб.: Проспект Науки, 2018. – 312 с.

7. Свойства, получение и применение минеральных удобрений: учеб. пособие / Б.А. Дмитриевский [и др.]. – СПб.: Проспект Науки, 2013. – 326 с.

8. Скоробогатов, В.А. Минеральные удобрения. Перегрузка на портовых терминалах: справочное пособие / В.А. Скоробогатов. – 3-е изд. – Таллин: AS DBT, 2009. – 603 с.

9. Терещенко, А.Г. Гигроскопичность и слеживаемость растворимых веществ: монография / А.Г. Терещенко. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 79 с.

Информация об авторе

Information about the author

Надежда Александровна Высоцкая – аспирант УО «Белорусский государственный технологический университет», начальник отдела научно-технической информации, ЗАО «Солигорский Институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством» (ул. Козлова, 69, 223710, г. Солигорск, Беларусь), e-mail: ipr@sipr.by.

Nadezhda Aleksandrovna Vysotskaya – Postgraduate Student, Belarusian State Technological University, Head of the Department of Scientific and Technical Information, JSC “Soligorsk Institute of Resources Saving Problems with Pilot Production” (69, Kozlova Str., 223710, Soligorsk, Belarus), e-mail: ipr@sipr.by.

Поступила в редакцию 15.07.2021 г.