

УДК 661.5

DOI: 10.15587/2706-5448.2020.218492

ВДОСКОНАЛЕННЯ ПРОЦЕСУ ПІДВИЩЕННЯ ЯКОСТІ ГРАНУЛ КАРБАМІДУ

Демчук І. М.

Об'єктом дослідження є процес покращення якості гранул карбаміду шляхом поверхневої обробки. Предметом дослідження є фізико-хімічні властивості гранульованого карбаміду після поверхневої обробки новим композитом. Карбамід гранульований має широкий спектр використання, але в процесі зберігання та реалізації здатен злежуватися зі значною втратою його сипучості, статичної та динамічної міцності гранул. При транспортуванні на довгі дистанції дані явища викликають незручності вантажно-розвантажувальних робіт, а також впливають на якісну приналежність поставленого товару. Тому пошук методів підвищення його якості досі залишається важливим. В роботі розглянуті результати теоретичних досліджень шляхів поліпшення якості гранульованого карбаміду. Як правило, на більшості підприємств в плав карбаміду вводиться добавка – карбамід-формальдегідний концентрат, який сприяє утворенню ізометричних форм кристалів карбаміду та знижує швидкість росту граней з третім пінакоїдом. У зв'язку з токсичністю формальдегіду ринок збуту такого карбаміду обмежений. Представлені результати лабораторних випробувань поверхневої обробки карбаміду, що випускається шляхом прилювання без псевдожрідженого шару, новим композитом антизлежувача – гідролізованим розчином білкової сировини з сімейства фібрилярних білків з концентрацією білкової сировини 10 %. Основною метою поверхневої обробки гранул стало покращення якості карбаміду за рахунок використання нового композиту антизлежувача, що призводить до збільшення терміну зберігання без зміни фізико-хімічних властивостей та забезпечує умову екологічності. Як результат лабораторних досліджень – виявлено зниження показника вологопоглинання. Встановлено, що запропонований антизлежувач проявляє гідрофобілізуючу дію. Доведена ефективність кондиціонуючої дії запропонованого композиту, що полягає в досягненні фіксації на поверхні гранул добрива гідрофобного покриття природного походження і, як наслідок, зменшення відсотку злежуваності добрив. Також встановлено недоліки розробленого композиту, а саме: встановлено факт зниження статичної міцності гранул після обробки. Тому робота над вдосконаленням складу композиту буде продовжена.

Ключові слова: карбамід гранульований, добавки-модифікатори, композит антизлежувача, сипучість гранул, поверхнева обробка, вологопоглинання, статична міцність.

1. Вступ

Модифікування карбаміду шляхом введення в його сполуку добавок або покриття гранул різними речовинами має своєю метою підвищити ефективність його використання в землеробстві й тваринництві. У результаті застосування модифікаторів зберігається сипкість карбаміду при його транспортуванні, зберіганні й використанні, підвищується міцність гранул, уповільнюється гідроліз і нітрифікація в ґрунті, підвищується живильна цінність завдяки введенню додаткових живильних речовин, зокрема, мікроелементів.

Карбамід – добриво водорозчинне, тому здатне злежуватись (грудкуватись), а при тривалому зберіганні сечовина втрачає статичну та динамічну міцність, тому його зберігання є проблемою для деяких господарств.

Карбамід може втратити сипучість через утворення контактів зчеплення між частками. Розрізняють три основних типи контактів: когезійні, фазові й рідинні. Когезійні контакти виникають, якщо на поверхні зіткнення часток відсутні адсорбційні шари молекул повітря або інших речовин. Вплив навантажень на частки при транспортуванні свіжого, добре висушеного карбаміду, коли адсорбція газів і пари на його поверхні мінімальна, приводить до збільшення кількості точок когезійного контакту й до ущільнення продукту. Ефективний спосіб боротьби з когезійним ущільненням – охолодження гранульованого продукту: при зниженні його температури збільшується адсорбція повітря на поверхні, що утрудняє або усуває когезійний контакт [1, 2].

На міцність гранул також впливають погодні умови. В роботі [3] для оцінки впливу погодних умов на якість карбаміду проведено набір та обробка статистичних даних щодо якості карбаміду в літній (липень) і зимовий (грудень) час. За результатами вищезгаданого дослідження в літній час відбувається зниження міцності гранул і збільшення їх вологості. Також встановлено, що на міцність гранул істотно впливає температура. При більш низьких температурах охолодження гранул відбувається збільшення їх міцності [4].

Для збільшення міцності гранул сечовини, а також збільшення частки гранул діаметром 2–4 мм змінюють умови охолодження крапель в процесі прилювання плаву за рахунок збільшення висоти грануляційної вежі [5, 6]. Однак, дані методи не забезпечують достатніх показників гранулометричного складу та міцності гранул для споживачів.

Для поліпшення якості карбаміду використовують також різні добавки-модифікатори [7, 8]. На сьогоднішній день на більшості підприємств для підвищення міцності гранул в плав дозується синтетична смола з групи амінопластів, продукт поліконденсації карбаміду з формальдегідом – карбамід-формальдегідні смола (КФС), яка сприяє утворенню ізометричних форм кристалів карбаміду та знижує швидкість росту граней з третім пінакоїдом [9]. КФС вводиться в плав карбаміду на стадії випарювання перед грануляцією [10]. У зв'язку з токсичністю формальдегіду, ринок збуту такого продукту обмежений.

Також існує метод поверхневої обробки готового продукту шляхом обприскування чи опудрення антизлежувачами різного складу [11]. Проте композити антизлежувачів, що представлені на ринку, не забезпечують в повній

мірі виконання вимог до продукту за відсутності КФС, тому пошук нових композитів є актуальним напрямком дослідження.

Таким чином, *об'єктом дослідження* обрано процес покращення якості гранул карбаміду шляхом поверхневої обробки. *Предметом дослідження* є фізико-хімічні властивості гранульованого карбаміду після поверхневої обробки. *Мета роботи* полягає в покращенні якості гранул карбаміду шляхом поверхневої обробки за рахунок використання нових композитів антизлежувачів, збільшивши термін зберігання без зміни фізико-хімічних властивостей та забезпечивши умови екологічності.

2. Методика проведення досліджень

Створено новий композит антизлежувача, а саме: гідролізований розчин білкової сировини з сімейства фібрилярних білків з концентрацією білкової сировини 10 % масових частинок (м. ч.). У представлених дослідженнях використані зразки карбаміду з вмістом КФС (концентрація формальдегіду=0,06 % м. ч.) та без КФС, що відповідав вимогам ДСТУ 7312:2013. Сечовина (Карбамід). Технічні умови. Доза антизлежувача склала 1 кг/т продукту з вмістом формальдегіду 0,06 % і 1,5 кг/т карбаміду без вмісту формальдегіду. Нанесення антизлежувача відбувалося за допомогою лабораторної форсунки. Метод визначення дози антизлежувача – ваговий.

В процесі проведення лабораторних випробувань основними показниками ефективності прийняті показники злежуваності, вологопоглинання, статичної міцності гранул до і після вологопоглинання. Зразки для дослідження оброблені новим композитом. Зразки порівняння аналізують на вміст вологи за допомогою інфрачервоного вологоміру; статичну міцність гранул визначають за допомогою приладу – вимірювача міцності гранул ППГ-1М (виробник: «УНІХІМ с ОЗ», м. Єкатеринбург, Росія). Для визначення вологопоглинання у статичних умовах використано кліматичну камеру з підтримкою відносної вологості повітря 70 %. Час перебування оброблених зразків проби та зразків порівняння в умовах підвищеної вологості за температури 17 °С – 5 діб. Злежуваність визначали за висотою злиплого стовпчика проби по відношенню до всієї проби у %. Також визначалися показники злежуваності в умовах навколишнього середовища після 5 діб перебування за температури 17 °С; тиску 1 атм; відносній вологості повітря 40 %.

3. Результати досліджень та обговорення

Усереднені результати лабораторних випробувань якості карбаміду, одержуваного методом прилювання без псевдозрідженого шару (з КФС і без КФС) при обробці новим композитом антизлежувача представлено в табл. 1.

Таблиця 1

Усереднені результати якості карбаміду після обробки новим композитом

М. ч. формальдегіду, %	М. ч. антизлежувача, кг/т	М. ч. H ₂ O, %	Грануло-метричний склад				Статична міцність гранул		М. ч. H ₂ O		Злежуваність після вологопоглинання	
			фракцій розміром				вологопоглинання	вологопоглинання	40 % вологості	70 % вологості		
			до	після	до	після						
			<1 мм	1–2 мм	2–3 мм	3–4 мм	вологопоглинання	вологопоглинання	вологопоглинання	вологопоглинання		
%				кгс/гранулу		%		%				
0,00	0,0	0,11	1,0	0,7	94,2	4,1	1,10	0,88	0,11	0,15	3	50
0,00	1,5	0,13	1,0	0,9	93,8	4,3	1,02	0,72	0,13	0,12	5	30
0,06	0,0	0,10	0,8	1,0	94,5	3,7	1,00	0,91	0,10	0,14	2	0
0,06	1	0,11	0,6	1,0	95,4	3,0	1,03	0,77	0,11	0,12	2	0

Негативним моментом є зменшення статичної міцності гранул, що спричинено внесенням додаткової вологи в гранулу за розчинника композита, що продукує перегрупування кристалічної решітки. Згідно молекулярно-кінетичного підходу, до визначення рівноважної форми багатогранника (метод Странського та Каішева) випаровування вологи відбувається у місцях, де зв'язок атома найбільш слабкий, тобто утворюються місця перегину (зламу), звані також положенням напівкристалу. В процесі поверхневої обробки місця зламу перегруповуються. За рахунок змочення кристала волога адсорбується, розриваючи ланцюг періодичного зв'язку (Periodic Bond Chain).

Позитивним виявився показник вологопоглинання та сипучості. Частка злежування при обробці зразків зменшилася у всіх випадках.

Після вологопоглинання вміст вологи у обробленому зразку карбаміду без КФС був на 16 % менше ніж вміст вологи зразка порівняння проби карбаміду без вмісту формальдегіду та на 14 % менше ніж вміст вологи у зразку порівняння з вмістом формальдегіду 0,06 %, що підтверджує ефективність кондиціонуючої дії. Композит антизлежувача на основі фібрилярних білків перешкоджає утворенню між частинками контактів кристалізаційного типу (утворенню агломератів).

4. Висновки

Розроблений композит антизлежувача проявляє гідрофобілізуючу дію, що призводить до зниження показника вологопоглинання. Доведена ефективність кондиціонуючої дії запропонованого антизлежувача, що полягає в досягненні фіксації на поверхні гранул добрива гідрофобного покриття природного походження і, як наслідок, зменшення злежуваності добрив. Запропонований

композит антизлежувача потребує доопрацювання, так як після нанесення знижується статична міцність гранул. Тому робота над вдосконаленням складу композиту буде продовжена.

Речовина природного походження, що входить до складу антизлежувача є екологічно безпечною, тому оброблений карбамід можна використовувати в фармакології, косметології та в тваринництві, що значно розширює ринок його збуту.

Література

1. Civalleri, B., Doll, K., Zicovich-Wilson, C. M. (2007). Ab Initio Investigation of Structure and Cohesive Energy of Crystalline Urea. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111 (1), 26–33. doi: <http://doi.org/10.1021/jp065757c>
2. Deng, X., Xu, R., Yang, C., Li, J., Wang, Y., Wu, P. et. al. (2019). Analysis of Wetting Behavior and Solidification Process of Molten Urea on a Superhydrophobic Surface and Its Application in Large Granular Urea Production. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7 (17), 14906–14914. doi: <http://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b03078>
3. Tikhonov, V. A., Kulikov, M. A. (2016). Aanaliz pokazatelei kachestva karbamida, proizvedennogo v letnee i zimnee vremia. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 19 (21), 66–68.
4. Serii, P. V. (2012). *Fiziko-khimicheskie zakonomernosti protsesa kristalizatsii karbamida iz vodnykh rastvorov*. Perm, 20.
5. Serii, P. V., Boiko, I. S., Ostrovskii, C. B., Lanovetskii, C. B. (2011). Issledovaniia skorosti rosta kristalla karbamida. *Molodezhnaia nauka v razvitii regionov*, 291–295.
6. Soldatov, A. V. (2000). *Razrabotka tekhnologii vysokokachestvennogo granulirovannogo karbamida i karbasulfata ammoniia*. Nizhnii Novgorod: Nizhegorodskii gos. tekhn. un-t., 17.
7. Romanov, N. Iu. (2007). *Razrabotka sposobov snizheniia slezhivaemosti granulirovannogo karbamida i obogaschennogo karnallita*. Perm: Permskii gos. tekhn. un-t., 20.
8. Shorin, S. V., Ksandrov, N. V., Pastukhova, G. V., Soldatov, A. V. (2012). Obtaining granulated complex fertilizers on base of carbamide and ammophos in high-speed drum granulator. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 55 (11), 82–85.
9. Boomadevi, S., Dhanasekaran, R., Ramasamy, P. (2002). Investigations on Nucleation and Growth Kinetics of Urea Crystals from Methanol. *Crystal Research and Technology*, 37 (2-3), 159–168. doi: [http://doi.org/10.1002/1521-4079\(200202\)37:2/3<159::aid-crat159>3.0.co;2-y](http://doi.org/10.1002/1521-4079(200202)37:2/3<159::aid-crat159>3.0.co;2-y)
10. Sergeev, Iu. A., Kuznetsov, N. M., Chirkov, A. V. (2015). *Karbamid. Svoistva, proizvodstvo, primenenie*. Nizhnii Novgorod: Kvarts, 543.
11. Kilina, N. A., Demchuk, I. M., Stoliarenko, H. S., Fomina, N. M. (2020). Doslidzhennia protsesu pidvyshchennia yakosti hranulovanoho karbamidu shliakhom poverkhnevoi obrobky. *VIII Mizhnarodna konferentsiia studentiv, aspirantiv ta molodykh vchenykh z khimii ta khimichnoi tekhnolohii*. Kyiv: KPI im. I. Sikorskoho, 25.