

УДК 622.363.2

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ДЛЯ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ

д-р техн. наук, доц. В.Я. ЩЕРБА

(ЗАО «Солигорский Институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством»)

Рассматривается актуальная проблема снижения пылимости и слеживаемости получаемых калийных удобрений путем создания и применения эффективных композиционных материалов. Предлагается в качестве антислеживающих, пылеподавляющих и флотационных реагентов использовать продукты переработки нефти и их композиций. В основу исследований был заложен новый подход к использованию гидрофобных соединений. Разработаны технология и режимы обработки этими реагентами гранул хлорида калия. Проведенные исследования показали, что снижение пылимости и слеживаемости калийных удобрений обеспечивается при меньшем удельном расходе соответствующих материалов по сравнению с применяемой технологией, что имеет важное экономическое значение.

Введение. Современные требования к качеству удобрений предусматривают наряду с другими свойствами их низкую пылимость, высокие влагостойкость и антислеживаемость, обеспечивающие экологические нормы при транспортировании, складировании и использовании. В производстве минеральных удобрений в качестве антислеживающих, пылеподавляющих и флотационных реагентов уже в течение нескольких десятилетий используют поверхностно-активные вещества (ПАВ). Изучается действие различных ПАВ и их смесей при гранулировании удобрений, исследуются различные факторы, влияющие на влагостойкость и физические свойства удобрений. Например, в работах ВНИИ галургии рассмотрены конкретные способы повышения влагостойкости гранул хлорида калия – это снижение пористости материала, омасливание продукта, обработка поверхности гранул некоторыми композициями ПАВ. Предложены для обработки горячих гранул аммонийные соли сильных минеральных кислот.

Наибольшее распространение для устранения слеживаемости калийных удобрений получили соли первичных алифатических аминов [1]. Механизм снижения слеживаемости минеральных удобрений при использовании аминов заключается в формировании гидрофобного покрытия на поверхности частиц, что улучшает водоотталкивающие характеристики; сокращении капиллярного прилипания и точек контакта между частицами; предотвращении зародышеобразования кристаллов.

Изучение физико-химических и механических свойств гранулированных калийных удобрений (влагопоглощение, гидрофобность, динамическая прочность) и их зависимость от концентрации добавок высших алифатических аминов и их солей позволило установить, что в течение определенного времени такие добавки уменьшают водопоглощение и способствуют повышению гидрофобизации и динамической прочности калийных удобрений аминов [2]. Однако по истечении этого времени происходит разрушение гранул удобрения и повышение водопоглощения в условиях перепада температур и высокой относительной влажности воздуха.

В качестве катионных ПАВ также используют диамины индивидуально либо с добавками алифатических кислот, полиэтиленгликоли, четвертичные амины и оксиэтилированные жирные кислоты, оксиэтилированный моноамин. Для устранения слеживаемости рекомендуется использовать вторичные амины, производные триазина и алкилморфолины. Как недостаток отмечается их повышенный расход и более низкий модифицирующий эффект по сравнению с алифатическими аминами.

Из анионных ПАВ для устранения слеживаемости используют: первичные алкилсульфаты, алкилсульфонаты, нефтяные сульфокислоты, алкилароматические сульфонаты, натриевую соль сульфоянтарной кислоты, сульфаминовую кислоту. Для повышения эффективности алкиларилсульфонатов добавляют соли фосфорной кислоты. Алкиларилсульфонаты гидрофобизируют поверхность частиц удобрения и уменьшают предел прочности связи между частицами. В качестве кондиционирующей добавки для уменьшения слеживаемости калийных удобрений были опробованы соли алкилбензолсульфокислоты при расходе от 200 до 300 г на 1 т готового продукта. Модификатор наносится на охлажденные калийные удобрения. Алкилсульфаты натрия и карбоновой кислоты обладают примерно одинаковым с алифатическими аминами антислеживающим действием, но значительно меньшим модифицирующим эффектом.

Применение в качестве гидрофобизатора продукта обработки нефтяных углеводородов. При кондиционировании минеральных удобрений «контакта Петрова» в качестве гидрофобизатора применяют продукт обработки нефтяных углеводородов серной кислотой с последующей нейтрализацией аммиаком и карбонатом, оксидом или гидроксидом цинка, которые наносят на поверхность гранул удобрения

в количестве 0,03...0,08 %. Такая обработка позволяет повысить водостойкость удобрения. Применяют также смеси нефтяных остатков и композиции ПАВ, состоящие из алкилсульфонатов и бензолсульфонатов натрия, оксиэтилированных высших жирных спиртов для кондиционирования удобрений. Соотношение – нефтяные остатки: ПАВ = 1:(0,05...0,1), количество смеси – 0,02...0,5 % от массы удобрения.

Для снижения пылимости мелкозернистого хлорида калия можно использовать смесь нафтеновых кислот с нефтепродуктами, амины в смеси с жирами, восками и анионными ПАВ [3], обработку в пульпе минеральных частиц нефтепродуктами в смеси с флотационными реагентами, обезвоженный вакуумный газойль [4]. Основными недостатками известных способов подавления пылимости минеральных удобрений являются отсутствие производства этих реагентов в Республике Беларусь, их высокая стоимость и дефицитность, а также технологические трудности реализации этих способов.

В настоящее время в ОАО «Беларуськалий» в качестве пылеподавателя мелкозернистого и гранулированного хлорида калия используется полиэтиленгликоль (ПЭГ-400) импортного производства в виде 50 %-ного водного раствора. Обработка полиэтиленгликолем производится в смесителе перед складированием КС1. Для устранения эффекта вторичной пылимости КС1 перед погрузкой в железнодорожные вагоны еще раз обрабатывается полиэтиленгликолем. На третьей СОФ он обрабатывается пылеподавателем в количестве 0,25...0,3 %, что обеспечивает получение кондиционного продукта. На первой и второй СОФ в качестве пылеподавателей наряду с ПЭГ применяются водные эмульсии солянокислых аминов с углеводородами (слоп-вокс, вакуумный газойль).

Механизм действия применяемых пылеподавателей обусловлен смачиванием поверхности частиц КС1 и образованием жидкостных контактов между ними, приводящих к агрегации мелкодисперсных частиц в более крупные. Ни один из существующих пылеподавателей не отвечает современным требованиям к качеству удобрений, в связи с чем необходимо проведение исследований по разработке новых эффективных пылеподавателей КС1 и определение оптимальных условий их применения.

Исследования по разработке пылеподавателя для флотационного мелкозернистого хлорида калия базировались на анализе процессов в дисперсиях удобрений. Эффективность пылеподавателей зависит от величины сил адгезии между пылеподавателем и поверхностью частиц КС1 (работа адгезии), а также от величины сил когезии между молекулами пылеподавателя при сохранении основных физико-механических свойств удобрений (влагопоглощение, слеживаемость, прочность и др.). При недостаточно больших силах адгезии пылеподавателя к поверхности частиц и сил его когезии жидкостные контакты между частицами недостаточно прочны для образования агрегатов пылеобразных частиц, а образовавшиеся агрегаты легко разрушаются уже при слабом механической воздействию. При высоких значениях этих сил вместе с образованием агрегатов частиц будет образовываться сплошная объемная структура в складированном массиве хлорида калия с потерей его текучести (сыпучести). Степень агрегации мелкодисперсных частиц зависит от величины удельного расхода применяемого пылеподавателя, оптимальное значение которого определяется опытным путем. Эталоном эффективного пылеподавателя был принят ПЭГ-400 импортного производства.

В основу исследований был заложен новый подход к использованию гидрофобных соединений. Исследования свойств выпускаемых в Республике Беларусь индивидуальных аполярных соединений показывают, что по величинам вязкости углеводородов, характеризующей когезионные силы и работы адгезии, наиболее перспективны в качестве пылеподавателя пластификатор нефтяной (масло ПН-6), ЭФОМ. Для сравнения были использованы ряд гидрофильных (полиэтиленгликоль ПЭГ-400, эмульсия змульсола ЭМ-1, водный раствор оксаля) и гидрофобных соединений (индустриальные масла И-20А, И-30А, И-40А, И-50А, низкомолекулярный полиэтилен, хлорпарафин, петролатум, гач, нейтральное и рапсовое масла).

Результаты проведенных исследований показали, что с увеличением удельного расхода эмульсола ЭМ-1 (смесь минерального масла И-40А, талового масла, триэтаноламина и др.) наблюдается некоторое снижение пылимости хлорида калия. Однако снижение существенно ниже по сравнению с использованием ПЭГ.

При индивидуальном применении оксаля (побочный продукт производства диметилдиоксана) его пылеподавающее действие на мелкодисперсный КС1 несколько ниже по сравнению с ПЭГ. Эффективность пылеподавления совместных водных растворов оксаля и ПЭГ зависит от массового соотношения компонентов и возрастает с увеличением доли ПЭГ в растворе. При массовом соотношении оксаля к ПЭГ, равном 1:3, она практически одинакова с индивидуальным применением ПЭГ. Недостатками этого композиционного пылеподавателя являются относительно невысокая температура вспышки оксаля (90 °С), повышенная гигроскопичность при оптимальных расходах, высокая стоимость и отсутствие производства в Республике Беларусь.

В таблице 1 представлены результаты исследований влияния масел различных марок производства ПО «Нафтан» и смеси индустриального масла И-40А с амином (Флотигам) на пылимость мелкозернистого КС1. Индустриальные масла с низкой вязкостью по сравнению с ПЭГ при исследованных удель-

ных расходах обладают относительно невысоким пылеподавляющим действием на мелкодисперсный хлорид калия. С повышением вязкости промышленных масел их эффективность пылеподавляющего действия заметно повышается. Однако даже масло И-50А при максимальном удельном расходе 0,6 % не обеспечивает регламентного показателя (200 г/т) по пылимости.

Таблица 1

Влияние масел на пылимость мелкозернистого КСІ СОФ 3 РУ, г/т

Пылеподаватель	Расход пылеподавателя, %					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
ПЭГ	3200	3030	1040	206	104	57
И-20А	4200	4107	3340	2014	1800	1504
И-30А	4210	3890	3160	1812	610	605
И-40А	4030	2820	2450	1070	630	584
И-50А	3960	2660	1780	830	680	507
И-40А + Флотигам (30 : 1)	3700	2550	1540	870	480	386
И-40А + Флотигам (20 : 1)	3830	2280	1160	520	360	267

Примечание: пылимость необработанного хлорида калия 45 кг пыли/т КСІ.

Смеси промышленного масла И-40А с амином более эффективны по сравнению с индивидуальным применением промышленного масла и при удельном расходе смеси с массовым соотношением 20:1, равном 0,6 %, пылимость составила 267 г/т, что приближается к регламентному показателю, но вместе с тем ниже показателей, достигаемых при использовании ПЭГ. При охлаждении этой смеси ниже 50 °С происходит ее расслоение на амин и промышленное масло, что может вызвать осложнения в технологическом процессе пылеподавления.

Результаты исследований по влиянию углеводов и масел (табл. 2) показывают, что нейтральное и рапсовое масла оказывают на мелкозернистый КСІ лишь незначительное пылеподавляющее действие. Хлорпарафин, петролатум, гач и талловое масло уменьшают пылимость КСІ в большей степени, но их пылеподавляющее действие значительно ниже, чем полиэтиленгликоля. Из вышеперечисленных пылеподавателей лишь низкомолекулярный полиэтилен по эффективности пылеподавления не уступает полиэтиленгликолю. Вместе с тем непостоянство свойств, высокие температуры плавления (55...90 °С), высокая вязкость и необходимость интенсивного перемешивания с КСІ могут вызвать значительные затруднения при промышленном использовании этого пылеподавателя.

Таблица 2

Влияние углеводов и масел на пылимость хлорида калия, г/т

Пылеподаватель	Расход пылеподавателя, %					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
ПЭГ	3200	3030	1040	206	104	57
Хлорпарафин	3780	3450	2810	1990	820	762
Петролатум	3920	3270	3140	2460	1100	971
Гач	3730	3010	2630	2100	950	570
НМПЭ	3300	1980	906	220	109	20
Нейтральное масло	4170	3840	3230	2860	2710	2504
Рапсовое масло	4250	4050	3700	3208	3020	2610

Примечание: содержание пыли в необработанном образце составляет 4,5 %.

Результаты исследований влияния ПН-6 – продукта на основе алифатических и ароматических углеводов с небольшим количеством азотсодержащих соединений (сложные амины) – и его смесей с амином Флотигам на пылимость мелкозернистого КСІ (табл. 3) показали, что при удельном расходе пластификатора 0,6 % пылимость хлорида калия снизилась до 209 г/т, а при расходе ПЭГ 0,4 % она составила 206 г/т, т.е. коэффициент замены ПЭГ пластификатором приблизительно равен 1,5. Введение в состав пластификатора амина при массовом соотношении (60...20):1 повышает эффективность пылеподавателя, и коэффициент замены им ПЭГ становится равным 1. Пластификатор и его смеси с амином при температурах 70...90 °С имеют значительную вязкость, в связи с чем положительные результаты достигаются лишь при его интенсивном перемешивании с КСІ. Введение амина в состав пылеподавателя улучшает смачиваемость пылеобразных частиц хлорида калия, вследствие чего его эффективность повышается.

Таблица 3

Влияние пластификатора нефтяного ПН-6 и его смесей с амином на пылимость мелкозернистого хлорида калия, г/т

Пылеподаватель	Расход пылеподавателя, %					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
ПЭГ	3200	3030	1040	206	104	57
ПН-6	3760	3180	1550	401	348	203
ПН-6 : Флотигам (60 : 1)	3840	2870	1030	236	97	44
ПН-6 : Флотигам (30 : 1)	3880	2680	1050	203	82	41
ПН-6 : Флотигам (20 : 1)	3660	2790	1090	209	89	45

Примечание: содержание пыли в необработанном образце составляет 4,5 %.

Близкие по показателям результаты получаются при использовании в качестве пылеподавателя экстракта фенольной очистки масел и его смесей с амином (табл. 4). При удельном расходе ЭФОМ 0,6 % пылимость хлорида калия составила 219 г/т, что практически равно пылимости при использовании ПЭГ в количестве 0,4 %. Эффективность ЭФОМ при использовании в качестве пылеподавателя несколько ниже нефтяного пластификатора, но это компенсируется его более низкой стоимостью и вязкостью. Введение в состав ЭФОМ амина в массовом соотношении (60...20) : 1 снижает коэффициент замены им ПЭГ, он составляет при этом примерно 1,2...1,5. Эффективное применение ЭФОМ требует интенсивного перемешивания его с мелкозернистым КСІ.

Таким образом, масло ПН-6 и ЭФОМ являются эффективными пылеподавателями и позволяют заменить ПЭГ при производстве непылящего мелкозернистого хлорида калия.

Таблица 4

Влияние ЭФОМ и его смесей с амином на пылимость мелкозернистого КСІ

Пылеподаватель	Расход пылеподавателя, %					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
ПЭГ	3200	3030	1040	206	104	57
ЭФОМ	4040	3720	2810	936	444	219
ЭФОМ : Флотигам (60:1)	4120	3850	2560	820	301	186
ЭФОМ : Флотигам (30:1)	4050	3300	1310	850	266	104
ЭФОМ : Флотигам (20:1)	3980	3040	1270	565	201	95

Примечание: содержание пыли в необработанном образце составляет 4,5 %.

Результаты промышленных испытаний экстракта фенольной очистки масел в качестве пылеподавателя мелкозернистого хлорида калия на СОФ 3 РУ ОАО «Беларуськалий». На СОФ 3 РУ ОАО «Беларуськалий» были проведены промышленные испытания экстракта фенольной очистки масел (экстракта нефтяного) в качестве пылеподавателя агломерированного мелкозернистого хлорида калия. Была наработана опытная партия продукта в количестве 2500 т. В процессе испытаний удельный расход экстракта фенольной очистки масел варьировался в пределах от 0,14 до 0,36 % и в среднем составил 0,16 %. Температура ЭФОМ, подаваемого на обработку КСІ, была равна 40...50 °С.

Пылимость при наработке продукта изменялась в зависимости от удельного расхода реагента от 153 до 28 г/т, что указывает на возможность ее регулирования в широких пределах.

Наработанная опытная партия КСІ была отгружена потребителю с контролем по пылимости и текучести. Во всех отобранных пробах текучесть соответствовала норме или превышала допустимую величину, а пылимость не превышала показателя 78 г/т.

В связи с неравномерностью подачи ЭФОМ в процессе из-за забивания распыляющей форсунки в ночную смену, связанного с низкой температурой реагента, а также образованием вторичной пылимости за счет разрушения агломератов при механических воздействиях, было рекомендовано повысить температуру ЭФОМ до 60 °С при обработке хлорида калия и обеспечить, как и при использовании ПЭГ в качестве пылеподавателя, дополнительную обработку реагентом ЭФОМ хлорида калия при его погрузке в железнодорожные вагоны.

Последующие промышленные испытания ЭФОМ в качестве пылеподавателя на СОФ 3 РУ подтвердили высокую эффективность разработанного пылеподавателя. Реагент внедрен в производство и

работает до настоящего времени. Его использование позволяет полностью заменить импортный ПЭГ в качестве пылеподавателя мелкозернистого КСІ. Удельный расход ЭФОМ в процессе испытаний оказался близким к удельному расходу ПЭГ.

Результаты промышленных испытаний технологии кондиционирования мелкозернистого хлорида калия эмульсиями. По результатам проведенных исследований и промышленных испытаний эмульсии (вакуумный газойль и ЭФОМ) с эмульгаторами (основание амина Флотигам и солянокислый амин) предложены для использования в качестве пылеподавателей-антислеживателей мелкозернистого хлорида калия. По эффективности пылеподавляющего действия эти эмульсии превосходят применяемые ныне реагенты. Эмульсии готовят путем введения расчетного количества экстракта в 5 %-ный водный раствор солянокислого амина при температуре 70 ± 5 °С и дальнейшего перемешивания в реактнтном чане до образования однородной консистенции. Массовое соотношение вакуумного газойля или экстракта фенольной очистки масел к солянокислому амину равно 10 : 1, удельный расход по активным компонентам – 0,08...0,12 %, температура эмульсии – 60...80 °С. При температуре эмульсии ниже 50 °С происходит расслоение и резкое ухудшение пылеподавляющего и антислеживающего действия.

Они внедрены на первом и втором РУ ОАО «Беларуськалий» в качестве пылеподавателей-антислеживателей мелкозернистого хлорида калия.

Заключение. Проведенное исследование показало, что гранулы перед складированием для повышения влагостойкости, снижения пылимости и слеживаемости целесообразно обрабатывать аминогазойлевой смесью (0,005...0,01 % амина, 0,2...0,25 % вакуумного газойля), а перед погрузкой со склада в железнодорожный или морской транспорт проводить дополнительную обработку индустриальными маслами И-20А и др., вакуумным газойлем в количестве 0,1...0,2 % и более (в зависимости от исходной пылимости гранул). По результатам испытаний разработаны технология и режимы обработки гранул для каждой СОФ ОАО «Беларуськалий» в отдельности, которые внедрены в производство и работают до настоящего времени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кувшинников, И.М. Минеральные удобрения и соли. Свойства и способы их улучшения / И.М. Кувшинников. – М.: Химия, 1987. – 256 с.
2. Влияние поверхностно-активных модификаторов (алифатических аминов и их солей) на физико-химические свойства гранулированных удобрений / Э.Ф. Коршук [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1999, Т. 72. – № 4. – С. 559 – 563.
3. Влияние природы модификаторов на физико-механические свойства калийных удобрений / Н.П. Крутько [и др.] // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1994. – № 1. – С. 84 – 88.
4. Орлова, Р.П. Исследование физико-химических свойств некоторых оксиэтилированных соединений при флотации руд / Р.П. Орлова. – М.: Химия, 1974. – 138 с.

Поступила 05.02.2013

APPLICATION OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON THE PRODUCT OF PETROLEUM HYDROCARBONS' PROCESSING FOR CONDITIONING OF POTASH FERTILIZERS

V. SCHERBA

An urgent issue of decreasing of dust and blocking property of produced potash fertilizers by creation and application of effective composite materials is considered. It is suggested to use oil refining products and their mixtures as anticaking, dust suppressing and flotation reagents while mineral fertilizers producing. The basis of researches forms new approach to the use of hydrophobic compounds. Technology and treatment modes of potassium chloride granules with these reagents were developed. Research showed, that decrease of dust and blocking property of potash fertilizers is provided at less specific consumption of corresponding materials compared to the technology in use, which has economic significance.