УДК 631.83

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ*

Г. П. ФЕДУЛОВА,
зав. лабораторией испытаний и стандартизации продукции, Galina.Fedulova@uralkali.com

С. В. БУКША,
зав. сектором стандартизации

М. Д. РОГОЗИН,
ведущий инженер

К. О. БЕЛЯКОВА,
инженер

Филиал АО «ВНИИ Галургии» в Санкт-Петербурге, Россия

Приведены результаты исследования действия различных модифицирующих добавок для обработки хлористого калия, улучшающих его физико-механические свойства и повышающих эффективность его применения в качестве удобрения.

Ключевые слова: *удобрение, хлористый калий, физико-механические свойства, пылимость, слеживаемость, пылеподавители, антислеживатели.*

DOI: *10.17580/gzh.2021.04.10*

Введение

Требования внутреннего и международного рынка удобрений предопределяют поставки калийных удобрений с содержанием хлористого калия не менее 95 % и с определенными физико-механическими свойствами. Применяемые в настоящее время технологии флотационного и галургического производства калийных удобрений обеспечивают требуемое содержание хлористого калия в готовой продукции. В связи с этим особое внимание уделяется обеспечению требуемых физико-механических свойств калийных удобрений, особенно при поставке их на экспорт в условиях высокой конкуренции на международном рынке.

Для снижения слеживаемости и пылимости хлористый калий после сушки обрабатывают реагентами-антислеживателями и пылеподавителями. Применение данных реагентов уменьшает смачиваемость поверхности хлористого калия, предотвращая его слеживаемость, улучшает сыпучесть мелкозернистого материала, уменьшает пылимость мелкозернистого и гранулированного хлористого калия, снижает влагопоглощение и способствует сохранению прочностных свойств гранулированного продукта при хранении и транспортировании [1–3]. Пылимость удобрений является важной характеристикой для обеспечения санитарных условий складирования и транспортирования калийных удобрений, а также при оценке потребителем качества поставляемой продукции.

Российская компания ПАО «Уралкалий» является одним из крупнейших производителей калийных удобрений (около 20 % мирового рынка). Реализацию продукции компания осуществляет во многие страны мира, транспортируя ее главным образом железнодорожным и морским транспортом.

Во «ВНИИ Галургии» проводят комплекс исследований по изучению различных факторов, влияющих на физико-механические свойства калийных удобрений. Исследуют антислеживающее и пылеподавляющее действие различных модифицирующих регентов [4–6], а также выполняют мониторинг качества удобрений, отгружаемых ПАО «Уралкалий» через АО «Балтийский Балкерный Терминал» (ББТ).

Объекты и методы исследования

Объектом исследований является мелкозернистый и гранулированный флотационный хлористый калий. Мелкозернистый хлористый калий имеет крупность –1,6+0 мм. Гранулированный хлористый калий в основном представлен гранулами крупностью –4+2 мм неправильной формы.

Физико-механические свойства удобрений определяют по следующим основным показателям:

- слеживаемость;
- пылимость;
- сыпучесть;
- влажность;
- влагопоглощение;
- гранулометрический состав;
- содержание органических примесей и реагентов-модификаторов.

Слеживаемость мелкозернистого KCl определяют экспресс-методом [7]. Показателем слеживаемости является скорость сверления образца (с/мм).

Оценку ***пылимости мелкозернистого и гранулированного хлористого калия*** осуществляют с использованием разработанного в институте прибора ПКПГ в комплексе с ротационной установкой для отбора воздуха, а также на анализаторе пылесодержания DustMon RD 100 (**рис. 1**).

Сыпучесть удобрений оценивают по времени истечения пробы материала из конусной воронки ЛОВ.

Оценку ***прочности гранулированного хлористого калия*** выполняют по следующим показателям:

*В работе принимали участие зам. технического директора по процессам обогащения, канд. техн. наук С. Н. Алиферова и начальник отдела технического контроля Ю. И. Москвичева (ПАО «Уралкалий»).

Рис. 1. Анализатор пылесодержания DustMon RD 100

Рис. 2. Анализатор статической прочности гранул ACAR

Рис. 3. Воздушно-ситовой просеиватель Hosokawa-Alpine 200 LS

- динамическая прочность, характеризующая прочность гранул при механическом перемешивании – на приборе ПКПГ;
- статическая прочность единичных гранул, характеризующая объемные свойства гранул – на автоматическом приборе ACAR (**рис. 2**) и приборе ИПГ;
- истираемость, определяющая состояние поверхности гранул – на приборе ПКПГ.

Для повышения точности и воспроизводимости определения прочности гранул исследования проводят на фракции крупностью –2,8+2,5 мм.

Гранулометрический состав гранулированного хлористого калия характеризуется такими параметрами, как индекс однородности (ИО), основное размерное число (ОРЧ) и зависит от статической прочности единичных гранул.

Индекс однородности представляет собой отношение размеров «малых» и «больших» частиц в продукте, умноженное на 100. Обычно ИО имеет значение около 50, т. е. «малые» частицы обладают размером, равным половине размера «больших» частиц, содержащихся в пробе; ИО = $S/L \cdot 100$, где S – размер «малых» частиц; L – размер «больших» частиц.

Основное размерное число – это тот размер частицы, который делит всю массу частиц на две половины, в одной из которых находятся все частицы большего размера, а в другой – все частицы меньшего размера. Распределение частиц по размеру (гранулометрический состав) представляют в виде графика и выражают в кумулятивных процентах – через массу и размер частиц.

Гранулометрический состав мелкозернистого и гранулированного материала определяют на ситовом вибрационном анализаторе AS 200. Содержание тонкодисперсных фракций (менее 0,1; 0,063; 0,045 мм) определяют на воздушно-ситовом просеивателе Hosokawa-Alpine 200 LS (**рис. 3**). Дополнительно на лабораторном микроскопе ЛОМО фиксируют форму и внешний вид единичных гранул.

Влажность гранулированного продукта определяют в соответствии с ГОСТом [8].

Помимо физико-механических характеристик, оценивают наличие органических примесей в хлористом калии, что обусловлено технологией его производства и обработкой реагентами перед складированием.

Содержание органических примесей в калийных удобрениях устанавливают на основании ГОСТа [9].

Результаты исследований

Исследование слеживаемости мелкозернистого хлористого калия

Антислеживатели являются важным компонентом в производстве минеральных удобрений. Их основная задача – снизить слеживаемость и повысить прочность и рассыпчатость гранул, тем самым улучшить их товарно-потребительские характеристики.

Антислеживатели состоят из смеси твердых парафинов, жидких синтетических гидрофобизаторов, узких фракций минеральных масел, жирных кислот и синтетических поверхностно-активных веществ [10, 11]. Благодаря использованию антислежавающих реагентов можно снизить показатель слеживаемости от 3 до 0,6 с/мм.

Исследование пылимости мелкозернистого хлористого калия

Крупность флотационного хлористого калия, получаемого на фабриках ПАО «Уралкалий», составляет –1,6+0 мм. Для оценки влияния гранулометрического состава флотационного хлористого калия на пылимость готовой продукции были проведены исследования пылимости отдельных его фракций. Результаты представлены ниже.

Результаты исследований показали, что наибольшей пылимостью характеризуются фракции крупностью менее 50–60 мкм. Уменьшение пылимости калийных удобрений может

Таблица 1. Сравнительные характеристики реагентов-пылеподавителей

Показатель	Реагент № 1	Реагент № 2	Реагент № 3
Вязкость кинематическая при 40 °С, мм^2/с	51–75	90–110	30–40 при 100 °С
Плотность при 20 °С, кг/м^3, не более	882,4	910	950–980
Температура застывания, °С, не выше	–15	–15	–36
Температура вспышки (в открытом тигле), °С, не ниже	234	225	230

быть достигнуто путем отделения тонкодисперсных фракций методом пневмосепарации или обработкой специальными реагентами. Применение пневмосепарции требует больших энергозатрат и сложной системы очистки отходящих газов. Более перспективным является метод обработки калийных удобрений специальными органическими реагентами, закрепляющими пылевые частицы на поверхности соляных минералов. По полученным данным, в наибольшей степени органические реагенты закрепляются на фракции крупностью менее 200 мкм.

Гранулометрический состав и пылимость мелкозернистого KCl различной крупности

Фракции, мм	*Пылимость, мг/кг*
–1,600+0,100	*33*
–0,100+0,063	*109*
–0,050+0,000	*1399*
–0,063+0,000	*1481*
–0,100+0,000	*1590*

Пылимость мелкозернистого хлористого калия после обработки реагентами-пылеподавителями уменьшается до 50 мг/кг.

Исследование эффективности действия модифицирующих реагентов на уменьшение пылимости гранулированного хлористого калия

Для улучшения физико-механических свойств гранулированного хлористого калия были испытаны реагенты различного состава. Испытания проводили на пробе гранулированного хлористого калия с содержанием влаги 0,01–0,3 %.

В **табл. 1** приведены сравнительные характеристики реагентов, испытуемых в качестве пылеподавителей.

Основными требованиями, предъявляемыми к физико-химическим свойствам используемых веществ, помимо технологических свойств, являются безопасность их использования для человека, а также высокая температура вспышки и низкая температура застывания (обусловлено требованиями пожарной безопасности и условиями использования реагентов).

Реагенты-пылеподавители, использованные для обработки гранулированного хлористого калия, относятся к продуктам нефтехимической переработки и близки по составу к нефтяным маслам различной степени дистилляции.

Для снижения вязкости и более равномерного распределения по поверхности гранулированного продукта реагенты-пылеподавители перед обработкой обычно подогревают до температуры 60–65 °С.

Таблица 2. Сравнительные характеристики гранулированного хлористого калия (фракция –2,8+2,5 мм)

Режим обработки	Статическая прочность единичных гранул, Н/гр	Массовая доля разрушенных гранул, %	Пылимость, мг/кг	Истираемость, %
Без обработки	53,43	22,67	29,7	7,7
Расход базовый				
Реагент № 1	55,98	20,31	4,9	6,0
Реагент № 2	60,63	16,62	3,9	5,7
Реагент № 3	60,39	11,29	4	7,1
Расход, увеличенный в 2 раза				
Реагент № 1	49,38	20,73	1,5	5,7
Реагент № 2	55,69	19,62	0,5	5,0
Реагент № 3	63,70	11,15	1,1	5,4

Разогрев и подачу осуществляют на оборудовании с замкнутым производственным циклом, исключающим утечки, сливы и выбросы компонентов в окружающую среду. Оптимальный расход реагента определяют при лабораторных и опытно-промышленных испытаниях, обычно он составляет 0,05–0,1 % массы хлористого калия.

В лаборатории гранулированный хлористый калий обрабатывали реагентами-пылеподавителями. В каждом полученном образце гранулированного хлористого калия определяли следующие качественные показатели:

- массовую долю воды по ГОСТ 20851.4–75 [8];
- статическую прочность для фракций от 2,5 до 2,8 мм [12];
- истираемость по ГОСТ 21560.3–82 [13];
- пылимость по СТО СПЭКС 001–98 [14];
- массовую долю разрушенных гранул.

Физико-механические показатели гранулированного хлористого калия СКРУ-2, обработанного реагентами-пылеподавителями, представлены в **табл. 2**.

Результаты проведенных исследований показали, что наилучшие качественные показатели у гранулированного хлористого калия обеспечены после его обработки реагентом № 3 с увеличенным расходом пылеподавителя. Пылимость снизилась на 96 %, доля разрушенных гранул на 51 %, истираемость на 30 %, а статическая прочность увеличена на 19 %. Разработаны рекомендации по проведению опытно-промышленных испытаний вышеназванных реагентов.

Выводы

1. Наибольшее влияние на пылимость и слеживаемость калийных удобрений оказывают содержащиеся в готовом хлористом калии тонкодисперсные фракции крупностью менее 50–60 мкм.

2. Преимущественная сорбция модифицирующих реагентов на тонкодисперсных фракциях калийных удобрений создает

условия для устранения пылимости удобрений путем обработки органическими модифицирующими добавками, без применения дорогостоящего процесса пневмосепарационного удаления пылевых фракций из готовой продукции.

3. Использование в качестве модифицирующей добавки реагента № 3 с кинематической вязкостью 30–40 мм²/с обеспечивает наибольшую эффективность устранения пылимости по сравнению с реагентами № 1 и 2.

Библиографический список

1. *Васильев А. М., Фролов В. В.* Усовершенствование методики определения гранулометрических характеристик мелкозернистых материалов на ситовых анализаторах различной конструкции // Обогащение руд. 2016. № 3. С. 41–46. DOI: 10.17580/or.2016.03.07
2. *Кувшинников И. М., Кондаков Д. Ф., Позднякова А. В.* Гранулирование хлорида калия в присутствии пластифицирующих и поверхностно-активных добавок // Химическая промышленность. 1996. Т. 73. № 1.
3. *Sioson A. S., Earvin Sy Choi A., de Luna M. D. G., Huang Y.-H., Lu M.-C.* Calcium carbonate granulation in a fluidized-bed reactor: Kinetic, parametric and granule characterization analyses // Chemical Engineering Journal. 2020. Vol. 382. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122879
4. *Шилов В. В., Нестерова С. Ю.* Верхнекамское месторождение калийно-магниевых солей как фактор динамичного развития Пермского региона // Экономика и предпринимательство. 2016. № 11-1(76). С. 1017–1022.
5. *Holliman N.* New study predicts anti-caking agents will remain a vital revenue pocket for fertilizer additives manufacturers // World Fertilizer. 2019. May.
6. *Jančaitienė K., Šlinkšienė R.* Influence of cellulose additive on the granulation process of potassium dihydrogen phosphate // Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly. 2020. Vol. 26. No. 4. P. 359–367.
7. *Lachance E. V., Abatzoglou N., Gosselin R., Duchesne C., Cournoyer A.* Potassium chloride caking tendency: A parametric study of cake break energy // Advanced Powder Technology. 2018. Vol. 29. Iss. 9. P. 2140–2152.
8. *Тетерина Н. Н., Сабиров Р. Х., Сквирский Л. Я., Кириченко Л. Н.* Технология флотационного обогащения калийных руд. – Пермь – Соликамск – Березники : ОГУП «Соликамская типография», 2002. – 484 с.
9. Значимые достижения в технологии флотации на машине Pneuflot фирмы MBE-CMT // Добывающая промышленность. 2017. № 2. С. 6–7.
8. ГОСТ 20851.4–75. Удобрения минеральные. Методы определения воды. – М. : ИПК Издательство стандартов, 2000. – 7 с.
9. ГОСТ 4568–95. Калий хлористый. Технические условия. – Минск : ИПК Издательство стандартов, 1996. – 16 с.
10. *Король А. Р., Лановецкий С. В., Косвинцев О. К.* Анализ способов регулирования качественных характеристик хлорида калия // Молодежная наука в развитии регионов : IX Всероссийская конф. – Березники, 2019. С. 234–239.
11. *Шломина Л. Ф., Дихтиевская Л. В., Шевчук В. В.* Кондиционирование мелкозернистого хлорида калия водными эмульсиями на основе нефтепродуктов // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. 2011. № 4. С. 95–99.
12. Анализаторы статической прочности гранул ACAR. URL: https://all-pribors.ru/opisanie/51298–12-acar-54477 (дата обращения: 19.12.2020).
13. ГОСТ 21560.3–82. Удобрения минеральные. Метод определения динамической прочности и истираемости (с изм. № 1, 2). – М., 2003. – 3 с.
14. СТО СПЭКС-001–98. Калий хлористый, поставляемый на экспорт. Технические условия. – Пермь : ОАО «ВНИИгалургии», 1998. ГЖ

«GORNYI ZHURNAL», 2021, № 4, pp. 69–72
DOI: 10.17580/gzh.2021.04.10

Improving the quality of potash fertilizers

Information about authors
G. P. Fedulova [1], Head of Product Testing and Standardization Laboratory, Galina.Fedulova@uralkali.com
S. V. Buksha [1], Head of Standardization Sector
M. D. Rogozin [1], Leading Engineer
K. O. Belyakova [1], Engineer
[1] Branch of "VNII Galurgii" JSC in Saint Petersburg

Abstract
Both domestic and international markets demand potash fertilizers with potassium chloride content not less than 95%, as well as with definite physical and mechanical properties. The flotation and halurgic methods of potassium chloride production ensure the required content of potassium chloride in the finished product. Thus far, the spotlight is on the wanted physical and mechanical properties of potash fertilizers, especially the export products under the conditions of high competition on the international market. The article presents the results of monitoring the physical and mechanical properties of fine-grained and granular potassium chloride exported by Uralkali. The factors that have the greatest impact on the commercial attractiveness of fertilizers to meet the international market demand are highlighted.
The article studies the influence of various modifiers aimed to improve the physical and mechanical properties of potassium chloride and the agrochemical technology of fertilizer application.
The quality of the final product should be closely related with the production technology of potassium chloride, its modification using different reagents, as well as with the conditions of haulage and warehousing of the finished product.
The authors sincerely appreciate participation of Deputy Chief Technical Officer, Candidate of Engineering Sciences S. N. Aliferova and Head of Technical Control Department Yu. I. Moskvicheva, Uralkali, in the studies.
Keywords: fertilizer, potassium chloride, physical and mechanical properties, dustiness, caking property, dust suppressors, anti-caking agents.

References

1. Vasilyev A. M., Frolov V. V. Improvement of fine-grained materials size distribution characteristics determination methods on testing sieves of different design. *Obogashchenie Rud*. 2016. No. 3. pp. 41–46. DOI: 10.17580/or.2016.03.07
2. Kuvshinnikov I. M., Kondakov D. F., Pozdnyakova A. V. Granulation of potassium chloride in the presence of plastifiers and surfactants. *Russian Chemical Industry*. 1996. Vol. 73, No. 1.
3. Sioson A. S., Earvin Sy Choi A., de Luna M. D. G., Huang Y.-H., Lu M.-C. Calcium carbonate granulation in a fluidized-bed reactor: Kinetic, parametric and granule characterization analyses. *Chemical Engineering Journal*. 2020. Vol. 382. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122879
4. Shilov V. V., Nesterova S. Yu. Verkhnekamskoye potassium and magnesium salts as a factor in the dynamic development of the Perm region. *Ekonomika i predprinimatelstvo*. 2016. No. 11-1(76). pp. 1017–1022.
5. Holliman N. New study predicts anti-caking agents will remain a vital revenue pocket for fertilizer additives manufacturers. *World Fertilizer*. 2019. May.
6. Jančaitienė K., Šlinkšienė R. Influence of cellulose additive on the granulation process of potassium dihydrogen phosphate. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*. 2020. Vol. 26, No. 4. pp. 359–367.
7. Lachance E. V., Abatzoglou N., Gosselin R., Duchesne C., Cournoyer A. Potassium chloride caking tendency: A parametric study of cake break energy. *Advanced Powder Technology*. 2018. Vol. 29, Iss. 9. pp. 2140–2152.
8. Teterina N. N., Sabirov R. Kh., Skvirskiy L. Ya., Kirichenko L. N. Technology of potash ore flotation. Perm – Solikamsk – Berezniki : OGUP Solikamskaya tipografiya, 2002. 484 p.
9. Significant advances in flotation technology on the MBE-CMT Pneuflot machine. *Dobyvayushchaya promyshlennost*. 2017. No. 2. pp. 6–7.
8. GOST 20851.4–75. Mineral fertilizers. Methods for determination of water. Moscow : IPK Izdatelstvo standartov, 2000. 7 p.
9. GOST 4568–95. Potassium chloride. Specifications. Minsk : IPK Izdatelstvo standartov, 1996. 16 p.
10. Korol A. R., Lanovetskiy S. V., Kosvintsev O. K. Analysis of potassium chloride quality control methods. *Youth Science in Regional Development : IX All-Russian Conference*. Berezniki, 2019. pp. 234–239.
11. Shlomina L. F., Dikhtievskaya L. V., Shevchuk V. V. Conditioning of fine-grained potassium chloride with the help water emulsions based on the oilproducts. *Izvestiya Natsionalnoy akademii nauk Belarusi. Seriya khimicheskikh nauk*. 2011. No. 4. pp. 95–99.
12. Analyzers for static strength of ACAR grains. Available at: https://all-pribors.ru/opisanie/51298-12-acar-54477 (accessed: 19.12.2020).
13. GOST 21560.3–82. Mineral fertilizers. Method for determination of dynamic strength and attrition (incl. Revisions 1, 2). Moscow, 2003. 3 p.
14. Specifications STO SPEKS-001-98. Exportable potassium chloride. Perm : VNII Galurgii JSC, 1998.