

УДК 661.152.3

Е. В. Носко¹, Л. С. Ещенко²¹ОАО «Белгорхимпром»²Белорусский государственный технологический университет**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ
СЫРЬЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ И NPK-УДОБРЕНИЙ НА ИХ ОСНОВЕ**

В работе исследована термическая устойчивость исходных компонентов и NPK-удобрений на их основе в интервале температур 80–160°C. Установлена зависимость между составом азот-, фосфор-, калийсодержащих сырьевых компонентов, их соотношением в тукомесях и температурой термической устойчивости. Показано, что наиболее термически разлагаемым является диаммофос марки 18-46 (ТУ 113-08-556-93), потеря массы которого в интервале температур 80–100°C составляет 6,23–8,56 мас. %. Установлено влияние массового соотношения диаммофос : карбамид на термическую устойчивость получаемых на их основе NPK-удобрений. Исследовано влияние температуры на разложение суперфосфата аммонизированного как потенциального сырьевого компонента для NPK-удобрений, производимого ОАО «Гомельский химический завод». Разработаны варианты рецептур NPK-удобрений марок 15-15-15, 15-08-15 на основе исследуемых сырьевых компонентов. Показано, что термически наиболее стабильными являются удобрения с использованием в качестве фосфорсодержащего сырья аммофоса при массовом его соотношении к карбамиду 1 : 0,32 (марка 15-15-15), а также суперфосфата аммонизированного при массовом соотношении к карбамиду 1 : 0,37 (марка 15-08-15). Содержание фосфора в усвояемой форме в разработанной рецептуре удобрения марок 15-15-15, 15-08-15 достигает 94–96% от общего содержания P₂O₅, полученные удобрения являются водорастворимыми. Представлены результаты исследования фазового состава образцов разработанных рецептур NPK-удобрения; отмечено, что в образцах присутствуют не только химические соединения, вносимые в шихту, такие как KCl, (NH₄)₂SO₄, NH₄H₂PO₄, но и KH₂PO₄, NH₄Cl, образовавшиеся в результате физико-химических превращений при ее нагревании.

Ключевые слова: NPK-удобрения, паровая грануляция, термическая стабильность, фосфаты аммония, карбамид, суперфосфат аммонизированный.

Для цитирования: Носко Е. В., Ещенко Л. С. Исследование термической устойчивости сырьевых компонентов и NPK-удобрений на их основе // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 2 (283). С. 92–97.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-11.

E. V. Nosko¹, L. S. Eschenko²¹JSC “Belgorkhimprom”²Belarusian State Technological University**INVESTIGATION OF THERMAL STABILITY OF RAW MATERIALS
COMPONENTS AND NPK FERTILIZERS BASED ON THEM**

The work investigated the thermal stability of the initial components and NPK fertilizers based on them in the temperature range of 80–160°C. The dependence between the composition of nitrogen, phosphorus, potassium containing raw materials, their ratio in mixtures and the temperature of thermal stability has been established. It is shown that the most thermally decomposable is diamphosphos grade 18-46 (TU 113-08-556-93), whose mass loss in the temperature range of 80–100°C is 6.23–8.56 wt. %. The influence of the diamphosphos : urea mass ratio on the thermal stability of NPK fertilizers obtained on their basis has been established. The effect of temperature on the decomposition of ammoniated superphosphate as a potential raw material component for NPK fertilizers produced by JSC “Gomel Chemical Plant” has been studied. Variants of formulations of NPK fertilizers of grades 15-15-15, 15-08-15 based on the studied raw materials have been developed. It is shown that thermally the most stable fertilizers are those using ammonium as a phosphorus containing raw material with its mass ratio to urea equal to 1 : 0.32 (mark 15-15-15), as well as superphosphate ammoniated to urea with a mass ratio of 1 : 0.37 (mark 15-08-15). The content of phosphorus in the digestible form in the developed formulation of fertilizers of grades 15-15-15, 15-08-15 reaches 94–96% of the total content of P₂O₅, this fertilizer is water-soluble. The results of the study of the phase composition of samples of the developed formulations of NPK fertilizer are presented, it is noted that the samples contain not only chemical compounds introduced

into the batch, such as KCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ as well as KH_2PO_4 , NH_4Cl , formed as a result of physicochemical transformations during its heating.

Keywords: NPK fertilizers, steam granulation, thermal stability, ammonium phosphates, carbamide, ammoniated superphosphate.

For citation: Nosko E. V., Eschenko L. S. Investigation of thermal stability of raw materials components and NPK fertilizers based on them. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 2 (283), pp. 92–97 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-11.

Введение. Минеральные удобрения имеют огромное значение для увеличения урожайности сельскохозяйственных культур и повышения их качества. Основные преимущества применения комплексных удобрений, по сравнению с однокомпонентными, заключаются в обеспечении сбалансированного соотношения элементов питания под культуры [1, 2]. Исходя из этого, в Республике Беларусь развито производство NPK-удобрений как сложносмешанных, так и смешанных с различным соотношением питательных элементов. Простым вариантом получения удобрений является смешение сырьевых компонентов с последующим гранулированием, в частности паровой грануляцией, которое реализовано на ОАО «Беларуськалий». При тукоsmешении используются фосфор-, азот-, калийсодержащие компоненты, которые производят как в Беларуси, так и за ее пределами. В качестве калийсодержащего компонента применяется флотационный хлористый калий, фосфорсодержащего – диаммонийфосфат, импортированный из Российской Федерации. Известно, что соли аммония термически малоустойчивы, особенно в атмосфере водяного пара, что показано рядом авторов [3, 4]. Кроме того, на термическую устойчивость производимых NPK-удобрений влияет как состав всех сырьевых компонентов, так и массовое соотношение между ними. Так, показано [5–7], что на выделение аммиака при сушке NPK-удобрений оказывает влияние массовое соотношение между сырьевыми компонентами и их состав. Отмечено [8], что в солевой смеси при производстве NPK-удобрений происходят сложные физико-химические превращения, направленные на образование ряда соединений как в твердом состоянии, так и в газообразном, в частности аммиака. Данный факт характерен как для процесса получения сложносмешанных, так и смешанных NPK-удобрений. Поэтому при паровой грануляции и сушке тукоsmесей, как это и имеет место при производстве NPK-удобрений, возможно выделение аммиака, что вызывает загрязнение окружающей среды и приводит к потере азота как питательного элемента.

Поэтому целью работы явилось исследование термической устойчивости исходных сырье-

вых компонентов и смешанных NPK-удобрений на их основе, получаемых методом паровой грануляции.

Основная часть. В качестве объектов исследования использовали следующие сырьевые компоненты: аммофос марки 12-50 (ТУ ВУ 400069905.030-2006), диаммофос марки 18-46 (ТУ 113-08-556-93), карбамид марки Б (ГОСТ 2081–92), сульфат аммония (ГОСТ 9097–82), суперфосфат аммонизированный марки 9-30 (ТУ РБ 400069905.023-2004), а также NPK-удобрения 9-25-25, 15-15-15, 13-13-21, 7-20-30, 15-8-15, 6-18-34 (ТУ ВУ 600122610.006-2012), полученные смешением компонентов согласно рецептуре ОАО «Беларуськалий».

Исследование потери массы образцами проводили в интервале температур 40–160°C, которую оценивали на анализаторе влажности Sartorius MA-35 в изотермических условиях. Образцы измельчали до крупности –0,1 и –0,5 мм, просеивали через сито (0,1; 0,5 мм), затем равномерным слоем распределяли по поверхности анализатора влажности.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов осуществляли с использованием рентгеновского дифрактометра «Дрон-3» с излучением $\text{CuK}\text{-}\alpha = 1,5405\text{\AA}$.

Содержание P_2O_5 общего, усвояемого, водорастворимого определяли согласно ГОСТ 20851.2–75 «Методы определения фосфатов».

Результаты исследования термической стабильности сырьевых компонентов, используемых при получении комплексных NPK-удобрений методом паровой грануляции, приведены в табл. 1. На основании экспериментальных данных установлено, что интенсивная потеря массы диаммофосом, в котором основным химическим соединением является гидроаммонийфосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, начинается уже при 60°C и составляет 4,32 мас. %. При дальнейшем нагревании диаммофоса потеря массы возрастает (табл. 1), что связано с его разложением, при котором происходит выделение NH_3 . Степень разложения, как следует из экспериментальных данных, зависит от тонины помола: с увеличением размера частиц до –0,5 мм потеря массы при 60°C в два раза меньше (2,7%), чем для образца фракции –0,1 мм (4,32%).

Таблица 1

**Результаты исследования термической стабильности сырьевых компонентов при нагревании
в интервале температур 40–160°C**

Номер образца	Температура, °C	Потеря массы, мас. %					
		Диаммофос (-0,5 мм)	Диаммофос (-0,1 мм)	Аммофос	Карбамид	Сульфат аммония	Суперфосфат аммонизированный
1	40	0,59	0,79	0,38	0	0	0,30
2	60	2,7	4,32	0,58	0,10	0	0,50
3	80	6,23	7,22	1,15	0,30	0,29	0,86
4	100	7,61	8,56	1,44	2,33	2,98	1,27
5	120	8,64	11,8	2,16	11,46	–	–
6	140	10,36	13,5	4,714	–	–	–
7	160	12,22	17,7	6,06	–	–	–

Повышение температуры до 160°C приводит к интенсификации разложения диаммофоса, потеря массы превышает 10 мас. %.

Аммофос, который в основном состоит из дигидроаммонийфосфата $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, более устойчив к воздействию температур и до 80°C практически не разлагается (табл. 1). При дальнейшем нагревании до 120°C потеря массы достигает 2,16%, что может быть связано как с удалением химически связанной воды, так и с выделением NH_3 .

Карбамид, как и аммофос, начинает разлагаться при нагревании до 100°C. При нагревании до 120°C карбамид начинает переходить в жидкую фазу и интенсивно разлагаться с выделением аммиака. Сульфат аммония, который используется для получения NPK-удобрений почти в каждой марке, так же, как и аммофос, устойчив к воздействию температуры до 80°C. Потеря массы образцом сульфата аммония начинается только при 100°C и достигает 2,98%. Суперфосфат аммонизированный на сегодняшний день не является исходным компонентом для получения NPK-удобрений, хотя он представляет несомненный интерес с точки зрения как его состава, так и продукта, производимого в Республике Беларусь. Потеря массы суперфосфатом аммонизированным составляет при 100°C 1,27 мас. %.

Результаты исследований термической устойчивости комплексных NPK-удобрений различных марок при 40, 80, 100°C в изотермических

условиях представлены в табл. 2. Удобрения марок 9-25-25, 7-20-30, 6-18-34 содержат флотационный хлористый калий, диаммонийфосфат, аммофос, сульфат аммония. Для получения марок удобрений 15-15-15, 13-13-21, 15-08-15 в состав шихты вводят карбамид. Так, при нагревании до 40°C потеря массы исследуемых образцов практически одинаковая и составляет от 0,15 до 0,36 мас. %. Нагревание образцов до 80°C способствует увеличению потери массы до 2,25%, при нагревании до 100°C потеря массы составляет 5,5% для удобрений, содержащих карбамид. Важно отметить, что исходные компоненты при нагревании до 100°C более термостабильны, чем удобрения на их основе. Это обусловлено протеканием физико-химических превращений, в результате которых происходит образование NH_3 , что показано в работах [8–10].

Из экспериментальных данных вытекает, что удобрения марок 15-15-15, 15-08-15, 13-13-21, содержащие диаммофос с карбамидом, менее термоустойчивы. Исходя из этого, исследовано влияние соотношения диаммофос : карбамид на потерю аммиака. Результаты исследований термической стабильности смеси карбамида и диаммофоса в соотношениях карбамид : диаммофос = 1 : 1; 1 : 2; 1 : 4; 1 : 6 приведены в табл. 3.

Согласно табл. 3, потеря массы образцом, состоящим из диаммонийфосфата и карбамида, при массовом соотношении 1 : 6 равна 6,26 мас. %, но при увеличении содержания карбамида она растет и достигает 14,12 мас. %.

Таблица 2

Потеря массы комплексных NPK-удобрений в зависимости от температуры сушки

Номер образца	Температура сушки, °C	Марка удобрений					
		9-25-25	15-15-15	13-13-21	7-20-30	15-8-15	6-18-34
		Потеря массы, %					
1	40	0,15	0,36	0,33	0,29	0,24	0,33
2	80	1,42	2,25	1,82	1,14	0,99	1,48
3	100	2,50	5,50	4,65	1,54	4,24	1,96

Таблица 3
Влияние соотношения карбамид : диаммофос на потерю массы при сушке

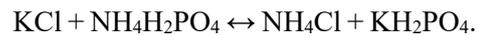
Температура нагревания, °С	Потеря массы, %, при массовом соотношении карбамид : диаммофос			
	1 : 1	1 : 2	1 : 4	1 : 6
80	14,12	8,78	7,95	6,26

Таким образом, очевидно, что массовая доля карбамида в составе НРК-удобрений влияет на термостабильность диаммофоса, одного из основных компонентов при тукосмешении. Поэтому разработка термостабильного состава для получения НРК-удобрений методом паровой грануляции является актуальной задачей, особенно для марок 15-15-15 и 15-08-15, для которых, как установлено, характерна потеря аммиака. Исходя из вышеизложенного, разработан состав данных марок и рассчитаны расходные нормы сырьевых компонентов НРК-удобрений. Исключая из рецептуры диаммофос как термически неустойчивое соединение, при этом закупаемое в Российской Федерации, в качестве азотсодержащего сырья использовали сульфат аммония, карбамид (производство ОАО «Гродно Азот»), фосфорсодержащего – аммофос, суперфосфат аммонизированный (производство ОАО «Гомельский химический завод»). В табл. 4 представлены расходные нормы компонентов и результаты исследований термической стабильности удобрения на их основе. Согласно этим данным, потеря массы удобрениями зависит от их состава, наиболее значительная потеря равна 5,03 мас. % и характерна для марки 15-15-15, включающего суперфосфат аммонизированный и карбамид (состав 2). В то же время использование аммофоса и карбамида при их массовом соотношении 1 : 0,35 приводит к получению удобрения, потеря массы которого не превышает 1,0%. Как показали экспериментальные исследования, разработанный состав удобрения 15-08-15 с использованием супер-фосфата аммонизированного и карбамида при массовом соотношении 1 : 0,37 является достаточно

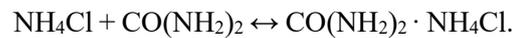
термически стабильным, поскольку потеря массы составляет 1,36 мас. %.

На рисунке (с. 96) представлена рентгенограмма удобрения марки 15-15-15, полученного по рецептуре, соответствующей составу 1 (табл. 4). Удобрение содержит KCl, (NH₄)₂SO₄, NH₄H₂PO₄, вносимые в шихту, а также KH₂PO₄, NH₄Cl, образовавшиеся в результате физико-химических превращений при ее нагревании.

Ранее отмечалось [8–10], что в удобрениях, в рецептуру которых входит хлорид калия, фосфат аммония, происходит процесс обменного разложения в результате реакции



Присутствие при этом в шихте карбамида способствует ускорению данного процесса за счет взаимодействия хлорида аммония с CO(NH₂)₂ и смещения равновесия в сторону образования двойной соли по реакции



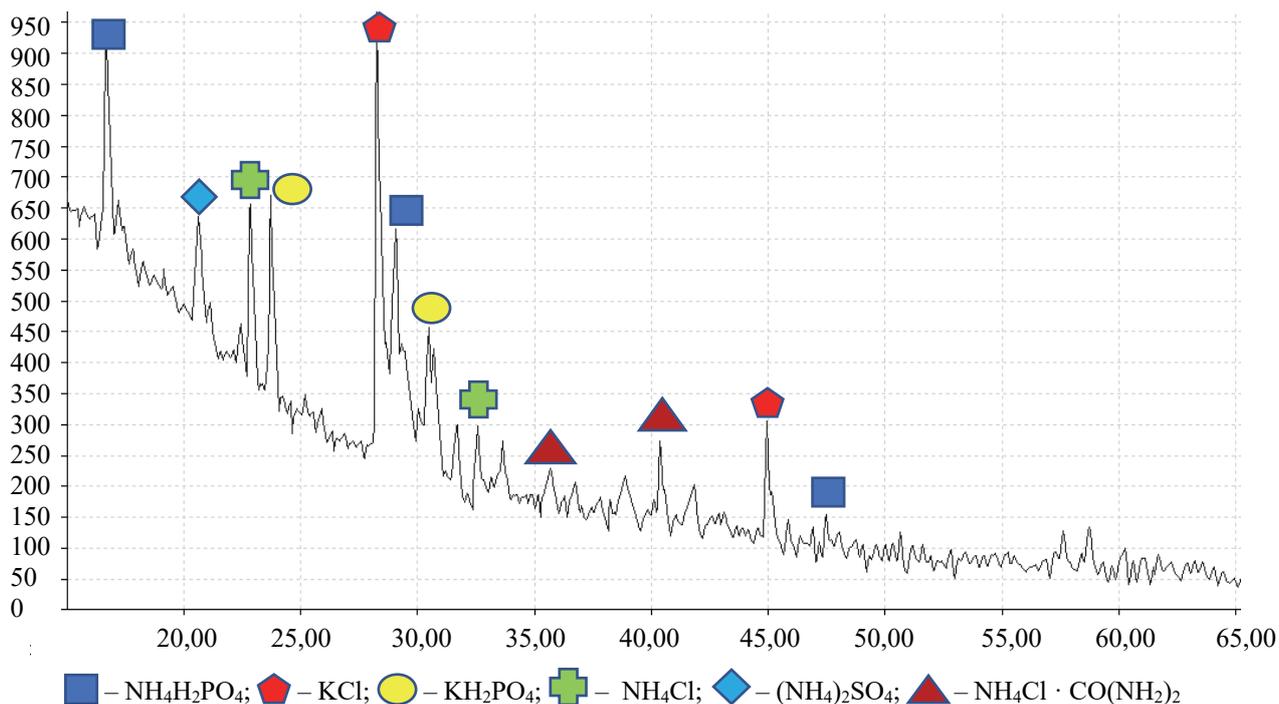
Как видно из рентгенограммы (рисунок), карбамид индивидуально не идентифицируется, что можно объяснить низким его содержанием в исследуемых образцах по отношению к хлориду калия, фосфатам аммония и, следовательно, полным его превращением в двойную соль CO(NH₂)₂ · NH₄Cl, которая идентифицируется рентгенографически.

Как известно, важным показателем качества сложных удобрений является концентрация усвояемых питательных веществ, которая зависит от марки удобрения и состава сырьевых компонентов. В табл. 5 приведены данные по исследованию содержания форм P₂O₅, входящих в состав разработанных удобрений. Для разработанной рецептуры удобрения марок 15-15-15, 15-08-15 содержание фосфора в усвояемой форме достигает 94–96% от общего содержания P₂O₅. Соотношение P₂O₅сув : P₂O₅вод равно 1 : 0,97 для марки 15-15-15 и 1 : 0,99 для марки 15-8-15. Следовательно, разработанная рецептура удобрений соответствует требованиям ТУ ВУ 600122610.006-2012.

Таблица 4

Расходные нормы исходных компонентов на 1 т удобрений заданной марки и результаты исследований их термической стабильности при 80°С

Наименование исходного сырья и материалов	Ед. изм.	Марки		
		15-15-15		15-08-16
		Состав 1	Состав 2	
1. Калий хлористый мелкий 95%	кг	250	250	250
2. Аммофос (12-52)	кг	289	–	–
3. Сульфат аммония (21)	кг	368	50	385
4. Карбамид	кг	93	200	98
5. Суперфосфат аммонизированный	кг	–	500	267
6. Потеря массы	%	0,74	5,03	1,36



Рентгенограмма комплексного удобрения 15-15-15 (состав 1)

Таблица 5

Содержание форм P_2O_5 в разработанных марках удобрений

Марка	Содержание P_2O_5 , %		
	$P_2O_{5\text{общ}}$	$P_2O_{5\text{усв}}$	$P_2O_{5\text{вод}}$
15-15-15 (состав 1)	14,86	14,44	13,99
15-8-16	8,19	7,52	7,45

Заключение. Обобщение и анализ экспериментальных данных позволили установить, что при нагревании NPK-удобрений в интервале температур 60–100°C на основе шихты, включающей диаммонийфосфат, происходит выделение аммиака, что обусловлено как термической неустойчивостью диаммонийфосфата как сырьевого компонента, так и его взаимодействием с карбамидом с образованием NH_3 . При увеличении соотношения карбамид : диаммонийфосфат

в удобрении количество образующегося аммиака растет.

Разработан состав шихты, включающий сырьевые компоненты, производимые в Республике Беларусь, для получения NPK-удобрений марок 15-15-15, 15-08-15, которые отличаются термической стабильностью при сушке, что позволяет их рекомендовать для производства на ОАО «Беларуськалий». Данное удобрение на основе разработанного состава является водорастворимым.

Список литературы

1. Лапа В. В. Плодородие почв и применение удобрений как основа устойчивого развития аграрной отрасли Республики Беларусь // Проблемы управления. 2007. № 4 (25). С. 43–48.
2. Разработка, производство и применение комплексных удобрений в сельском хозяйстве Республики Беларусь / Г. В. Пироговская [и др.] // Почвоведение и агрохимия. 2018. № 1 (60). С. 87–108.
3. Дохолова А. Н. Производство и применение фосфатов аммония. М.: Химия, 1986. 345 с.
4. Соколовский А. А., Унаняц Т. П. Краткий справочник по минеральным удобрениям. М.: Химия, 1977. 376 с.
5. Борисов В. М., Ажикина Ю. В., Гальцев А. В. Физико-химические основы получения сложных фосфорсодержащих удобрений: справ. пособие. М.: Химия, 1983. 141 с.
6. Шпунт С. Я., Борисов В. М., Гусева З. И. Исследование растворимости и устойчивости фосфатов аммония и хлоридов калия и мочевины в процессе получения карбоаммофоски // Труды НИУИФА. 1973. Вып. 221. С. 26–34.
7. Горбовский К. Г. Получение и свойства карбамидсодержащих NPK-удобрений из различных видов фосфатного сырья: дис. ... канд. техн. наук. М., 2014. 188 л.

8. Дормешкин О. Б. Особенности химических превращений, протекающих на стадии гранулирования и сушки комплексных удобрений в присутствии KCl // Труды БГТУ. 2016. № 3 (185): Химия и технология неорган. в-в. С. 54–59.

9. Норов А. М. Разработка технологии ДАФ из неконцентрированной фосфорной кислоты с использованием барабанного гранулятора-сушилки: дис. ... канд. техн. наук. М., 2004. 130 л.

10. Малоотходная технология получения новых видов серосодержащих комплексных NPKS удобрений / О. Б. Дормешкин [и др.] // Труды БГТУ, Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. 2007. Вып. XV. С. 3–8.

References

1. Lapa V. V. Soil fertility and the use of fertilizers as the basis for sustainable development of the agricultural sector of the Republic of Belarus. *Problemy upravleniya* [Problems of management], 2007, no. 4 (25), pp. 43–48 (In Russian).

2. Pirogovskaya G. V., Lapa V. V., Chernyakov D. V., Ermakov N. N. Development, production and application of complex fertilizers in agriculture of the Republic of Belarus. *Pochvovedeniye i agrokhimiya* [Soil science and agrochemistry], 2018, no. 1 (60), pp. 87–108 (In Russian).

3. Dokholova A. N. *Proizvodstvo i primeneniye fosfatov ammoniya* [Production and application of ammonium phosphates]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 345 p. (In Russian).

4. Sokolovsky A. A. *Kratkiy spravochnik po mineralnym udobreniyam* [A short guide to mineral fertilizers]. Moscow, Khimiya Publ., 1977. 376 p. (In Russian).

5. Borisov V. M. *Fiziko-khimicheskiye osnovy polucheniya slozhnykh fosforsoderzhashchikh udobreniy: spravochnoye posobiye* [Physico-chemical bases for obtaining complex phosphorus-containing fertilizers: a reference manual]. Moscow, Khimiya Publ., 1983. 141 p. (In Russian).

6. Shpunt S. Ya., Borisov V. M., Guseva Z. I. Investigation of solubility and stability of ammonium phosphates and potassium and urea chlorides in the process of obtaining carbonic acid. *Trudy NIUIFA* [Proceedings of Scientific Research Institute for Fertilizers and Insectofungicides], 1973, issue 221, pp. 26–34 (In Russian).

7. Gorbovsky K. G. *Polucheniye i svoystva karbamidsoderzhashchikh NPK-udobreniy iz razlichnykh vidov fosfatnogo syr'ya. Dissertatsiya kandidata tekhnicheskikh nauk* [Preparation and properties of carbamide-containing NPK fertilizers from various types of phosphate raw materials. Dissertation PhD (Engineering)]. Moscow, 2014. 188 p. (In Russian).

8. Dormeshkin O. B. Features of chemical transformations occurring at the stage of granulation and drying of complex fertilizers in the presence of KCl. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 54–59 (In Russian).

9. Norov A. M. *Razrabotka tekhnologii DAF iz nekonsentrirovannoy fosfornoj kisloty s ispol'zovaniyem barabannogo granulyatora-sushilki. Dissertatsiya kandidata tekhnicheskikh nauk* [Development of DAP technology from non-concentrated phosphoric acid using a drum granulator dryer. Dissertation PhD (Engineering)]. Moscow, 2004. 130 p. (In Russian).

10. Dormeshkin O. B., Vorobyov N. I., Cherches G. H., Gavrilyuk A. N. Low-technology for producing new types of sulfur-containing complex NPKS fertilizers. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series III, Chemistry and Technology of Inorganic Substances, 2007, issue XV, pp. 3–8 (In Russian).

Информация об авторах

Носко Елена Владимировна – ведущий инженер химико-технологического отдела. ОАО «Белгорхимпром» (220029, г. Минск, ул. Киселева, 26а, Республика Беларусь). E-mail: enosko@bmci.by

Ещенко Людмила Семеновна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: yeshchanko@belstu.by

Information about the authors

Nosko Elena Vladimirovna – leading engineer of the Chemical Technology Department. JSC “Belgorkhimprom” (26a, Kiselyova str., 220029, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: enosko@bmci.by

Eshchenko Lyudmila Semyonovna – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yeshchanko@belstu.by

Поступила 25.05.2024